

Apparate.

K. v. Körösy, *Mikrocalorimeter zur Bestimmung der Wärmeproduktion von Bakterien*. Das Calorimeter ist auf die Verwertung der Verdampfungswärme des Äthers gegründet. An ihm wird direkt die entwickelte Anzahl von Calorien, und nicht die Geschwindigkeit der Wärmeentw. abgelesen. Das Instrument erlaubt bei verschiedener, und während des Versuchs sich nur schwach ändernder Temp. zu arbeiten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 383—400. 29/7. [17/6.] Budapest. Physiol. Inst. d. Univ.)
FÖRSTER.

H. Becker, *Das Fluoroskop nach Prof. Schardt*. (Vortrag auf der 26. Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Luzern am 29—31. Mai 1913.) Es besteht aus einer Röhre aus weißem, nicht fluoreszierendem Glase, einseitig mit einem schwarzen Stopfen verschlossen, und einer schwarzen Blechhülle, die mit einem 2—3 mm breiten Längsschlitz versehen ist. Zur Beobachtung hält man die gefüllte Röhre so, daß direktes Sonnenlicht diametral zum Querschnitt des Zylinders einfällt. Danach sind Spuren von *Fluorescein* (1 : 1 Milliarde) durch die grüne Färbung des Lichtkegels nachweisbar. Verschärft wird die Beobachtung (Verdünnung 1 : 20 Milliarden) durch Vornahme der Beobachtung im Dunkelzimmer, in das das Sonnenlicht durch einen schmalen Spalt eintritt, und wobei das Auge abgeblendet wird. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 257—58. August. Glarus.)
RÜHLE.

W. Paar und A. Kraisy, *Über ein neues Refraktometer zur Bestimmung der scheinbaren Trockensubstanz in Zuckersäften*. Zu der bereits erfolgten Besprechung dieses App. (HERZFELD, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. 1024; C. 1912. II. 1160) ist aus vorliegender Beschreibung noch nachzutragen, daß der Meßbereich des neuen Refraktometers nur vom Brechungsexponenten des reinen W. bei 20° (1,3330) bis zu dem einer 85%ig. Rohrzuckerlsg. von 20° (1,5009) geht; bei einem gegenüber dem ABBÉschen Refraktometer um mehr als die Hälfte verringerten Meßbereich ist dadurch die Genauigkeit der Ablesung verdoppelt worden. Die Skala gibt an Stelle der Brechungsindexe unmittelbar den Trockensubstanzgehalt in % an. Durch eine neuerliche Verbesserung des Instrumentes ist man außerdem von der Färbung des Saftes völlig unabhängig geworden, so daß jetzt mit diesem Refraktometer selbst die dunkelsten Säfte ohne weiteres der refraktometrischen Best. unterworfen werden können. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1913. 760—67. September. Inst. f. Zuckerind.)
RÜHLE.

Frederick J. Bates und Richard F. Jackson, *Apparatur zur Darstellung von reinem Zucker*. Die bisher einzig brauchbare Darstellungsweise von Rohrzucker, die auf der Fällung mit A. aus wss. Lsg. beruht, ist mit Stoffverlusten und der Möglichkeit der Verunreinigung mit reduzierenden Zuckerarten verbunden. Es war vorauszusehen, daß durch Umkrystallisieren aus wss. Lsg. bei niederer Temp. Rohrzucker in guter Ausbeute gewonnen werden kann. Vff. haben einen hierauf

beruhenden App. konstruiert; er besteht aus einer Vorrichtung zum Eindampfen der Zuckerlsg. im luftverd. Raume, einem Krystallisiergefäß und einer Zentrifuge. Der App. wird eingehend an Hand von Abbildungen nach Einrichtung und Handhabung beschrieben. Es wird gewöhnlich von einer 40—50%ig. Zuckerlsg. ausgegangen; die Leistungsfähigkeit des App. ist derart bemessen, daß diese Lsg. bei einer Temp. unter 32° schnell auf die gewünschte Stärke von etwa 80% gebracht werden kann. Die Krystallisation beginnt bei diesen reinen Zuckerlsgg. im allgemeinen nicht eher, als bis sie mit einigen Zuckerkrystallen geimpft worden sind. Zur Erzielung möglichst kleiner Krystalle wird das Krystallisiergefäß ständig in Bewegung gehalten. Das Ausschleudern der Krystalle geschieht mittels der besonders zu diesem Zwecke konstruierten Zentrifuge. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1913. 755—60. September.) RÜHLE.

P. Rohland, *Gärbottiche aus Eisenbeton*. Der Zement des Eisenbetons besteht nach den Unterss. des Vf. aus CaCO_3 und koagulierten Kolloidstoffen. Er wird durch Säuren, saure Salze, CO_2 -haltiges W., S- und Mg-Verbb. angegriffen. Die Verwendung von Eisenbeton zu Gärgefäßen ist nur bei einem geeigneten Schutzanstrich möglich. Geeignete App. liefert die Firma BORSARI et Co., Zürich-Zollikon. (Wechschr. f. Brauerei 30. 400—2. 12/7.) SCHÖNFELD.

Allgemeine und physikalische Chemie.

R. Kremann, *Beiträge zur Kenntnis periodischer Erscheinungen in der Chemie*. Der Vf. berichtet teils über neue derartige Phänomene, teils ergänzt er die schon bekannten u. studiert den Temperatureinfluß unter den gleichen äußeren Bedingungen. Alle Erscheinungen dieser Gruppe sind zweifellos darauf zurückzuführen, daß bei der periodischen Abscheidung und Lsg. von Stoffen an der betreffenden Elektrode ein periodisch wechselnder Übergangswiderstand sich ausbildet oder das Elektrodenpotential als solches einen periodisch wechselnden Wert aufweist. Hand in Hand gehen damit periodische Schwankungen der Stromstärke, bezw. der Badspannung.

Bei der *schwingenden Schwefelelektrode* (vgl. KÜSTER, Ztschr. f. anorg. Ch. 46. 113; C. 1905. II. 950; Elektrolyse von $\frac{1}{2}$ -n. Na_2S -Lsg. mit 1,5 Amp.; Registrierung der Stromstärke mittels Hitzdrahtinstrumentes, vgl. KREMANN, SCHOUZ, Monatshefte f. Chemie 33. 1291; C. 1913. I. 684) folgen mit steigender Temp. die Schwingungen immer rascher aufeinander, indem die Amplitude gleichzeitig kleiner wird, u. hören bei 55° auf; mit sinkender Temp. treten die Schwingungen wieder auf, folgen in immer größeren Intervallen aufeinander, bis ein Einschlafen erfolgt. — Die *schwingende Wasserstoffelektrode* (vgl. COEHN, Ztschr. f. Elektrochem. 7. 693). Beim Vers., aus einer alkal. Tartrat-Zirkonsulfathaltigen Lsg. an Hg-Kathoden ein zirkonhaltiges Amalgam zu erhalten (die Abscheidung des Zirkons gelang so nicht, es wurde lediglich Alkali amalgam gebildet) wurden periodische Stromschwankungen beobachtet, ebenso, wenn die Lsg. weder Zirkonsulfat, noch auch Weinsäure enthält; durch den Zusatz von Weinsäure und besonders noch von Zirkonsulfat wird aber die Schwingungsdauer verlängert. Sowohl der Abfall als auch der Anstieg der Stromstärke erfolgen nicht allmählich, sondern ruckweise. Diese mit periodisch eintretender Entw. von H verbundene Erscheinung wird als „*schwingende Wasserstoffelektrode*“ bezeichnet.

Periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse einer Ferri-Nickelsulfatlösung (gemeinsam mit C. Th. Suchy). Durch Elektrolyse einer 0,45 Mol Ferrisulfat und 0,6 Mol NiSO_4 im 1 enthaltenden Lsg. unter Anwendung einer Kohlenanode und einer graphitierten Eisenkathode gelang es, bei einer Stromstärke von 0,3 Ampère

eine rund 50%ige Eisen-Nickel-Legierung mit einer Stromausbeute von 12—15% abzuschneiden. Stets etwa 3 Stdn. nach Beginn der Elektrolyse traten periodische Stromschwankungen ein, indem periodisch die Stromstärke auf Null herabging u. wieder auf 0,3 Ampère sich einstellte. Das Potential an der Kathode änderte sich synchron mit der Stromstärke. Die periodischen Erscheinungen sind an die gleichzeitige Anwesenheit von Ferrisulfat und Nickelsulfat in der Lsg. gebunden. Zweifellos ist die abgeschiedene Legierung als solche oder in Kombination mit der graphitierten Eisenelektrode die Ursache der Erscheinung. Sie ist möglicherweise durch die abwechselnde Lsg. u. Niederschlagung der Nickel-Eisen-Legierung, vielleicht infolge der Ausbildung einer Art Lokalelement an der Kathode zu erklären. (Monatshefte f. Chemie 34. 995—1006. 22/7. [24/4.*])

BLOCH.

Robert Kremann, *Die periodisch verlaufenden chemischen Reaktionen und ihre Analogie mit biologischen Vorgängen*. Es wird über derartige in der Chemie und Elektrochemie beobachteten, nicht allzu häufig vorkommenden Erscheinungen ein kurzer Überblick gegeben (vgl. auch vorstehendes Referat) und deren Analogie mit den häufig auftretenden, periodisch verlaufenden pulsierenden Vorgängen im Organismus gezeigt. (Die Naturwissenschaften 1. 762—66. 8/8. 784—86. 15/8. Graz.)

BLOCH.

Percy N. Evans, *Die Molekulargewichtsberechnung nach Viktor Meyer*. Vf. stellt für die Korrektur des Barometerstandes folgende Korrektur auf: $B - \frac{100 - H}{100} \omega$. B = abgelesener Barometerstand, H = Hygrometeranzeige in % u. ω die Tension von Wasserdampf bei der Zimmertemp., bei welcher gearbeitet wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 958—59. August. Lafayette, Ind.)

STEINHORST.

G. F. Davidson, *Experimente über das Fließen viscoser Flüssigkeiten durch Öffnungen*. Vf. untersuchte das Ausströmen einer in einer vertikalen Röhre befindlichen Ölsäule durch ein im Boden der Röhre angebrachtes rundes Loch. Die Resultate der Unters. haben vorwiegend physikalisches Interesse. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 89. 91—99. 19/8. [26/6.*] Sidney.)

BUGGE.

P. G. Nutting, *Über die Absorption des Lichtes in heterogenen Medien*. Vf. gibt eine mathematische Lösung der Aufgabe, die „photographische Dichte“ als Funktion der Masse u. Zahl der Silberkörner der Platte auszudrücken. Die Arbeit entzieht sich einer auszugswisen Wiedergabe. (Philos. Magazine [6] 26. 423—26. September. [Februar.] Rochester. N. Y.)

BUGGE.

W. Friedrich, P. Knipping und M. Laue, *Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen*. (Vgl. Ztschr. f. Krystallogr. 52. 58; C. 1913. I. 1387.) Nachzutragen ist: Bei den Vorverss. wurde mit einem Kupfervitriolkrystall gearbeitet, weil bei den Atomen des Cu eine besonders hohe Fluoreszenzfähigkeit zu erwarten war. Die Interferenzerscheinung verschwand, wie die Theorie fordert, als der große Krystall durch ein Aggregat von kleinen ersetzt wurde. Beim Steinsalz wurde gefunden, daß die Intensität der durch die Röntgenstrahlen auf der photographischen Platte erzeugten Flecke von der Dicke der durchstrahlten Schicht abhängt. Da Kohlenstoff keine Fluoreszenz-Röntgenstrahlung zeigt, wurde erwartet, daß beim Diamant die Interferenz ausbleiben würde. Sie trat aber doch ein, was Vf. vermutungsweise mit dem kleinen Atomvolumen und dem anomalen Verhalten der spezifischen Wärme in Verb. bringen. Die Härte der die Flecken erzeugenden Fluoreszenz-Röntgenstrahlen wurde durch photographische Schwärzungsmessung mit einem HARTMANNschen Mikrophotometer bestimmt. Sie war ungefähr dieselbe bei der

Zinkblende wie beim Diamant. (Ann. der Physik [4] 41. 971—88. 5/8. [15/3.] München. Theor.-Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

M. Laue, *Eine quantitative Prüfung der Theorie für die Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Interferenzerscheinungen sind theoretisch gegenüber den gewöhnlichen Gittern durch ihre dem Raumgitter entsprechende dreifache Periodizität kompliziert. Die Schwingung des einzelnen Atoms, die zur Fluoreszenzstrahlung führt, wird als sinusförmig angesehen. Aus der Wellenlänge der Röntgenstrahlung und der Ordnung des Gitterspektrums lassen sich die Orte der Interferenzpunkte dann berechnen. Der Vergleich mit den beobachteten Punkten führt zur Existenz von Röntgenstrahlen der folgenden Wellenlängen: $\lambda = 3,24 \cdot 10^{-9}$ cm, sowie 4,86, 5,66, 7,70, 8,90, 1,214, $1,540 \cdot 10^{-9}$ cm. Das ist in der Tat die bei Wellennatur der Röntgenstrahlen zu erwartende Größenordnung. (Ann. der Physik [4] 41. 989—1002. 5/8. [15/3.]) BYK.

M. Laue und F. Tank, *Die Gestalt der Interferenzpunkte bei den Röntgenstrahlinterferenzen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Flecke der Interferenzpunkte erscheinen genau genommen als längliche Striche. Dies hängt mit der Krümmung der einfallenden Wellen zusammen. Die Erscheinung verschwindet, wenn die Entfernung Antikathode-Krystall auf 150 cm gewachsen ist. Dies führt für das in den Krystallen wirksame Raumgitter zu einer linearen Ausdehnung von $6 \cdot 10^{-4}$ cm. Auf größere Entfernungen ist das Raumgitter wegen der Wärmebewegung nicht starr. (Ann. der Physik [4] 41. 1003—11. 5/8. [25/3.] Zürich. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

J. Stark, *Beobachtungen über die Emission ruhender Serienlinien durch Kanalstrahlen.* Vf. kommt bei der Zusammenfassung aller einschlägigen Beobachtungen zu folgender Anschauung: Die ruhende Intensität von Serienlinien in Kanalstrahlen wird unmittelbar durch den Stoß von Kanalstrahlteilchen auf ruhende Atome bei deren peripherer Durchquerung unter gleichzeitiger Ionisation zur Emission gebracht. Bei zunehmender Geschwindigkeit der erregenden Strahlen wird die Intensität der höherwertigen Linien eines Elementes im Verhältnis zur Intensität seiner einwertigen Linien gesteigert. Heliumkanalstrahlen bevorzugen bei der Anregung der Emission ruhender Serienlinien die niedrigwertigen Linien. Die Kanalstrahlen schwerer Elemente übertragen auf He-Atome, die auf ihrem Wege liegen, keine Bewegungsgrößen. (Ann. der Physik [4] 42. 163—80. 26/8. [26/5.] Aachen. Physik. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

J. Stark, *Über Reflexion von Kanalstrahlen. Notiz zu einer Mitteilung des Hrn. E. Wagner.* WAGNER (S. 334) hatte behauptet, daß die von STARK und STEUBING (Ann. der Physik [4] 28. 995; C. 1909. I. 1532) beobachtete Reflexion von Wasserstoffkanalstrahlen keine wirkliche Reflexion an Glas sei. Der Vf. zeigt, daß diese Kritik unberechtigt ist, und teilt einige weitere diesbezügliche Beobachtungen mit. (Ann. der Physik [4] 42. 231—37. 26/8. [10/6.] Aachen. Physik. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

T. S. Taylor, *Die Reichweite und Ionisation des α -Teilchens in einfachen Gasen.* Vf. ermittelte die Reichweite der α -Teilchen von Radium C u. Polonium in Wasserstoff, Helium, Sauerstoff und Luft mit Hilfe der Szintillationsmethode. Die Resultate sind aus der Tabelle auf S. 1269 zu ersehen.

Ferner wurde nach der Szintillationsmethode festgestellt, in welcher Weise die Zahl der α -Teilchen aus RaC gegen das Ende der Reichweite hin in Luft, Sauerstoff, Wasserstoff und Helium abnimmt. Es zeigte sich, daß in den leichten Gasen

(He und H) das α -Strahlenbündel am Ende der Reichweite länger gleichförmig bleibt als in Luft und Sauerstoff. Endlich wurde die BRAGGSche Ionisationskurve in He ermittelt und mit den Luft- und H-Kurven verglichen, die erhalten wurden,

	Reichweite bei:			
	760 mm und 0°		760 mm und 15°	
	Polonium	Radium C	Polonium	Radium C
Luft	3,57 cm	6,57 cm	3,77 cm	6,93 cm
Sauerstoff	3,25 "	5,94 "	3,43 "	6,26 "
Wasserstoff	15,95 "	29,36 "	16,83 "	30,93 "
Helium	16,70 "	30,84 "	17,62 "	32,54 "

wenn die Reichweite der Teilchen die gleiche war wie die in He. Die Ionisationskurve entspricht der allgemeinen Formel $J = \frac{c}{(r-x)^{1/2}}$; hierin ist J die Ionisation, c eine Konstante, die von der zur Erzeugung eines Ions nötigen Energie abhängt, r die durchschnittliche Reichweite, und x der Abstand von der Strahlenquelle. Das Verhältnis der Gesamtionisation in He zu der in Luft oder Wasserstoff beträgt 1,05. (Philos. Magazine [6] 26. 402—10. September. [10/5.] Manchester. Univ. Phys. Lab.) BUGGE.

W. M. Hicks, *Eine kritische Untersuchung der Spektralserien. 3. Der Atomgewichtsfaktor und seine Bedeutung für die Konstitution der Spektren.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 413; C. 1912. II. 178.) Die Schwingungszahlen der Linien eines Spektrums, die irgend eine der bekannten Serien bilden, können berechnet werden mittels des Ausdrucks $n = N/D_1^2 - N/D_m^2$; darin ist $N = 109675$ und $D_m = m +$ ein Bruch, der im allgemeinen eine Funktion der ganzen Zahl m ist. Die Duplett- oder Tripletttrennungen von S - und D -Serien ergeben sich bekanntlich, indem man die Größe Δ (bei Triplets Δ_1, Δ_2) von D_1 in Abzug bringt. Vf. untersucht in der vorliegenden Arbeit die Beziehungen, die zwischen Δ und dem *At.-Gew.* bestehen, und die Rolle, welche diese Größe bei der allgemeinen Zus. der Spektren spielt. Für den Aufbau des Spektrums eines jeden Elements kommt eine besondere Bedeutung einer Größe zu, die dem Quadrat des *At.-Gew.* des betreffenden Elements proportional ist. Ist w das *At.-Gew.* dividiert durch 100, so ist diese Größe $\delta_1 = (90,4725 \pm 0,013)w^2$; das häufig vorkommende Multiplum $4\delta_1$ wird mit δ bezeichnet. Vf. nennt die Größe δ_1 , entsprechend ihrer universellen Wichtigkeit, das *On* („ $\omega\nu$ “). Es zeigt sich nun, daß die Δ , welche die Duplett- und Tripletttrennungen geben, alle Multipla dieser *Onen* sind. Ebenso sind die entsprechenden Größen, welche in den D -Serien zu Satellitentrennungen führen, Multipla des *Ons*; auch die Satelliten in den F -Serien hängen in gleicher Weise vom *On* ab. Weitere Einzelheiten über die Konstitution der D - und F -Serie müssen im Original nachgelesen werden. Vf. weist darauf hin, daß eine genauere Kenntnis der spektralen Beziehungen und eine exaktere Ermittlung von δ eine genauere *Best.* der *At.-Gew.* ermöglichen würden als die zurzeit üblichen Wägemethoden. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 89. 125—27. 19/8. [26.6.*]) BUGGE.

B. Hodgson und P. A. Mainstone, *Wärmeeffekte an der Kathode in Vakuumröhren.* Die Vf. haben die von HODGSON begonnene Unters. (vgl. Philos. Magazine [6] 25. 453; C. 1913. I. 1908) mit verbesserter Apparatur fortgesetzt, indem sie als Elektrodenmetalle Kupfer, Blei, Nickel und Silber, als Gase Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Luft verwendeten. Es ergab sich, daß bei normaler Entladung die

der Kathode mitgeteilte Wärmeenergie proportional dem Strom ist. Wird der Kathodenfall abnorm, so nimmt mit wachsendem Strom die der Kathode übermittelte Wärmemenge schneller zu als der Strom. Es sei M die Wärmekapazität der Kathode, θ die „Gleichgewichtstemp.“ der Kathode (der Strom wurde konstant gehalten, bis die Kathode die Temp. annahm, bei welcher der Wärmeverlust durch Strahlung etc. äquivalent der von den auftreffenden positiven Teilchen gelieferten Wärme war), iV die pro Sekunde der Kathode übermittelte Energie, wenn der Strom ganz von positiven Ionen $n \cdot e = i$ geliefert wird; dann können aus den experimentellen Daten die Größen $\alpha = M \frac{d\theta}{dt}$ und $\beta = iV$ berechnet werden.

Das Verhältnis $\alpha : \beta$ ist annähernd gleich 1. Hieraus folgt, daß an der Kathodenoberfläche nur wenige Korpuskeln am Stromtransport beteiligt sind. (Philos. Magazine [6] 26. 411—22. September. Bristol. Univ. Phys. Lab.) BUGGE.

Anorganische Chemie.

H. R. Kruyt, *Die Umwandlung $S_{rh} \rightleftharpoons S_{mon}$* . Antwort an NERNST (vergl. S. 653). (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 498—500. 26/8. [4/7.] VAN'T HOFF-Lab. Utrecht.) BLOCH.

E. E. Fournier d'Albe, *Über die Leistungsfähigkeit des Selens als Lichtdetektor*. Geringe Lichtmengen und geringe Änderungen der Lichtintensität lassen sich mit Hilfe des Selens auf zweifache Weise entdecken: entweder durch die Änderung der Leitfähigkeit oder durch die Erzeugung einer EMK. in einer Zelle, in der Se die eine Elektrode bildet. Vf. definiert die „Leistungsfähigkeit“ des Selens in Hinsicht auf die Entdeckung geringer Lichtmengen als das Verhältnis von meßbarem Effekt zu empfangener Lichtmenge; hierbei wird das Licht besser in Lumen als in Luxeinheiten ausgedrückt. Die „VOLTASche Leistungsfähigkeit“ einer Selenzelle ist definiert durch die EMK. (in Volt), die pro Lumen erzeugt wird, wenn die Beleuchtung 1 Lux ist. Unter der „galvanometrischen Leistungsfähigkeit“ versteht man die Zunahme der Leitfähigkeit, die in einer Selenbrücke unter dem Einfluß der Lichtstromeinheit hervorgerufen wird; es empfiehlt sich hierbei, die Leitfähigkeit in Megohm⁻¹ u. den Lichtstrom in Lumen auszudrücken. Vf. beschreibt eingehend App. und Methode der Messung kleiner Lichtmengen mittels Selen und berechnet die theoretische Grenze der Leistungsfähigkeit von Selenzellen. Diejenige Lichtwrkg., die mit den heutigen Apparaten noch entdeckt werden kann, liegt weit unterhalb der Lichtempfindlichkeit des menschlichen Auges. Theoretisch u. experimentell läßt sich zeigen, daß auch Änderungen der Lichtintensität mittels einer Selenanordnung weit besser wahrgenommen werden können als durch das Auge. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 89. 75—90. 19/8. [19/6.*] Birmingham.) BUGGE.

Paul H. Prausnitz, *Über die Erzeugung von Natriumhypochlorit mit gekühlter Anode*. In Fortsetzung einer früheren Unt. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 1025; C. 1913. I. 504) hat der Vf. festgestellt, daß man die Ausbeute und Konzentration an bleichendem Chlor bei der Elektrolyse von NaCl-Lsgg. steigern kann, wenn man eine gekühlte Anode, und zwar eine von W. durchflossene Platinkanüle verwendet. Dies gilt besonders in konz. NaCl-Lsgg. bei hoher Stromdichte; eine Steigerung der Elektrolyttemp. erwies sich als ziemlich einflußlos auf die Ausbeute, wenn die Anodentemp. konstant bleibt. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 676—80. 1/9. [19/7.] Dresden. Anorgan.-Chem. Lab. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Franz Russ und Ernst Pokorny, *Über die Darstellung und den Schmelzpunkt von Stickstoffpentoxyd.* (Vgl. EBRICH und RUSS, Monatshefte f. Chemie 32. 917; C. 1912. I. 476; RUSS, Österr. Chem. Ztg. [2] 15. 316; C. 1913. I. 216; RUSS und EBERWEIN, Ztschr. f. physik. Ch. 82. 217; C. 1913. I. 1393.) Um der Eigenschaft des N_2O_5 , sehr leicht in N_2O_4 und O zu zerfallen, Rechnung zu tragen, haben Vf. die Methode von BERTHELOT und WEBER zur Darst. von N_2O_5 dahin geändert, daß sie die Dest. im Ozonstrom über P_2O_5 ausführen; durch das Ozon wird die Zers. des N_2O_5 in nitrose Gase aufgehoben und durch das gleichzeitige Überleiten über P_2O_5 eine vollkommene Dehydratisierung des neben dem N_2O_5 überdestillierenden HNO_3 erzielt. N_2O_5 läßt sich bei -80° praktisch vollkommen kondensieren. Der Sublimationsdruck des reinen N_2O_5 erreicht eine Atmosphäre, bevor Schmelzen eintritt. Die bisherigen Angaben über den F., resp. Kp. des N_2O_5 kommen nicht dem reinen N_2O_5 zu, sondern undefinierten Gemischen mit N_2O_4 oder HNO_3 . (Monatshefte f. Chemie 34. 1051–60. 22/7. [24/4.*] Wien. Staatsgewerbeschule chem.-techn. Richtung.)
GROSCHUFF.

Franz Russ und Ernst Pokorny, *Über die Sublimationsdruckkurve des Stickstoffpentoxyds.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. beschreibt zunächst eine statische Methode, welche die Sublimationsdrucke von N_2O_5 zwischen 0° und $+17,5^\circ$ zu messen gestattet und die durch Dissoziation des N_2O_5 bedingten Fehlerquellen vermeidet, indem Vf. von der Eigenschaft des N_2O_5 , den Zerfall des Ozons zu beschleunigen, Gebrauch machten. Zwischen -80° und $+10,5^\circ$ wurde die Durchströmungsmethode verwendet. Die nach dieser Methode gemessenen Sublimationsdrucke lassen sich durch die NERNSTSCHE Dampfdruckformel:

$$\log P_{\text{mm}} = -3161,2/T + 1,75 \log T - 0,00606 T + 10,679$$

darstellen. Der hohe Wert der chemischen Konstanten weist auf eine Polymerisation des N_2O_5 -Mol. im festen Zustand hin. Die mittlere spezifische Wärme des N_2O_5 zwischen -80° und $+5^\circ$ ergab sich zu ca. 0,24. (Monatshefte f. Chemie 34. 1027–49. 22/7. [24/4.*] Wien. Staatsgewerbeschule chem.-techn. Richtung.)
GROSCHUFF.

W. E. Curtis, *Ein neues, dem Helium angehörendes Bandenspektrum.* Vf. fand, daß die beim Erhitzen von Cleveit entweichenden Gase nach der Reinigung mittels Pottasche u. P_2O_5 bei der elektrischen Entladung in der Vakuumröhre ein bisher noch nicht beschriebenes Bandenspektrum geben, das höchstwahrscheinlich dem Helium angehört. Von anderen Gasen außer He enthielt die Entladungsröhre nur noch Wasserstoff, dessen völlige Entfernung noch nicht gelang. Am intensivsten trat das Spektrum auf, wenn der Druck in der Röhre gerade so hoch war, daß sich noch kein CROOKESScher dunkler Raum um die Kathode bildete. Einführung einer geringen Kapazität in den Stromkreis erhöht die Intensität der Banden. Wellenlängen und Photographien des Spektrums müssen im Original eingesehen werden; die charakteristischen, mit dem Auge zu erkennenden Banden haben ihre Köpfe bei λ 6400, 5732, 4649 u. 4626 (vgl. auch GOLDSTEIN, S. 1025). (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 89. 146–49. 19/8. [26/6.*] South Kensington. Imp. Coll. of Science and Technology.)
BUGGE.

C. Doelter, *Einige synthetische Versuche an Silicaten.* (Mit optischen Unterss. von H. Michel.) (Vgl. DOELTER u. SIRK, Monatshefte f. Chemie 32. 643; C. 1911. II. 1203.) *Berylliumsilicate*: Phenakit (Prismen) wurde beim Zusammenschmelzen von Berylliumnitrat und SiO_2 (unter Zusatz von etwas Ammoniumfluorid, um den F. zu erniedrigen) erhalten. — *Euklas* (langsäulig, tafelig, doppelbrechend) wurde anscheinend beim Zusammenschmelzen eines der Formel des Euklas entsprechenden

Gemenges aus Berylliumcarbonat, Tonerde und SiO_2 mit NaF als Flußmittel erhalten. — *Leukophan* (rhombische Kryställchen) wurde beim Zusammenschmelzen von BeCO_3 , CaCO_3 , SiO_2 und Natriumbifluorat erhalten.

Über die *Polymorphie des Magnesiummetasilicats*. Aus Verss. mit *Bronzit von Kraubath* (Sinterungstemp. ca. 1370°), mit *reinem Magnesiumsilicat* (mit und ohne Zusatz von Flußmitteln; Sinterungstemp. ca. 1440°) u. mit *künstlichem Bronzit* der Zus. $10\text{MgSiO}_3 \cdot \text{FeSiO}_3$ ergab sich, daß ein Umwandlungspunkt ähnlich dem von Calciummetasilicat wenig wahrscheinlich ist. Bei allen Schmelzverss. bildete sich *Enstatit* und daneben stets *Klinoenstatit*. Eine Umwandlung des ersteren in den letzteren konnte auch bei längerem Erhitzen auf die Sinterungstemp. nicht erzielt werden.

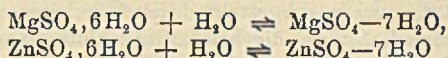
Weiter teilt Vf. Verss. zur Darst. von *Chromdiopsid* (nach Vf. wäre es richtiger, von *chromhaltigen Diopsiden* zu sprechen) mit. Ein Silicat $\text{MgCr}_2\text{SiO}_6$ aus dem Schmelzfluß herzustellen, gelang nicht; es zerfällt in $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ und SiO_2 . Die Löslichkeit von Cr_2O_3 in Diopsid ist nur gering (in Übereinstimmung mit dem natürlichen V.). (Monatshefte f. Chemie 34. 1095—1112. 22/7. [6/2.*]) GROSCHUFF.

A. Fowler, *Neue Linienserien im Funkenspektrum des Magnesiums*. (Vgl. folg. Ref.) Vf. stellte fest, daß der *Magnesiumbogen* im Vakuum 5 bisher nicht bekannte Linien emittiert, die in naher Beziehung zu den 3 bekannten Serien λ 4481, 3106 und 2659,5 stehen. Diese 8 Linien bilden zusammen zwei neue Linien (E_1 u. E_2). Die genaue Ermittlung der Wellenlängen (auch die Wellenlängen der 3 schon bekannten Linien wurden genauer bestimmt) ergab folgende Werte: E_1 -Serie: λ 4481,35; 2661,00; 2329,68; 2202,75; E_2 -Serie: λ 3104,91; 2449,68; 2253,94; 2166,35. Für beide Serien wurde aus den ersten drei Linien die HICKSSCHE Formel berechnet. Es läßt sich eine weitgehende Analogie dieser Serien mit den drei Hauptserien des Wasserstoffs erkennen, sowohl in bezug auf die Verteilung, als auch hinsichtlich der Entstehung der Linien. Außer den erwähnten neuen Linien wurden noch 4 andere Mg-Funkenlinien registriert, die nicht der Serie angehören; ihre Wellenlängen sind 4384,86; 4390,80; 4428,20 und 4434,20. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 89. 133—37. 19/8. [26/6.*] South Kensington. Imp. Coll. of Science and Technology.) BUGGE.

A. Fowler und W. H. Reynolds, *Neue Triplets und andere Serienlinien im Spektrum des Magnesiums*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. haben acht neue Triplets im Spektrum des *Magnesiumbogens* im Vakuum ausgemessen; sechs dieser Triplets gehören der „diffusen Serie“ (1. Unterserie), zwei der „scharfen Serie“ (2. Unterserie) an. Die genauen Wellenlängen dieser neuen, sowie einer Anzahl schon früher bekannter Linien finden sich im Original zusammengestellt. Ferner wurden vier neue Glieder der RYDBERGSCHEN Serie von Einzellinien photographiert; diese Serie läßt sich auch durch eine Formel mit 4 Konstanten nicht genau wiedergeben. Vier starke Linien im *Sonnenspektrum* (λ 4167,44; 4057,67; 3986,90; 3938,55), deren Ursprung bisher nicht bekannt war, konnten mit Mg-Linien der RYDBERGSCHEN Serie identifiziert werden. Eine bisher noch nicht registrierte Linie bei λ 4354,53 läßt sich mit den bekannten Linien λ 5711,31 und 4730,21 zu einer Serie vom Typus der „scharfen Serie“ (2. Unterserie) vereinigen. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 89. 137—45. 19/8. [26/6.*] South Kensington. Imp. Coll. of Science and Technology.) BUGGE.

Luigi Bolla und Luigi Accame, *Über die spezifische Wärme der hydratisierten Salze*. Man kann nach dem NERNSTSCHEM Wärmethorem die Differenz der Molekularwärmen für die letzten H_2O -Moleküle von Heptahydraten berechnen aus der Differenz der Hydratationswärmen, die der Aufnahme der letzten Molekel ent-

sprechen, der absol. Temp. und den Dissoziationsspannungen des Gleichgewichts Hexahydrat-Heptahydrat. Aus den Dissoziationsspannungen der Gleichgewichte:



wird zunächst qualitativ geschlossen, daß die spezifische Wärme der siebenten H_2O -Molekel von $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ größer ist als diejenige der siebenten Molekel von $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Die Molekularwärme der letzten Molekel des $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wird experimentell bestimmt, indem man diejenige einer Anzahl von Gemischen, die in ihrer Zus. zwischen Hexa- und Heptahydrat liegen, ermittelt. Vf. finden 12,91 g-cal. Direkte Bestst. der Molekularwärme des $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ergeben 79,66 g-cal. und unter Berücksichtigung des bekannten Wertes von 88,97 für das Heptahydrat als Molekularwärme der letzten Molekel hier 9,31 g-cal. Nach obigem kann man die Differenz der Molekularwärmen der letzten Molekeln und mit Hilfe des ermittelten Absolutwertes für ZnSO_4 die Molekularwärme der siebenten Molekel in $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zu 10,09 g-cal. berechnen. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Für die spezifische Wärme der drei letzten H_2O -Molekeln von $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, das reversibel in das Tetrahydrat übergeht, ergibt eine ähnliche Rechnung und Versuchsordnung als Resultat des Experiments 28,56 g-cal., als Resultat der Berechnung 27,16 g-cal. Die Molekularwärmen von $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind bei 9° 34,73 g-cal., bezw. 33,21 g-cal. Bei Best. der spezifischen Wärmen einer größeren Anzahl von H_2O -Molekeln erhält man nach KOPP-GARNIER im wesentlichen die gleiche Molekularwärme pro Molekel, so daß sich dann die bei der siebenten Molekel gefundenen Abweichungen vom Mittelwert ausgleichen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 109—16. 10/8. [25/7.] Genua. Univ.-Inst. f. allgemeine Chemie.) BYK.

Wilhelm Biltz, *Notizen über Berylliumverbindungen*. 1. *Berylliumsulfid*. (Vgl. MIELETTNER, STEINMETZ, S. 573.) Ein nicht ganz reines Beryllium wurde zur Rk. mit Schwefeldampf gebracht u. das Prod. durch Sublimation zu reinigen versucht. Bei 1300° im Hochvakuum entwich aber nur ein wenig Siliciumsulfid. Der Rückstand war eine weiße bis graue, bröckelige M., welche an den Rändern deutliche Schmelzspuren und Andeutung von Krystallisation zeigte. Dieses Präparat von *Berylliumsulfid* phosphorescierte einige Zeit mit blauer Farbe, schon bei Erregung mit Bogenlicht. In dieser Hinsicht schließt sich Beryllium also den eigentlichen Erdalkalimetallen nahe an. — 2. *Berylliumacetylacetonat und Scandiumacetylacetonat*. Berylliumacetylacetonat wurde aus Berylliumchlorid nach LIEBIGS Ann. 331. 336; C. 1904. I. 1593 hergestellt, aus A. krystallisiert u. durch Sublimation gereinigt. Scandiumacetylacetonat wurde aus wasserfreiem Ä. krystallisiert. Beide Acetylacetonate sind in CS_2 monomolekular u. unfähig, NH_3 zu addieren. Das Verhalten des Al und Be-Derivats ist demnach völlig gleich; das Sc gruppiert sich hiernach ebenfalls zum Al, nicht zu den seltenen Erden. — 3. *Kaliumberylliumfluorid*. Die Salze der Zus. M_2BeF_4 krystallisieren entsprechend LEBEAU aus, wenn man Alkali-carbonat in die Lsg. der berechneten Mengen BeO in HF einträgt. Aus einer Lsg. von der Zus. KBeF_3 krystallisiert indessen entgegen LEBEAU nicht dieses, sondern ebenfalls K_2BeF_4 . (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 438—40. 12/8. [23/6.] Chem. Lab. Bergakademie Clausthal i/Harz.) BLOCH.

Paul Joye, *Untersuchungen über die Reflexionsspektren von Neodymverbindungen*. Über den ersten Teil der Arbeit ist schon früher berichtet worden; vgl. JOYE, GARNIER, C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 510; C. 1912. I. 1179. — *Neodymsulfat*, $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ (dargestellt durch Einwirkung von H_2SO_4 auf Nd_2O_3 und Erhitzen bis zu völliger Entwässerung), hat ein schwer zu messendes verschwom-

menes Spektrum, das weniger gut definiert ist als das von BECQUEREL beschriebene Spektrum des wasserfreien Nd-Sulfats (vgl. Ann. Chim. et Phys. [6] 14. 170). — *Neodymsulfid*, Nd_2S_3 , wurde dargestellt durch Überleiten von H_2S über Nd_2O_3 bei Rotglut; olivengrüne Substanz, die bei Luftabschluß aufbewahrt werden muß, da Feuchtigkeit sie zersetzt. Das Reflexionsspektrum zeigt viele scharfe Linien. — Wasserfreies *Neodymchlorid*, NdCl_3 , rosa, sehr hygroskopisch; Darst. durch Zers. des Sulfids in der Hitze durch gasförmige HCl . Das Spektrum besteht aus scharfen Linien und verschwommenen Banden; die vom Vf. bestimmten Wellenlängen stimmen zum größten Teil mit den von anderen Beobachtern gefundenen Werten überein. — *Neodymcarbonat*, $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$, blaßrotes Salz (aus einer Lsg. von Neodymnitrat durch Alkalicarbonat ausgefällt), zeigt ein Spektrum von diffusen Banden, die infolge ihrer geringen Klarheit schwer zu messen sind. — *Neodymoxalat*, $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ (Darst. durch Fällung einer Lsg. von Neodymnitrat mit Oxalsäure), hat, wenn es aus saurer Lsg. ausgefällt wird und sehr rein ist, ein charakteristisches Linienspektrum, während aus neutraler Lsg. ausgefallte, weniger reine Präparate ein diffuseres Bandenspektrum aufweisen. — *Neodymnitrat*, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Darst. durch Eindampfen einer Lsg. von Neodymhydroxyd in HNO_3), hat ein ziemlich deutliches Spektrum, das aus Linien und Banden besteht. Das Spektrum des in seinem Krystallwasser geschmolzenen Nitrats ist ein Bandenspektrum, das den Eindruck eines Spektrums einer Lsg. macht und sich wesentlich vom Spektrum des trockenen Salzes unterscheidet: die Intensität der Banden ist vergrößert, neue Banden treten auf, andere Banden sind verschwunden etc. — Ein Vergleich der erhaltenen Resultate zeigt, daß für den Absorptionsmechanismus die Metallatome als solche nicht in Betracht kommen, sondern daß es sich um Absorptionszentren handeln muß, die bei jeder Nd-Verb. verschiedene Eigenschaften haben. In keinem der untersuchten Spektren findet sich eine einzige Linie oder Liniengruppierung, deren Lage unverändert in einem anderen Spektrum wiederkehrte. Allgemein läßt sich sagen, daß die Nd-Verbb. charakterisiert sind durch Gruppierungen zwischen λ 4200 und 4500, zwischen 5080 und 5480 und zwischen 5700 und 6000. Das Spektrum des Oxyds dehnt sich am weitesten nach Rot aus; nicht ganz so weit erstreckt sich nach Rot das Spektrum des Sulfids, Chlorids und Bromids. Noch weniger weit reichen in das Rot hinein die Spektren der Hydrate, des Carbonats, Oxalats, Sulfats und Nitrats. Aus dem Vergleich der verschiedenen Hydratspektren folgt, daß Wasserverlust das Spektrum nach Rot zu verschiebt. Die Ggw. saurer Radikale in der Verb. bewirkt eine Verschiebung des Spektrums nach Violett. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 36. 41—58. 15/7. 113—38. 15/8.)

BUGGE.

B. Reinitzer, *Über die Löslichkeit des Natriumdichromats in Alkohol*. Im Gegensatz zu dem unl. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sind *Natrium- und Ammoniumdichromat* zll. in A. Nach 10 Min. langem Schütteln von überschüssigem $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ mit absol. A. bei $19,4^\circ$ enthält die filtrierte Lsg. ca. 5,135 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ in 100 ccm, D. 0,8373; schon nach wenigen Minuten erfolgt Zers. unter Abscheidung eines braunen Nd., während die Fl. nach einiger Zeit Aldehydgeruch annimmt. — Die alkoh. Lsgg. von Natrium- oder Ammoniumdichromat dürften als Oxydationsmittel für organische Verbb. verwendbar sein; auch eine *Trennung von Kalium und Natrium* in Form der Dichromate durch A. scheint möglich zu sein. — Magnesiumdichromat ist anscheinend ebenfalls etwas l. in A. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 456. 15/8. [29/7.] Graz. Inst. f. anorg.-chem. Technologie d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

Arvid Hedvall, *Studien über Rinmansgrün*. (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2095; C. 1912. II. 808.) Es wurde Kobaltcarbonat oder -oxalat oder das Oxydgemisch, welches bei Erhitzung dieser Salze entsteht, mit Zinkoxyd vermischt;

darauf wurde die M. entweder mit oder ohne Flußmittel (KCl) in zwei Versuchsreihen (bei 1100, bezw. 1300—1400°) in Platintiegeln geglüht. Die Resultate werden folgendermaßen zusammengefaßt: Die verschiedenen Schmelzen geben ein Rinmansgrün von sehr wechselnder Zus. Daraus erhellt, daß diese Substanz keine chemische Verb. sein kann, sondern als eine *feste Lsg.* zwischen ihren beiden Komponenten: *Kobaltoxyd*, CoO , und *Zinkoxyd*, ZnO , aufzufassen ist. Diese beiden Stoffe bilden miteinander eine Reihe von Mischkrystallen, und zwar eine isodimorphe, weil ZnO hexagonal krystallisiert, CoO aber wenigstens im allgemeinen regulär. Einmal ist aber auch eine vermutlich hexagonale (parallele Auslöschung) Ausbildungsform von CoO dargestellt worden. Rinmansgrün krystallisiert hexagonal. Ob es auch eine reguläre Form gibt (bei großen Mengen von CoO) konnte nicht festgestellt werden; jedenfalls noch nicht in den Schmelzen mit 1 CoO und 1 ZnO . Ein so CoO -reiches Rinmansgrün läßt sich aber nicht herstellen. Allerdings kennt man nach WEBER ein regulär krystallisierendes Zinkoxyd. — Die B. von Rinmansgrün geht schon bei Rotglut, viel schneller bei höherer Temp. vor sich. Es ist aber nicht notwendig, daß die M. dabei fl. wird, denn die Massen, welche nicht Flußmittel enthalten, geben ein Rinmansgrün von demselben Aussehen wie die übrigen; nur ist die Umsetzung zwischen CoO und ZnO nicht vollständig (Beispiel von Diffusion in festen Körpern, und zwar einer sehr schnellen?). — Die Analysenmethoden von BURGSTALLER (Lotos 3. 57; C. 1912. II. 1523) sind in mancher Hinsicht nicht einwandfrei, z. B. was die Löslichkeit von CoO in Ammoniumcarbonatlg. anbetrifft. Zur Best. der Dichten hat der Vf. ein geeignetes *Pyknometer* konstruiert. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 5. Nr. 6. 27 SS. Upsala Kem. Lab.) BLOCH.

H. P. Walmsley, *Die Verteilung des aktiven Aktiniumniederschlags in elektrischen Feldern.* Vf. zeigt experimentell, daß die Verteilung des aktiven Aktiniumniederschlags zwischen den Elektroden im elektrischen Felde unabhängig von der Konzentration der Emanation ist. *Aktinium A* erwirbt seine positive Ladung bei dem Prozeß seiner Entstehung; dasselbe gilt wahrscheinlich auch für *Aktinium B*. Bezüglich ihrer elektrischen Eigenschaften verhalten sich Aktinium A und B genau wie die von ihren Strahlungen erzeugten positiven Ionen; sie vereinigen sich wieder in derselben Weise, und die von der Anode im elektrischen Felde angenommene Aktivität ist nur auf Niederschlagsatome zurückzuführen, die sich wieder vereinigt haben. Unter geeigneten Bedingungen setzt sich die Wiedervereinigung so lange fort, bis der ganze aktive Nd. elektrisch neutral ist. Das früher beobachtete anomale Verhalten ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß Emanation verwendet wurde, die Teilchen von aktivem Beschlag, sowie staubhaltige Gase enthält. (Philos. Magazine [6] 26. 381—401. Sept. [1/5.] Manchester. Univ. Phys. Lab.) BUGGE.

J. Stark, *Zur Diskussion der Seriensysteme des Quecksilbers.* Kurze Abwehr der Entgegnung PASCHENS (Ann. der Physik [4] 40. 606; C. 1913. I. 1578). (Ann. der Physik [4] 42. 238—40. 26/8. [6/6.] und 488. 23/9. [5/9.] Aachen. Physik. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Luigi Rolla, *Über die Sichtbarkeitsgrenze der Niederschläge.* Vf. bestimmt neuerdings nach der elektrometrischen Methode die Löslichkeit von $AgCl$ ($1,2 \cdot 10^{-5}$ -n.), $AgBr$ ($5,0 \cdot 10^{-7}$ -n.), AgJ ($1,0 \cdot 10^{-8}$ -n.). Mit einem Ultramikroskop wird die Konzentration von $AgNO_3$ bestimmt, bei der gerade noch ein beobachtbarer Nd. mit $NaCl$ oder KCl , bezw. den Bromiden oder Jodiden von Na oder K zustande kommt. Bei $AgCl$ beginnt die Sichtbarkeit zwischen $0,9 \cdot 10^{-5}$ -n. und $1,5 \cdot 10^{-5}$ -n., zwischen welche Zahlen die elektrometrisch bestimmte Löslichkeit fällt. Bei $AgBr$ sind die Grenzzahlen für die Sichtbarkeit $4 \cdot 10^{-7}$ -n. und $5 \cdot 10^{-7}$ -n., bei AgJ $0,8 \cdot$

10^{-8} -n. und $1 \cdot 10^{-8}$. In beiden Fällen ist wieder Übereinstimmung mit der Löslichkeit vorhanden. Nimmt man die hier gefundene Übereinstimmung als allgemeine Regel an, so kann man optisch die Löslichkeit von $HgCl_2$, bei dem die elektrochemischen Methoden widersprechende Resultate ergeben haben, zu $4,5 \cdot 10^{-6}$ -n. angeben. Für $HgBr_2$ ist die entsprechende Zahl $3 \cdot 10^{-7}$ -n. Bei Kalomel kann man den Wert dadurch kontrollieren, daß man die Affinität der Rk. einmal aus der EMK., das andere Mal aus der Löslichkeit berechnet. Man erhält im ersteren Falle 1,465 Volt, im zweiten 1,454, bezw. 1,42 Volt je nach dem Werte der verwendeten chemischen Konstante. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 104—8. 10/8. [25/7.] Genua. Univ.-Lab. f. allgemeine Chemie.) BYK.

J. J. Andrejew, *Verzögerungserscheinungen beim Lösen von Gold und Silber in wässrigen Cyanidlösungen.* Die Auflösungsgeschwindigkeit von Gold in wss., lufthaltigen KCN-Lsgg. wird im allgemeinen bei kleiner Rührgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit der Diffusion bedingt, ähnlich wie bei anderen Auflösungsvorgängen. Vf. hat jedoch einige Fälle beobachtet, bei denen die der Auflösung vorangehende chemische Rk. so langsam verläuft, daß die Diffusion nicht in Betracht kommt. Dies gilt in konz. KCN-Lsgg. bei Ggw. gewisser Oxydationsmittel, wie Ozon oder Hydroperoxyd, in verd. KCN-Lsgg. schon bei Ggw. von Luftsauerstoff. Mit wachsender Konzentration des Oxydationsmittels wächst die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst und fällt nach Überschreitung eines Maximums; gleichzeitig läuft die Goldplatte offenbar infolge Oxydation nach und nach hellzielrot an. Dieses Anlaufen beginnt an einer Stelle und breitet sich langsam aus. Bringt man die oxydierte Goldplatte in eine Lsg., die kein H_2O_2 oder O_3 enthält, so verschwindet die Schicht allmählich, und die Auflösungsgeschwindigkeit wächst wieder. Ähnliche Verss. mit Silber zeigten ein ständiges Anwachsen der Auflösungsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration des Oxydationsmittels, nur bei einem einzigen Vers. wurde die B. eines braungelben Überzuges und eine Verlangsamung der Auflösung beobachtet. H_2O_2 wird durch Silber zersetzt, und zwar bei größerer Konzentration sehr rasch. Hierbei wird eine matte Ag-Platte spiegelglänzend. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 667—72. 1/9. [9/7.] Physik.-Chem. Lab. des Polytechnikums St. Petersburg.) SACKUR.

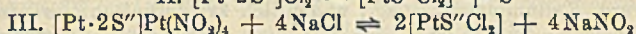
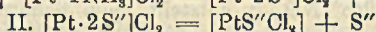
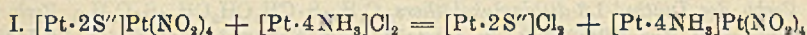
D. Reichinstein, *Der Zusammenhang zwischen elektrolytischen und rein chemischen Vorgängen.* Vf. zeigt ausführlich, daß die von ANDREJEW beobachteten Erscheinungen (vgl. vorst. Referat) in engstem Zusammenhang stehen mit den Erscheinungen bei der Auflösung von Metallen durch Gleich- und Wechselstrom, speziell mit den Erscheinungen der *Passivität*. Ebenso wie diese lassen sie sich am besten durch die vom Vf. kürzlich entwickelte Theorie der Metall-Sauerstoff-Legierungen erklären (vgl. S. 739). (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 672—76. 1/9. [16/7.] Zürich.) SACKUR.

A. E. Freeman, *Die Absorption von aktivem Wasserstoff durch Platin.* Vf. kommt zu dem Schluß, daß bei Verwendung eines HALE-PIRANI-Manometers (Trans. Am. Electrochem. Soc. 21. 243) u. einer Wolframlampe in der brennenden Lampe Wasserstoff aus vorhandenen minimalen Mengen Wasserdampf entwickelt wird; der gebildete H_2 wird von dem Platin des Manometers absorbiert, wodurch dessen Widerstand vergrößert wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 927—31. Aug. [5/5.] Schenectady, N. Y. Research Lab. General Electric Co.) STEINHORST.

L. Tschugajew und W. Chlopin, *Über Verbindungen des Platonitrits mit organischen Dithioäthern.* Nach früheren Unterss. (vgl. TSCHUGAJEW mit SUBBOTIN

und FRAENKEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1200; C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 33; C. 1910. I. 2008; 1912. I. 643) hängt der Beständigkeitsgrad der dimeren Körper von der Formel $[Pt \cdot 2S'']PtX_4$ (worin S'' das Mol. des Dithioäthers; mit S' sei das Mol. eines Monosulfids bezeichnet) in erster Linie von der Natur des Säureradikals X ab, und zwar nimmt diese Beständigkeit in der Reihe der Halogenverb. von Cl zu J merklich ab. Es werden nun die *Abkömmlinge des Platonitrits (Dinitroplatins, $Pt(NO_2)_2$)* untersucht.

Zur Darst. der Dithioäther wurde in eine erkaltete Na-Äthylatlag. die erforderliche Menge Mercaptan durch ein auf den Boden reichendes Trichterrohr einlaufen gelassen und etwas weniger als die theoretisch erforderliche Menge des Dibromids, bezw. Dichlorids portionenweise zugesetzt. — Verb. des Diäthyl-1,2-dithioglykoläthers, $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5$; freier Dithioäther gibt mit Kaliumplatonitrit in wss. Lsg. die Verb. $Pt(NO_2)_2S''$; Prismen (aus h. W.); F. 170—170,5°; 100 g Lsg. in Methylalkohol enthalten bei 25° 0,0081 g Substanz; aus der Lsg. in h. W. scheidet sich bei Zusatz des I. Chlorids von REISET nach dem Erkalten die Verb. $[Pt \cdot 4NH_3]Pt(NO_2)_4$ (gelbe Nadeln) aus, welche dem grünen Salze von MAGNUS entspricht. Die Rk. verläuft also nach I. und II. Die Verb. vom F. 170° ist als



Analogon zum grünen Salz von MAGNUS aufzufassen, als Platonitrit der komplexen Base $[Pt \cdot 2S''](OH)_2$. Die Umwandlung des Platonitrits $[Pt \cdot 2S'']Pt(NO_2)_4$ in die entsprechende monomere Form gelingt nicht auf übliche Weise (Erhitzen für sich oder Aufkochen mit W.), und die dimere Verb. zeichnet sich in diesem Falle durch einen hohen Beständigkeitsgrad aus. — Das Platonitrit vom F. 170° kann auch erhalten werden durch Einw. von $NaNO_2$ auf die dimere Verb. $[Pt \cdot 2S'']PtCl_4$ u. aus Kaliumplatonitrit und dem Chlorid $[Pt \cdot 2S'']Cl_2$, dessen Lsg. durch Erwärmen der monomeren Modifikation $[Pt \cdot S''Cl_2]$ mit W. und überschüssigem Dithioäther hergestellt werden kann. — Das dimere Nitrit wird durch konz. HCl (unter HNO_3 -Entw.) anscheinend in eine gelbe Cl -Verb. des vierwertigen Pt übergeführt; beim andauernden Kochen mit konz. $NaCl$ -Lsg. werden sämtliche Nitrogruppen im Anion $Pt(NO_2)_4$ verdrängt, wobei Umlagerung eintritt, was schließlich zur B. der monomeren Verb. $[PtS''Cl_2]$ führt. Die Rk. III. scheint demnach umkehrbar zu sein; der Gleichgewichtszustand hängt von der Ionenkonzentration ab. Die Substitution von NO_2 durch Cl erfolgt schwerer als der entgegengesetzte Prozeß. — Läßt man auf das monomere Chlorid $[PtS''Cl_2]$ lösliche Nitrite (z. B. $NaNO_2$) in geringem Überschuß bei Siedetemp. einwirken, so bildet sich das *monomere Nitrit* $[PtS'' \cdot (NO_2)_2]$; entsteht auch aus dem dimeren Nitrit beim Kochen mit überschüssigem Dithioäther oder über das monomere Chlorid (vgl. oben); Nadeln (aus W. + $NaNO_2$); F. 161—161,5°; 100 g Lsg. in Methylalkohol von 25° enthalten 0,395 g Substanz; reagiert nicht mit dem I. Chlorid von REISET; geht beim Schütteln mit viel W. und überschüssigem Dithioäther in Lsg. u. bildet nach dem Filtrieren auf Zusatz von $K_2Pt(NO_2)_4$ sofort die dimere Verb. $[Pt \cdot 2S'']Pt(NO_2)_4$; dieser Übergang vollzieht sich auch beim Kochen mit einem großen Überschuß von KNO_3 oder $NaNO_2$, wobei ein Teil des Dithioäthers frei wird.

Verb. des Dimethyl-1,2-dithioglykoläthers, $CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_3$. Dimere Verb. $[Pt \cdot 2S'']Pt(NO_2)_4$; dargestellt wie die Verb. der Äthylreihe; fast farblose Krystalle (aus h. W.); schm. unter Zers. bei 214,5—215°; 100 g Lsg. in Methylalkohol enthalten bei 25° 0,012 g Substanz; geht beim andauernden Schütteln mit überschüssigem Dithioäther und nachträglichem Eindampfen der Lsg. — vielleicht unter Zwischenbildung einer Komplexverb. höherer Ordnung, $[Pt \cdot 2S''](NO_2)_2$ — in die *monomere*

Verb. [$PtS''(NO_3)_2$] über; zur Darst. desselben läßt man auf monomeres [$PtS''Cl_2$] überschüssiges $NaNO_2$ bei Siedetemp. einwirken; Nadelchen; F. 210,5—211° unter Zers.; 100 g Lsg. in Methylalkohol enthalten bei 25° 0,078 g Substanz.

Verbb. des Dipropyl-1,2-dithioglykoläthers, $C_3H_7 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_3H_7$. *Dimere Verb.* [$Pt \cdot 2S''Pt(NO_3)_4$]; fast farbloser, undeutlich krystallinischer Nd.; F. 184,5 bis 185° ohne merkliche Zers.; swl. in W. und A.; 100 g methylkoh. Lsg. von 25° enthalten 0,042 g Substanz. — *Monomere Verb.* [$PtS''(NO_3)_2$], Nadelchen (aus h. W. + $NaNO_2$); F. 179—179,5°; 100 g methylkoh. Lsg. von 25° enthalten 0,660 g.

Verbb. des Di-n-butyl-1,2-dithioglykoläthers, $C_4H_9 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_4H_9$. Letzterer wurde dargestellt aus Äthylendimercaptan und n-Butyljodid; der unreine Dithioäther wurde über die komplexe Nickelrhodanidverb. (blaue Krystalle aus Methylalkohol) gereinigt und durch Wasserdampfdest. in Freiheit gesetzt. — Die Chlorverb. wurde in einer bräunlichrot gefärbten dimeren, u. einer heller gefärbten monomeren Modifikation erhalten. — *Dimeres Nitrit*, [$Pt \cdot 2S''Pt(NO_3)_4$]; undeutlich krystallinischer, unl. Nd., F. 181—181,5° unter Zers.; zeigt mit dem I. Chlorid von REISET keine deutliche Rk. Das schwierig entstehende *monomere Nitrit*, [$PtS''(NO_3)_2$], bildet Krystalle (aus Methylalkohol) vom F. 172—172,5°; l. in h. W.

Verbb. des Diäthyl-1,3-dithioglykoläthers, $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2CH_2CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5$; *Verb. von der empirischen Zus.* [$PtS''(NO_3)_2$]; entsteht beim Schütteln des freien 1,3-Dithioäthers mit verd. Kaliumplatonitritlsg.; undeutlich krystallinisch; swl. in W. u. A.; F. 229—229,5° unter Zers.; setzt sich mit dem I. Chlorid von REISET nicht um; 100 g methylalkoh. Lsg. enthalten bei 25° 0,024 g; lagert mit überschüssigem Dithioäther kein Disulfid an. — *Verbb. des Diäthyl-2-oxy-1,3-dithioglykoläthers*, $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5$. Der Oxy-1,3-dithioäther verhält sich analog dem 1,3-Dithioäther; die entstehende *Verb. von der empirischen Zus.* [$PtS''(NO_3)_2$] hat F. 182 bis 182,5° (unter Zers.) und ist swl. in h. W.; 100 g methylalkoh. Lsg. enthalten bei 25° 0,026 g Substanz.

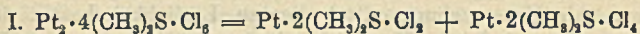
Verbb. des Methylsulfids, $(CH_3)_2S$. Es bildet sich ein farbloser Nd. von der BLOMSTRANDSchen *Verb.* $Pt \cdot 2S''(NO_3)_2$; ll. in Chlf. und h. W., l. in A., unl. in Ä.; die Leichtlöslichkeit und das Nichteintreten einer Rk. mit dem I. Chlorid von REISET sprechen für die monomere Formel und für die Abwesenheit des komplexen Radikals $Pt(NO_3)_4$. Verss. zur Darst. der dimeren Form führten nicht zum Ziele. — Auch beim Äthylsulfid bildet sich mit Platonitriten nur eine einzige monomere Modifikation.

Aus den Verss. geht also hervor, daß sich die B. der dimeren Glieder in der Reihe der Komplexverbb. der Dithioäther von der Formel $R-S-(CH_2)_n-S-R$ mit $Pt(NO_3)_2$ mit derselben Leichtigkeit wie bei den entsprechenden Halogenverbb. vollzieht. Stets tritt die dimere Modifikation als erstes Prod. bei der Einw. der Dithioäther auf l. Doppelsalze des zweiwertigen Platins — Chloroplatinite, Bromoplatinite und Platonitrite — auf. Ein bedeutender Unterschied liegt indessen darin, daß bei den Halogenverbb. die dimere „γ“-Modifikation verhältnismäßig weniger stabil ist, bei den Nitritverbb. dagegen stabiler. Im Einklang damit ist der Übergang von der dimeren Form zu der monomeren, welcher bei den Halogenverbb. leicht bewirkt werden kann, bei den Nitritverbb. im allgemeinen schwer durchführbar. Die der Formel [$PtS''(NO_3)_2$] entsprechende monomere Form wird am besten durch Einw. von l. Salpetrigsäuresalzen auf die Chlorverb. [$PtS''Cl_2$] erhalten. *Verbb.*, welche sich von den 1,3-Dithioäthern ableiten, konnten nur in je einer isomeren Form hergestellt werden, welche allem Anscheine nach als eine dimere aufzufassen ist. Einen auffallenden Unterschied weisen in dieser Hinsicht die *Verbb. der Monosulfide* auf, für welche die dimere Form überhaupt noch nicht erhalten werden konnte. Als einziges Prod. bei der Einw. der Thioäther von der Formel R_2S auf $K_2Pt(NO_3)_4$ tritt immer die monomere Form auf.

Die isomeren Modifikationen unterscheiden sich in mancher Hinsicht sehr scharf voneinander. Der Schmelzpunkt der dimeren Verbb. liegt immer höher als der ihnen entsprechenden monomeren; mit der Zunahme des Mol.-Gew. des Dithioäthers um $(\text{CH}_3)_2$ (beim Übergang von Dimethyl- zu Diäthyläther usw.) steigen die FF. in den Reihen der beiden Isomeren abwechselnd an und sinken wieder, analog wie in den homologen Reihen gewisser organischer Verbb. Die graphische Darst. der Schmelzpunktskurve zeigt eine auf- und absteigende Linie. — Die Löslichkeit, z. B. in Methylalkohol, ist charakteristisch u. gestattet, die beiden isomeren Formen voneinander zu unterscheiden. — In chemischer Hinsicht zeigen die dimeren Verbb. (mit einigen Ausnahmen) die Eigenschaft, mit den Salzen der I. Base von REISET unter B. des Salzes von LANG $[\text{Pt}\cdot 4\text{NH}_3]\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ (Analogon zu dem grünen Salze von MAGNUS) zu reagieren. Eine weitere charakteristische (aber anscheinend ebenfalls nicht allgemein gültige) Rk. der dimeren Körper ist ihre Bildungsweise aus den entsprechenden dimeren Chloriden bei Einw. von I. Nitriten; dabei wird Cl durch NO_2 ersetzt, und von dem Ion PtCl_4 gelangt man glatt zum Platonitrition $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$. (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 401—19. 12/8. [16/6.] Chem. Lab. Univ. St. Petersburg.)

БЛОХ.

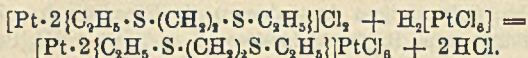
L. Tschugajew und J. Benewolensky, *Über Komplexverbindungen organischer Sulfide mit vierwertigem Platin*. Bei komplexen Platinverbb. organischer Sulfide (*Thioäther*) konnten bisher nur bei den Derivaten des zwertigen Pt charakteristische Isomerieerscheinungen festgestellt werden, nicht dagegen bei Verbb. der Reihe $\text{PtCl}_4\cdot 2\text{R}_2\text{S}$. Nach früheren Verss. (vgl. TSCHUGAJEW, SUBBOTIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1200; C. 1910. I. 2008) ließ sich vermuten, daß die *Einw. gewisser Sulfide auf die Chloroplatinsäure und deren Salze* zur B. je einer neuen isomeren oder vielmehr dimeren Form von der mutmaßlichen Konstitution $[\text{Pt}\cdot 4\text{R}_2\text{SCl}_2]\text{PtCl}_6$ führte. Diese Vermutung hat sich insofern bestätigt, als man hierbei in der Tat zu Verbb. mit je zwei komplexen Ionen gelangt. Doch entsprechen weder deren Konstitution, noch deren Zus. der obigen schematischen Formel. — *Methylsulfid* (2 Mol.) liefert beim Schütteln mit 5%ig. wss. Chloroplatinsäurelg. (1 Mol.) einen blaßrötlichen, undeutlich krystallinischen, unl. Nd. von der empirischen Formel $\text{Pt}\cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdot \text{Cl}_3$, welcher unl. und beständig gegenüber Reagenzien, besonders gegenüber SS. ist; beim Erwärmen auf 110—115° wird die Substanz zunächst rot, worauf plötzlich ein Farbumschlag nach gelb stattfindet; man erhält ein Gemisch zweier Verbb.; die in Chlf. schwerer l. ist die Verb. $\text{Pt}\cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdot \text{Cl}_4$, die in Chlf. leichter l. die Verb. $\text{Pt}\cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdot \text{Cl}_2$ des zweiwertigen Pt. Beide Verbb. sind von BLOMSTRAND und ENEBUSKE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 38. 365; C. 89. I. 69) beschrieben. Obige unter Farbumumschlag verlaufende Rk. dürfte also nach



Gleichung I. verlaufen sein, wonach die Ausgangsverb. ein Dimeres der Formel $\text{Pt}\cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdot \text{Cl}_6$ sein würde. Die Konstitution der letzteren ergibt sich aus der in der Siedehitze erfolgenden Umsetzung mit dem Chlorid der I. REISETschen Base. Es bildet sich hierbei in ähnlicher Weise wie bei der Rk. mit der Verb. $[\text{Pt}\cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}]\text{PtCl}_4$ grünes MAGNUSsches Salz, daneben Methylsulfid, die Verb. $\text{Pt}\cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdot \text{Cl}_3$ und das GROSSSEsche Chlorid $[\text{Pt}\cdot 4\text{NH}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$. Danach erteilen die Vf. der Verb. die *Koordinationsformel* $[\text{Pt}\cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}]\text{PtCl}_6$ mit zwei komplexen Ionen; im Kation ist das Platin zwei-, im Anion vierwertig {weniger wahrscheinlich ist die Formel $[\text{Pt}\cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdot \text{Cl}_2]\text{PtCl}_4$. Die Zers. der Verb. wird vom Standpunkt der Koordinationstheorie so gedeutet, daß die zwei Cl-Atome des Anions, welche mit den zwei Methylsulfidmolekülen des Kations koordinativ gleichwertig sind, ihren

Platz wechseln und zugleich der Zusammenhang des ganzen Mol. derart gelockert wird, daß zwei neue Moleküle entstehen.

In ähnlicher Weise wie Dimethylsulfid bildet *Diäthyläthylendisulfid*, $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5$, mit Chloroplatinsäure bei Ggw. von überschüssiger HCl eine Verb. $[Pt \cdot 2(C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5)]PtCl_6$, mkr., unl. Krystalle; rötlich mit einem Stich ins Orange; zers. sich allmählich beim Erwärmen; liefert mit dem Chlorid der I. REISETSchen Base das grüne MAGNUSsche Salz und die Verb. $Pt(C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5)Cl_2$; die rote Verb. entsteht auch synthetisch gemäß nachfolgender Gleichung:



(Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 420—25. 12/8. [16/6.] Chem. Lab. Univ. St. Petersburg.)
BLOCH.

Organische Chemie.

Massol und Faucon, *Über die Gegenwart von Absorptionsbändern im ultravioletten Spektrum einiger anormaler Alkohole der Fettreihe*. (Forts. von Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 931; C. 1912. II. 2044.) Die Unters. einiger Derivate der l. c. studierten anormalen Alkohole ergab folgendes. Die betreffenden KW-stoffe, *Isopentan* (*Methyl-2-butan*) und *n. Pentan*, sind sehr durchlässig und zeigen kein Absorptionsband. *Isobutyraldehyd* (*Methyl-2-propanal*) zeigt ein breites Absorptionsband bei $\lambda = 2600—2900$, *Isovaleraldehyd* (*Methyl-2-butanal-4*) ein solches bei $\lambda = 2620—3140$. *Isobuttersäure* und *Isovaleriansäure* zeigen ein schmales, wenig intensives Band bei $\lambda = 2650$. *Isobutyl-* und *Isoamylchlorid*, *-bromid* und *-jodid* zeigen keine Absorptionsbänder. *Isobuttersäureisobutylester* zeigt das Absorptionsband bei $\lambda = 2650$ weit weniger ausgeprägt u. deutlich, als der korrespondierende Alkohol. — Die beiden breiten Absorptionsbänder der 3 l. c. erwähnten anormalen, aliphatischen Alkohole sind also diesen eigentümlich und finden sich weder in den zugrunde liegenden KW-stoffen, noch in den anderen Alkoholen oder den korrespondierenden Halogenderivaten wieder. Die Aldehyde zeigen ein einziges, breites Band, welches nahezu in der Mitte zwischen den beiden Bändern der Alkohole liegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 386—88. [18/8.*]) DÜSTERBEHN.

F. Ageno und Elena Valla, *Über die Verbindungen zwischen Borsäure und Mannit*. Die Unters. wurde zwecks Best. des Mol.-Verhältnisses, in welchem sich die Körper miteinander kombinieren, der Gleichgewichtskonstante zwischen dem Komplex und seinen Komponenten, sowie endlich der Stärke der komplexen Säure unternommen. Als Untersuchungsmittel dienten Löslichkeitsbest. der Borsäure in Mannitlsg. u. umgekehrt im Vergleich mit den Löslichkeiten der Komponenten in reinem W. Die gel. Borsäure wurde bestimmt durch Titration mit Barytwasser (Phenolphthalein); zur Bestimmung des Mannits diente die Verbrennung zu CO_2 auf nassem Wege nach MESSINGER (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2910); die Stärke der *Mannitborsäure* wurde gemessen durch Leitfähigkeitsbestimmungen; die Konzentration der Wasserstoffionen ergab sich aus der katalytischen Beschleunigung der Zers. von Diazoessigester (vgl. dazu BREDIG, Ztschr. f. Elektrochem. 11. 525; C. 1905. II. 805).

Aus den Ergebnissen dieser Unters. werden abgeleitet: Gleichgewichtskonstante zwischen Mannit und Borsäure $k = 1,67$ (als Mittel zwischen zwei auf verschiedenen Wegen erlangten, mit genügender Annäherung übereinstimmenden Werten). Aus den Werten für die Dissoziationskonstante des Komplexes ($= 1/\text{Stabi-}$

litätskonstante) für zwei verschiedene Temp. $k_{25} = 0,598$ und $k_{30} = 0,460$ wird nach der Formel: $\log \text{nat} \frac{k_2}{k_1} = \frac{Q \cdot (T_1 - T_2)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}$ ($T_1 = 298$; $T_2 = 303$) die Bildungswärme des Komplexes zu 9389 cal. berechnet.

Das Ergebnis der Arbeit läßt sich in folgendem zusammenfassen: Borsäure und Mannit treten im Mol.-Verhältnis 1:1 miteinander in Rk.; die elektrolytische Dissoziationskonstante ist, wenigstens in gewissem Umfange, der Konzentration des Mannits proportional, und zwar ist sie etwa von derselben Größenordnung wie diejenige der Essigsäure und ihrer Homologen (Borsäure allein ist eine sehr schwache S. ähnlich wie H_2S und HCN); die B. des Komplexes ist von Wärmeentwicklung begleitet, das Bildungsgleichgewicht verschiebt sich mit erhöhter Temp. zugunsten der Komponenten; die Drehung der wss. Lsgg. von Natriummetaborat + Mannit ist proportional der Konzentration des Mannits, jedoch gibt eine darauf basierende, von den Vf. versuchte Best. des Mannits Fehlergrenzen bis zu 10%. — Über die experimentellen Ergebnisse der Versuchsreihen vgl. die Tabellen des Originals; daselbst s. auch die im Referat nicht wiederzugebenden mathematischen Ableitungen. (Gazz. chim. ital. 43. II. 163—74. 20/8. Pisa. Allg. Chem. Inst. d. Univ.)

CZENSNY.

Harold Hibbert und G. Prescott Fuller, *Das Gefrieren von Nitroglycerin. Die Umwandlungswärme der Nitroglycerinisomeren.* Aus den Unterss. der Vf. ergibt sich die Umwandlungswärme eines Grammes fl. Nitroglycerins in die labile, feste isomere Form zu 5,2 Cal., die eines Grammes labilen, festen Nitroglycerins in die isomere, stabile, feste Form zu 28,0 Cal. Die Umwandlungswärme eines Grammes fl. Nitroglycerins in die stabile, feste Form beträgt daher 33,2 Cal. Die Umwandlungswärme beträgt für das Molekül in den drei Fällen 1180,4, 6356,0 u. 7536,4 Cal. Die erhaltenen Werte ergeben beim Vergleich mit der Bildungswärme des Nitroglycerins (98900 Cal.) und der Verbrennungswärme (432101 Cal. bei konstantem Volumen), daß die latente Schmelzwärme der stabilen Form 7,6% des ersten und 1,7% des letzteren Wertes beträgt. Bei Berührung mit einem Krystall der stabilen, festen Form wandelt sich die labile, feste Form bei 0° in ca. 30 Min. vollständig um; werden die beiden Formen miteinander verrührt, so ist die Umwandlung bereits nach 3—4 Min. vollständig. In bezug auf das verwendete Eiscalorimeter, sowie die Versuchsanordnung sei aufs Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 978—89. August. [12/5.] Wilmington, Delaware. Experiment. Stat. of the E. J. DU PONT de NEMOURS POWDER Co.)

STEINHORST.

Rasik Lal Datta, *Doppelcadmium- und Doppelquecksilberjodide substituierter Ammoniumbasen.* Doppelcadmiumjodide. Vf. hat (Journ. Chem. Soc. London 103. 426; C. 1913. I. 2021) Doppelplatin- u. Cuprijodide substituierter Ammoniumbasen beschrieben. Durch Fällung der Ammoniumjodide mit Cadmiumchlorid sind folgende Doppeljodide der allgemeinen Formen $2\text{NR}_4\text{J} \cdot \text{CdJ}_2$ u. $\text{NR}_4\text{J} \cdot \text{CdJ}_2$ erhalten: Tetramethylammoniumcadmiumjodid, $2\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J} \cdot \text{CdJ}_2$, weißes, in W. wl. Pulver. — Tetraäthylammoniumcadmiumjodid, $2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} \cdot \text{CdJ}_2$, weißes Pulver. — Trimethyl-p-tolylammoniumcadmiumjodid, $2\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{J} \cdot \text{CdJ}_2$, weißes Pulver. — Tetrapropylammoniumcadmiumjodid, $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J} \cdot \text{CdJ}_2$. — Pyridincadmiumjodid, $2\text{C}_5\text{H}_5\text{NHJ} \cdot \text{CdJ}_2$. Aus Pyridinhydrojodid u. Cadmiumjodid oder -chlorid. Weißes, in W. wl. Pulver. — α -Picolincadmiumjodid, $2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NHJ} \cdot \text{CdJ}_2$. — Chinolincadmiumjodid, $2\text{C}_9\text{H}_7\text{NHJ} \cdot \text{CdJ}_2$, weißes, in W. wl. Salz.

Doppelquecksilberjodide. Tetramethylammoniumquecksilberjodid, $2\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J} \cdot \text{HgJ}_2$. Aus Tetramethylammoniumjodid u. einer konz. Lsg. von Kaliumquecksilberjodid. Gelbweißer Nd. Das Salz besitzt eine große Neigung, in die stabilere Form

2N(CH₃)₄J·3HgJ₂ überzugehen. Die gleiche Verb. entsteht bei Vornahme der Fällung in verd. Lsg. Hellcitronengelbes Pulver. — *Tetraäthylammoniumquecksilberjodid*, 2N(C₂H₅)₄J·HgJ₂, feines, citronengelbes Pulver. Wird die Fällung in verd. Lsg. vorgenommen, so resultiert eine Verb. der Zus. 2N(C₂H₅)₄J·3HgJ₂. Feines, hellcitronengelbes Pulver. — *Tetrapropylammoniumjodid*, 2N(C₃H₇)₄J·HgJ₂. Nur in sehr verd. Lsg. herstellbar. Weißes, krystallinisches Pulver. — *Trimethyl-p-tolylammoniumquecksilberjodid*, 2N(CH₃)₃·C₇H₇J·HgJ₂, in konz. Lsg. Gelbweiße M. In verd. Lsg. entsteht eine Verb. der Zus. N(CH₃)₃·C₇H₇·J·HgJ₂. Schwachgelbes, krystallinisches Pulver. — *Pyridinquecksilberjodid*, 2C₅H₅NHJ·HgJ₂, gelbes Pulver. — *Chinolinquecksilberjodid*, 2C₉H₇NHJ·HgJ₂, gelber Nd. — *Trimethylsulfoniumquecksilberjodid*, 2S(CH₃)₃J·HgJ₂, weißer Nd. In verd. Lsg. entsteht 2S(CH₃)₃J·3HgJ₂. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 949—55. Aug. [24/6.] Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.)

STEINHORST.

James N. Currie, *Die Einwirkung von Siliciumtetrachlorid auf Aldehyde und Ketone*. Siliciumtetrachlorid wirkt kondensierend, u. es entsteht bei der Einw. auf Aceton *Mesityloxyd*; ähnlich wirkt auch das Siliciumchloroform. Andere Aldehyde und Ketone verhalten sich ähnlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1061. August. Storrs, Conn. Agric. Exp. Station.)

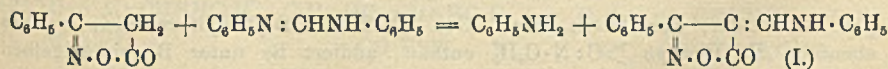
STEINHORST.

C. H. Hampshire und W. R. Pratt, *Die Zusammensetzung gewisser Formiate*. Die Angaben der Literatur über die Zus. der Formiate sind oft sehr verschieden, so daß die Vf. es unternommen haben, eine Reihe von Formiaten herzustellen u. ihre Zus. einwandfrei festzustellen. Folgende analytische Methoden wurden angewandt: Ameisensäure in Metallformiaten wurde bestimmt durch Erhitzen des betreffenden Salzes mit $\frac{1}{2}$ -n. KMnO₄-Lsg. + Na₂CO₃, darauf wurde $\frac{1}{2}$ -n. Oxalsäure in geringem Überschuß zugegeben, die Fl. mit SO₂ geklärt und der Oxalsäureüberschuß mit $\frac{1}{2}$ -n. KMnO₄-Lsg. zurücktitriert. Gesamt-KMnO₄—KMnO₄ (äquivalent der zugesetzten Oxalsäure) = Verbrauch zur Oxydation der Ameisensäure. In Alkaloidsalzen wurde die Ameisensäure mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH-Lsg. in alkoh. Lsg. titriert, Indicator Phenolphthalein. CaO und Fe₂O₃ wurden durch direkte Veraschung und Wägung als Oxyd, MgO durch Veraschung und Titration bestimmt. Die Menge der Alkaloide wurde erhalten durch Ausschütteln mit Äther oder Chloroform in ganz schwach alkalischer Lösung, Krystallwasser durch direkte Trocknung, Löslichkeiten nach der Methode von LUMSDEN (Trans. Chem. Soc. 81. 355). — 1. *Natriumformiat*. Folgende Modifikationen konnten hergestellt werden: a) *Trihydrat*, HCOONa·3H₂O. B. durch Versetzen einer konz., wss. Na-Formiatlsg. mit A. bei 10°. Das Trihydrat scheidet sich in kleinsten Nadelchen aus. Verflüssigen sich sehr leicht, beim Liegen an der Luft bildet sich in 3 Stdn. das wasserfreie Salz. — b) *Dihydrat*, HCOONa·2H₂O. B. durch Krystallisation bei Temp. zwischen 25 und 18°. Lange, stumpfe Prismen. Eigenschaften wie das Trihydrat. — c) *Wasserfreies Natriumformiat*, HCOONa. Einzige, haltbare Form. Herst. entweder durch Abdampfen der Lsg. bis fast zur Trockne u. Trocknen bei 130° oder durch Abkühlen der bei 123° gesättigten Lsg. unter Umrühren auf 30°. Kleine Nadelchen, F. 124°. — 2. *Ferriformiat*, Fe₃(OH)₂(HCOO)₇·4H₂O. Herst. durch Krystallisation. FeSO₄ wurde mit HNO₃ oxydiert, das Hydroxyd mit NH₃ gefällt und Ammoniumsalz frei gewaschen u. durch Schütteln in der nötigen Menge 25%ig. Ameisensäure gel. Es krystallisieren kupferrote Nadeln des Salzes aus. — B. durch Fällern mit A. Eine übersättigte Lsg. des Salzes wird bei 60° mit 30%ig. A. verd. Beim Abkühlen fällt das Salz in lachsfarbigen Nadeln aus. — Herst. nach der Methode des Codex. Frisch gefälltes Fe(OH)₃ wird mit überschüssiger, 25%ig. Ameisensäure bei 50—60° bis zur Lsg. digeriert, die Lsg. filtriert,

bei 70° zur Trockne verdampft und dann im Luftofen bei 40° getrocknet. Kupferrotes, griesiges Pulver. — Herst. durch Umsetzen von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ u. Calciumformiat. Heiße, konz., molekulare Lsgg. von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ und Calciumformiat werden gemischt, CaSO_4 abfiltriert und das Eisensalz durch A. ausgefällt. Rotbraune Nadelchen. In allen Fällen resultierte das Salz $\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{HCOO})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, niemals das normale Salz der Formel des Codex $\text{Fe}_2(\text{HCOO})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Weitere Verss. ergaben, daß sich *normales Eisenformiat*, $\text{Fe}_2(\text{HCOO})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nur unter Verwendung eines großen Überschusses von 95°/ig. Ameisensäure bildet. Es ist amorph, tief kupferrot und fast unl. in W. oder A. — Wird das oben beschriebene, basische Ferriformiat im Vakuum über H_2SO_4 stehen gelassen, so werden allmählich ca. $2\text{H}_2\text{O}$ abgespalten, bei längerem Trocknen entweicht Ameisensäure.

In einer Tabelle sind die Löslichkeiten von 1 g Salz bei verschiedenen Temp. in W. und absol. A. zusammengestellt. Die gesättigte, wss. Lsg. ist nicht beständig, sie zers. sich rapid an der Luft unter B. von $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Die gesättigte, alkoh. Lsg. ist beständig, in verd., alkoh. Lsg. bilden sich höher basische Formiate. — 3. *Magnesiumformiat*, $\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. B. durch Auflösen der berechneten Menge MgCO_3 in 25°/ig. Ameisensäure. — 4. *Calciumformiat*, $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$. Krystallisiert ohne Krystallwasser in Rhomben. — 5. *Chininformiat*. Es existieren 2 Salze, das *normale*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$, u. das *basische*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCOOH}$. Hiervon wird nur das letztere pharmazeutisch gebraucht. B. durch Suspension von 16 g Chinin in 100 cem W. von 50°, zugeben von 2,5 g 95°/ig. Ameisensäure und schütteln bis zur Lsg. Beim Abkühlen krystallisiert das basische Salz mit $1\text{H}_2\text{O}$. F. 126°; ll. in W. mit neutraler Rk. gegen Lackmus. Das wasserfreie Salz hat F. 149—150°. — 6. *Strychninformiat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCOOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. B. durch Auflösen von 16 g Strychnin in einer h. Mischung von 2,0 g 95°/ig. Ameisensäure + 30 cem W. Beim Abkühlen krystallisiert das Salz in feinen weißen Nadelchen. Wss. Lsg. farblos und neutral gegen Lackmus. Durch dreitägiges Stehen im Vakuum oder beim Trocknen bei ca. 90° wird alles Krystallwasser abgespalten unter B. des sehr haltbaren, wasserfreien Salzes. 2 Tabellen geben Aufschluß über die Löslichkeitsverhältnisse in W. u. absol. A. bei verschiedenen Temp. (Pharmaceutical Journ. [4] 37. 138—42. 26/7.) GRIMME.

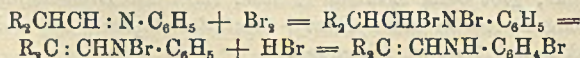
F. B. Dains und E. L. Griffin, *Über Reaktionen von Formamidinderivaten*. 3. Mitteilung. *Über die Synthesen von Isoxalon-, Isoxazol-, Cyanessigsäure- und Benzoylessigsäurederivaten*. (2. Mitteilung, DAINS, BROWN, Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1148; C. 1910. I. 18.) Nach früheren Mitteilungen reagieren Formamide mit Körpern, die Methylengruppen enthalten, unter B. von Derivaten des Typs: $\text{XYC}:\text{CHNHR}$. Ähnlich verhalten sich die Isoxalone der allgemeinen Formel: $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$. *Phenylisoxazonon*. Durch Erhitzen von Benzoylessigsäureäthylester und Hydroxylaminhydrochlorid in alkoh. Lsg. für wenige Minuten in 90°/ig. Ausbeute herstellbar, gibt beim Erhitzen (1 Stde. 120°) mit *Diphenylformamidin* (äquimolekulare Mengen) *Anilin* und *3-Phenyl-4-anilidomethylen-5-isoxazonon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2$ (I). Der Reaktionsverlauf ist folgender:



Wl. in h. W., l. in den meisten organischen Lösungsmitteln, aus Essigäther gelbe, rhombische Krystalle, F. 145°. In verd. Alkalien l., mit S. wieder ausfällbar. Bei längerer Berührung mit Alkali tritt Zers. ein unter B. eines später zu untersuchenden Salzes. Diese Eigenschaft gegen Alkali ist für diese Klasse von Verbb.

charakteristisch. — *3-Phenyl-4-o-toluidomethylen-5-isoxazolon*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$. Durch Erhitzen von äquimolekularen Mengen von Di-o-tolylformamidin u. Phenylisoxazolon. Gelbe Krystalle aus A. und Essigäther, F. 170°. — *3-Phenyl-4-m-toluidomethylen-5-isoxazolon*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$, aus Di-m-tolylformamidin und Phenylisoxazolon. Gelbe Krystalle, F. 158°. — *3-Phenyl-4-p-toluidomethylen-5-isoxazolon*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$, aus Di-p-tolylformamidin und Phenylisoxazolon, $C_{17}H_{14}O_2N_2$. Rötliche Krystalle, wl. in A. und Eg., F. 190°. — *3-Phenyl-4-o-anisidomethylen-5-isoxazolon*, $C_{17}H_{14}O_3N_2$. Aus A. gelbe Nadeln, F. 138°. — *3-Phenyl-4-p-anisidomethylen-5-isoxazolon*, $C_{17}H_{14}O_3N_2$, wl. in Bzl., F. 168°. — *3-Phenyl-4-p-phenetidomethylen-5-isoxazolon*, $C_{18}H_{16}O_3N_2$. Aus A., F. 174°. — *3-Phenyl-4-pseudocumidomethylen-5-isoxazolon*, $C_{19}H_{18}O_3N_2$. Aus Eg., in welchem es wl. ist, gelbe Nadeln, F. 180°. — *3-Phenyl-4-m-nitroanilidomethylen-5-isoxazolon*, $C_{18}H_{11}O_4N_3$, aus äquimolekularen Mengen Di-m-nitrodiphenylformamidin u. Phenylisoxazolon. Gelbe Nadeln, in h. A. wl., F. 206°. — *3-Phenyl-4-p-bromanilidomethylen-5-isoxazolon*, $C_{16}H_{11}O_2N_2Br$. Hellgelbe Verb. aus Di-p-bromdiphenylformamidin und Phenylisoxazolon, F. 198°. Die gleiche Verb. resultiert, wenn man Anilidomethylenphenylisoxazolon in Eg. mit 1 Mol. Brom versetzt, das zuerst entstandene Monobromprod. vom F. 148° lagert sich in A. oder Pyridin in die genannte Verb. um.

Derivate von 3-Methylisoxazolon. *3-Methylisoxazolon* wird nach UHLENHUTH (LIEBIGS Ann. 296. 46; C. 97. II. 39) durch Erhitzen des Acetessigesteroxims mit konz. NH_4OH erhalten. Durch direktes Erhitzen mit Formamidenen erhält man keine Isoxazolenderivate. 4-Benzalmethylisoxazolon, hergestellt nach SCHIFF aus dem Oxim des Acetessigesters und Benzaldehyd in A. bei Ggw. von HCl , gibt wieder mit Formamidinen die gewünschten Verbb. — *3-Methyl-4-anilidomethylen-5-isoxazolon*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$ = II. In Bzl. wl. Aus Bzl. oder Eg. schwachgelbe Krystalle, F. 158°. Aus Benzalmethylisoxazolon u. Diphenylformamidin (äquimolekulare Mengen) durch Erhitzen für ca. 1 Stde. auf 120°. Wird das Isoxazolon in Kali gelöst u. längere Zeit sich selbst überlassen, so tritt Zers. in Anilin u. ein Kaliumsalz ein. Das Kaliumsalz aus h. A. gibt kleine Nadeln, F. 265—270°. Wahrscheinlich liegt *4-Carboxylmethylisoxazol* vor. Gibt man zu 3-Methyl-4-anilidomethylen-5-isoxazolon in Eg. 1 Mol. Brom, so resultiert *3-Methyl-4-p-bromanilidomethylen-5-isoxazolon*, $C_{11}H_9O_2N_2Br$, F. 204°. In A. wl., gelbe Nadeln. Identisch mit der Verb. aus Benzalmethylisoxazolon und Di-p-bromdiphenylformamidin. Bringt man 3-Methyl-4-anilidomethylencyanessigester mit Brom in Rk. (DAINS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2496; C. 1902. II. 436), so entsteht ein Monobromderivat. Aus A. weiße Krystalle, F. 148°. Dies Prod., welches auch durch Erhitzen von Cyanessigester u. Di-p-bromdiphenylformamidin erhalten wird, ist *p-Bromanilidomethylencyanessigsäureäthylester*, $C_{13}H_{11}O_2N_2Br$. $p-BrC_6H_4NHCH : C(CN)COOC_2H_5$. Die erhaltenen Resultate sind so zu deuten: Brom wird zunächst an die tautomere Form des Anilidomethylenderivates addiert. Dieses Derivat spaltet leicht HBr ab, und das resultierende Imidobromid lagert sich unter dem Einfluß des Lösungsmittels in die p-Bromphenylverb. um:



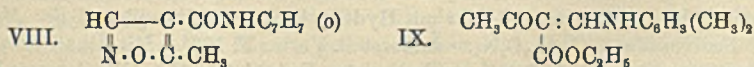
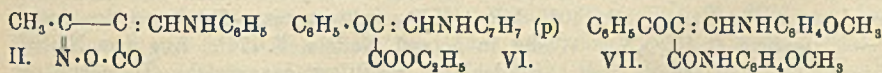
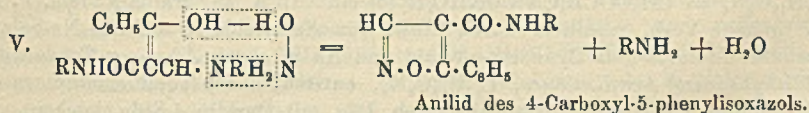
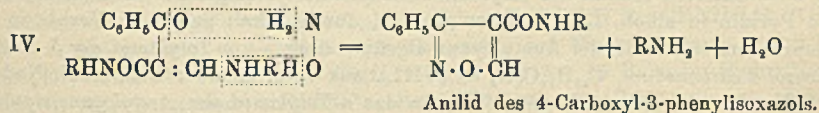
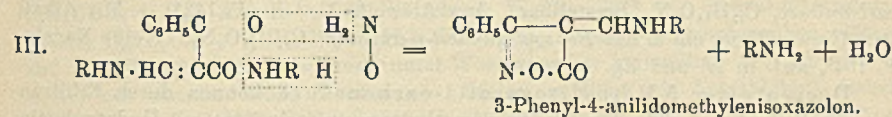
(vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2774). Diphenylformamid, welches ebenfalls die Gruppe $>C : N \cdot C_6H_5$ enthält, addiert Br unter B. eines gelben Additionsprod. vom F. 262°. Beim Behandeln mit KOH erhält man p-Bromanilin, p-Bromofromanilid und Anilin.

Die nachstehenden Verbb. zeigen, daß die Rk. zwischen Benzalmethylisoxazolon und Formamidinen eine allgemeine ist. — *3-Methyl-4-o-toluidomethylen-5-isoxazolon*, $C_{14}H_{12}O_2N_2$. Hellrote Krystalle, F. 206°. — *3-Methyl-4-m-toluidomethylen-5-isoxazolon*,

$C_{12}H_{13}O_2N_2$. Bräunlichweiße Nadeln aus A., F. 168°. — *3-Methyl-4-p-toluidomethylen-5-isoxazolon*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$. In A. wl., gelbe Nadeln, F. 204°. Beim Eindampfen mit HCl (alkoh. Lsg.) zur Trockene auf dem Wasserbade tritt Zers. unter B. von NH_4Cl und *p*-Toluidinhydrochlorid ein. Mit Brom resultiert in einer Lsg. von Eg. ein gelbes Additionsprod. vom F. 161—163°. Mit A. oder KOH wird das ursprüngliche Isoxazolon wieder erhalten. Erhitzen in Eg. führt keine Veränderung herbei. — *3-Methyl-4-p-anisidomethylen-5-isoxazolon*, $C_{12}H_{13}O_3N_2$, entsteht neben Benzal-*p*-anisidin aus Benzalmethylisoxazolon u. Di-*p*-anisylformamidin bei 130°. Gelbe Nadeln, F. 190°. — Mit Di-*p*-phenetidylformamidin resultiert *3-Methyl-4-p-phenetidomethylen-5-isoxazolon*, $C_{15}H_{14}O_2N_2$, neben Benzal-*p*-phenetidin. Aus A. gelbe Nadeln, F. 169°. — *3-Methyl-4-m-xylylidomethylen-5-isoxazolon*, $C_{13}H_{14}O_2N_2$. Weiße Krystalle, F. 166°. — *3-Methyl-4-o-anisidomethylen-5-isoxazolon*, $C_{12}H_{13}O_3N_2$. Gelbe Krystalle, F. 169°.

p-Methoxybenzalmethylisoxazolon. *4-Anisal-3-methyl-5-isoxazolon*, $C_{12}H_{11}O_3N$. Analog dem Benzalmethylisoxazolon hergestellt, nur mit dem Unterschied, daß an Stelle von Benzaldehyd Anisaldehyd Verwendung findet. Hellgelbe Krystalle, F. 178°. L. in Chlf., wl. in h. A., Bzl. und in Eg. (unter geringer Zers.). In Alkali l., bald tritt Zers. ein. Mit Formamidinen analog dem Benzalmethylisoxazolon reagierend. Aus äquimol. Mengen *4-Anisal-3-methyl-5-isoxazolon* und Di-*p*-anisylformamidin bei 140° erhält man Anisal-*p*-anisidin u. *3-Methyl-4-p-anisidomethylen-5-isoxazolon* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 832). Äquimol. Mengen des Isoxalons geben mit Dipseudocumylformamidin *3-Methyl-4-pseudocumidomethylen-5-isoxazolon*, $C_{14}H_{17}O_2N_2$. Gelbe Krystalle, in A. wl., F. 192°, nebenbei entsteht *Anisalpseudocumidin*, $C_{16}H_{16}ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_2(CH_3)_2$. Weiße Krystalle, F. 71°. Ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Verb. ist identisch mit der aus Pseudocumidin und Anisaldehyd erhaltenen.

Isoxazol-Synthesen. Die Einw. von Hydroxylamin auf die substituierten Aminomethylenderivate des Benzoylessigesters und Acetessigesters ist in der Erwartung, daß dabei Isoxazol-, bzw. Isoxazolonverb. entstehen, studiert. Hydroxylamin kann auf das Phenylamid der Anilidomethylenbenzoylessigsäure auf drei Weisen einwirken. ($R = C_6H_5$):



Anilidomethylenbenzoylacetanilid in A. wird mit Hydroxylaminhydrochlorid (etwas über 1 Mol.) und Pyridin mehrere Stunden erwärmt. Es wird Anilin und

das Anilid des 4-Carboxyl-5-phenylisoxazols, $C_{16}H_{12}O_2N_2$ (V.) erhalten. Aus verd. A. kleine, weiße Nadeln, F. 135°. Wäre die Rk. nach III. verlaufen, so hätte das 3-Phenyl-4-anilidomethylenisoxazol vom F. 145° resultieren müssen. Das Verhalten des erhaltenen Prod. gegen Alkali spricht dafür, daß die 5-Phenylverb. vorliegt. In Alkali ist die Verb. II., nach dem Ansäuern fällt Benzoylcyanacetanilid, $C_{16}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5COCH(CN)CONHC_6H_5$ vom F. 203° aus. Die gleiche Verb. resultiert aus Benzoylchlorid und Cyanacetanilid in Pyridin. Die B. dieser Cyanverb. wäre nicht möglich, wenn ein 3-Phenylderivat (Formel IV.) vorläge. Nach CLAISEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3672; C. 1903. II. 1442) gehen Isoxazole, deren 3-Stellung nicht substituiert ist, bei Ggw. von Alkali leicht in Cyanketone über.

o-Tolylamid der 5-Phenylisoxazol-4-carbonsäure, $C_{17}H_{14}O_2N_2$. Aus *o*-Toluidomethylenbenzoylacetat-*o*-toluid u. $1\frac{1}{2}$ Mol. Hydroxylamin, sowie dem nötigen Pyridin in alkoh. Lsg. (Kochen). Aus A. weiße Nadeln, F. 114°. Die Rk. ist analog der in der 2. Mitteilung (l. c.) beschriebenen Synthese des Anilids der 1-Phenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäure. Das Tolyamid gibt beim Lösen in NaOH u. nachherigen Ausfällen mit S. Benzoylcyanacet-*o*-toluid, $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5COCH(CN)CONHC_7H_7$ (*o*). Weiße Nadeln, F. 132°. — *p-Tolylamid der 5-Phenylisoxazol-4-carbonsäure*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$, analog aus *p*-Toluidomethylenbenzoylacetat-*p*-toluid und Hydroxylamin herstellbar, F. 180°. Weiße Nadeln. Die gleiche Verb. resultiert durch Behandeln einer benzolischen Lsg. des Cyanacet-*p*-toluids mit Na (1 Mol.) und Einw. von Benzoylchlorid auf das Na-Salz. — Wird bei der Rk. an Stelle von Pyridin Na_2CO_3 verwendet, so entstehen keine Isoxazolderivate, sondern nur die Cyanderivate, was auf der Ggw. von Alkali beruht. Bei der Herst. des *p*-Tolylamids der *p*-Toluidomethylenbenzoylessigsäure, welche Verb. früher von RÜGGER (Dissert., Freiburg 1904) hergestellt ist, wurde ein Prod. erhalten, welches aus Gasolin gelbe Flocken bildet, F. 98°. Wahrscheinlich liegt Äthyl-*p*-toluidomethylenbenzoylacetat, $C_{19}H_{16}O_2N$ = (VI.) vor. — *p-Anisidomethylenbenzoylacet-*p*-anisidid*, $C_9H_{10}O_4N_2$ = (VII.). Entsteht leicht aus Benzoylessigester u. Di-*p*-anisylformamidin (1 Stde. auf 140° erhitzen). Wl. in A. u. Bzl., aus letzterem in gelben Kristallen, F. 196°. — Mit Hydroxylamin ist auf übliche Weise das *p-Anisylamid der 5-Phenylisoxazol-4-carbonsäure*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$, herstellbar. Aus A. weiße Nadeln, F. 142°. — Mit Alkali tritt Umwandlung ein in das Benzoylcyanacet-*p*-anisidid, $C_{17}H_{14}O_2N_2$. Weiße Nadeln, F. 194°, swl. in A. und Eg.

Derivate der 5-Methylisoxazol-4-carbonsäure können durch Erhitzen der substituierten Amide der Arylaminomethylenacetyllessigsäure mit Hydroxylamin und Pyridin in alkoh. Lsg. erhalten werden, durch Alkali gehen die Verb. in die entsprechenden Amide der Acetylcyanessigsäure über. — *o-Tolylamid der 5-Methylisoxazol-4-carbonsäure*, $C_{12}H_{10}O_2N_2$ = (VIII.), aus verd. A. oder Bzl., weiße Nadeln, F. 112°. Mit Alkali tritt Umwandlung in das *o-Tolylamid der Acetylcyanessigsäure*, $C_{12}H_{10}O_2N_2 = CH_3COCH(CN)CONHC_7H_7$ (*o*) ein. In A. wl., weiße Nadeln, F. 110°. Die gleiche Verb. resultiert durch Einw. von Acetylchlorid auf das Na-Salz des Cyanacet-*o*-toluids (aus Cyanacet-*o*-toluid und Na in absol. Ä.). — *p-Tolylamid der 5-Methylisoxazol-4-carbonsäure*, $C_{12}H_{10}O_2N_2$, entsteht aus *p*-Toluidomethylenacetylacet-*p*-toluid und Hydroxylamin (in alkoh. Lsg. mit Pyridin 4 Stdn. kochen). Aus verd. A. weiße Nadeln, F. 140°. Mit Alkali resultiert das *p-Tolylamid der Acetylcyanessigsäure*, $C_{12}H_{10}O_2N_2$. Weiße, in A. swl. Nadeln, F. 176°. Aus dem Na-Salz des Cyanacet-*p*-toluids und Acetylchlorid resultiert das gleiche Tolyamid. — Anilidomethylenacetylacetanilid gibt mit Hydroxylamin das Phenylamid der Methylisoxazol-4-carbonsäure, $C_{11}H_{10}O_2N_2$. Äußerst ll. Verb., F. 136°. Mit Alkali resultiert Acetylcyanacetanilid, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, weiße Nadeln, F. 145° (aus A.). Die letztere Verb. resultiert auch bei der Einw. von Acetylchlorid auf das Na-Salz des Cyanacetanilids. Beim Vergleich der Eigenschaften der Isoxazole mit den isomeren Cyan-

derivaten ergibt sich, daß mit einer Ausnahme die FF. der letzteren höher liegen, und die Löslichkeiten geringere sind als bei den Isoxazolen.

Di-*m*-xylylformamidin und Acetessigsäureäthylester geben beim Erhitzen auf 140—150° in der Hauptsache das *m*-Xylylanid der Xylyldimethylenacetessigsäure, F. 188°. Wird nur auf 120° erhitzt, so entsteht *m*-Xylyldimethylenacetessigsäureäthylester, $C_{16}H_{18}O_3N = (IX.)$. Weiße Krystalle, F. 122°. — Cyanacet-*m*-toluid, $C_{10}H_{10}ON_2$. Aus Cyanessigester und *m*-Toluidin bei 160°. Weiße Krystalle aus Bzl., F. 138°. — Cyanacet-*p*-anisidid, $C_{10}H_{10}O_2N$, aus Cyanessigester und *p*-Anisidin bei 160—170°. Weiße Krystalle, F. 138°.

Die Resultate der Unterss. lassen sich wie folgt zusammenfassen: Phenylisoxazone reagieren mit Formamidinen unter B. von substituierten Aminomethylen-derivaten des Phenylisoxazolons. Benzal- und Anisalmethylisoxazon geben mit Formamidinen substituierte Aminomethylenmethylisoxazolone und die Benzal-, sowie Anisalderivate der Amine. In einigen Fällen geben die substituierten Isoxazolone Bromderivate, die sich unter dem Einfluß des Lösungsmittels in *p*-Bromphenylverb. unlagern. Hydroxylamin gibt mit den Amidn der Amidoäthyllessigsäure oder -benzoylessigsäure Derivate der 5-Methyl- oder 5-Phenylisoxazol-4-carbonsäure. Diese Isoxazole lagern sich unter dem Einfluß von Alkali in substituierte Amide der Acetyl- oder Benzoylcyanessigsäure um. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 959 bis 970. August. [31/5.]

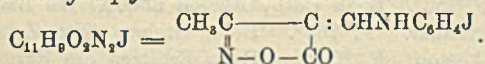
STEINHORST.

F. B. Dains, O. O. Malleis und J. T. Meyers, *Über die Reaktionen von Formamidinderivaten*. IV. Mitteilung. (III. Mitteilung siehe vorsteh. Ref.) Die vorliegende Arbeit ist ein weiterer Beitrag zur Studie der Reaktivität substituirter Formamide, im besonderen ob eine Beziehung zwischen der Natur der substituierten Gruppe und den Formamidinrkk. besteht. Derivate des *p*-Benzyl-oxyanilins. Das freie Amin nach SPIEGEL u. SABBATH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1944; C. 1901. II. 219) durch Reduktion der Nitroverb. mit Fe und Eg. hergestellt, gibt in benzolischer Lsg. ein Hydrochlorid vom F. 222—223°, 10° höher als in der Literatur angegeben. Das Benzoylderivat, $C_{20}H_{17}O_2N = C_6H_5CONH C_6H_4OCH_2 \cdot C_6H_5$. Aus A. weiße Blättchen. F. 226—227°. — Benzal-*p*-benzyloxyanilin, $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5CH_2OC_6H_4N=CH \cdot C_6H_5$. Aus *p*-Aminophenylbenzyläther und Benzaldehyd beim Erwärmen unter Wasseraustritt herstellbar. F. 118°, wl. in h. A., aus Gasolin weiße Flocken. — Analog entsteht mit Anisaldehyd Anisal-*p*-benzyloxyanilin, $C_{21}H_{19}O_2N$. Swl. in h. A. und Gasolin, sl. in Chlf. F. 150°. — Di-*p*-benzyloxydiphenylformamidin, $C_{27}H_{21}O_2N_2 = C_6H_7OC_6H_4N : CHNHC_6H_4OC_6H_7$. Aus dem freien Amin und Orthoameisensäureester bei Wasserbadtemp. Aus Bzl. weiße Krystalle. F. 153°. L. in Chlf., Aceton und A. In Bzl. ein Hydrochlorid, $C_{17}H_{25}O_2N_2Cl$, herstellbar. F. 261°. Beim Stehen tritt Zers. ein. — Pikrat, $C_{34}H_{27}O_9N_5$. Aus Aceton. F. 209°. — Beim Erhitzen des Formamidins mit Cyanessigester auf 120—130° entstehen *p*-Aminophenylbenzyläther und *p*-Benzyloxyanilidomethylencyanessigester, $C_{19}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5CH_2OC_6H_4NHCH : C(CN)COOC_6H_5$. Aus Bzl. braune Krystalle. F. 120°. — Malonsäureäthylester gibt, in gleicher Weise behandelt mit dem Formamidin, das *p*-Benzyloxyanilid des *p*-Benzyloxyanilidomethylencyanessigsäureäthylesters, $C_{32}H_{30}O_5N_2$. Weiße Krystalle. F. 131°. — Das Formamidin gibt mit Acetessigester die beiden möglichen Prodd., u. zwar *p*-Benzyloxyanilidomethylencyanessigester, $C_{20}H_{21}O_4N = C_6H_5CH_2OC_6H_4NHCH : C(COCH_3)COOC_6H_5$. Hellgelbe Verb. F. 95°. Ein Teil des Benzyloxyanilins hat mit diesem Ester reagiert unter B. feiner, gelber Nadeln des *p*-Benzyloxyphenylamids der *p*-Benzyloxyanilidomethylencyanessigsäure, $C_{31}H_{29}O_4N_2$. F. 164°. — 1-Phenyl-3-methyl-4-*p*-benzyloxyanilidomethylen-5-pyrazolon, $C_{24}H_{21}O_2N_3$. Aus dem Formamidin und Methylphenylpyrazolon. Aus A. rote Nadeln. F. 181°.

Derivate des *p*-Amidodimethylanilins. 1 Mol. Orthoameisensäureester gibt beim Erhitzen mit 2 Mol. *p*-Amidodimethylanilin bei 125° (2 Stdn.) hexagonale Tafeln des *Di-p-dimethylamidodiphenylformamidins*, $C_{17}H_{12}N_4$. Aus Bzl. F. 157°. — *Hydrochloride*. Beim Einleiten von trockenem HCl in die benzolische Lsg. des Amidins entsteht ein hellgelber Nd., der sich bei längerem Einleiten von HCl in einen weißen Nd. umwandelt. Gelbes Salz, $C_{17}H_{12}N_4 \cdot HCl$. F. 233°. — Weißes Salz, $C_{17}H_{12}N_4 \cdot 3HCl$. F. 193°. In einem Falle war auch das Dihydrochlorid erhalten. — *Pikrat*. Unl. in A., Bzl. und Gasolin. Aus Aceton rotbraune Krystalle. F. 172°. — Das Amidin gibt mit Malonsäureäthylester bei 125° das *Dimethylamidophenylamid* des *p*-*Dimethylamidoanilidomethylenmalonsäureäthylester*, $C_{22}H_{20}O_2N_4 = (CH_3)_2NC_6H_4NHCH : CCONHC_6H_4N(CH_3)_2COOC_2H_5$. Aus h. Gasolin. F. 142°. L.

in Bzl., A. und SS. — Cyanessigester gibt in analoger Weise *p*-*Dimethylamidoanilidomethylencyanessigsäureäthylester*, $C_{14}H_{17}O_2N_8 = (CH_3)_2NC_6H_4NHCH : C(CN)COOC_2H_5$. Weiße Nadeln. F. 134°. — Aus dem Amidin und Acetessigester entsteht neben freiem Amidodimethylanilin *p*-*Dimethylamidophenylamid* der *p*-*Dimethylamidoanilidomethylenacetessigsäure*, $C_{21}H_{20}O_2N_4 = (CH_3)_2NC_6H_4NHCH : C(COCH_3)CONHC_6H_4N(CH_3)_2$. F. 178°. — In geringer Menge ist ein Körper vom F. 88° (ll. in Gasolin) isoliert, der wegen Mangel an Material nicht analysiert werden konnte, es liegt wahrscheinlich Dimethylamidoanilidomethylenacetessigsäureäthylester vor.

Derivate des *p*-Jodanilins. Orthoameisensäureester gibt mit *p*-Jodanilin bei Wasserbadtemp. *Di-p-joddiphenylformamidin*, $C_{13}H_{10}N_2J_2 = JC_6H_4N : CHNH C_6H_4J$. Fast unl. in h. Gasolin und Aceton, swl. in Chlf. und Eg., wl. in h. Bzl. und A. Weiße Nadeln. F. 175°. — *Hydrochlorid*, $C_{13}H_{10}N_2J \cdot HCl$. Weißes Salz. F. 249°. — *Pikrat*. Aus Aceton dunkelgelbe Krystalle vom F. 226°. — Das Jodformamidin gibt mit Cyanessigester bei 125° *p*-*Jodanilidomethylencyanessigester*, $C_{13}H_{10}O_2N_2J = JC_6H_4NHCH : C(CCN)COOC_2H_5$. Aus A. braune Nadeln. F. 154°. — Auf gleiche Weise entsteht mit Malonsäureäthylester das *p*-*Jodphenylamid* des *p*-*Jodanilidomethylenmalonsäureäthylesters*, $C_{18}H_{16}O_2N_2J_2 = JC_6H_4NHCH : C(COO C_2H_5)CONHC_6H_4J$. Wl. in A., sl. in Chlf. Weiße Krystalle. F. 176°. — Acetessigester gibt bei 100–125° neben freiem *p*-Jodanilin *p*-*Jodanilidomethylenacetessigester*, $C_{13}H_{10}O_2N_2J = J \cdot C_6H_4 \cdot NECH \cdot C(COCH_3)COOC_2H_5$, in Gasolin ll., F. 96°, und das *p*-*Jodphenylamid* der *p*-*Jodanilidomethylenacetessigsäure*, $C_{17}H_{14}O_2N_2J_2$, l. in h. A., Bzl. und Eg., die Verb. entsteht durch Einw. von *p*-Jodanilin auf die $-COOC_2H_5$ -Gruppe. F. 184°. — Äthylacetone gibt *p*-*Jodanilidomethylenacetylacetone*, $C_{12}H_{12}O_2N_2J = (CH_3CO)_2C : CHNHC_6H_4J$. Aus A. hellgelbe Nadeln. F. 180°. — 4-Benzalmethylisoxazolon gibt mit dem Jodformamidin bei Temp. unter 140° neben Benzal-*p*-jodanilin 3-*Methyl-4-p-jodanilido-5-isoxazolon*:



Aus Aceton gelbe Nadeln. F. 208°. — *Benzal-p-jodanilin*, $C_{12}H_{10}NJ$. Aus *p*-Jodanilin und Benzaldehyd. Ll. in A., Aceton und Bzl., wl. in Gasolin und Chlf. F. 85°. — *Anisal-p-jodanilin*, $C_{14}H_{12}ONJ$. Aus A. weiße Nadeln. F. 151°.

Derivate des 5-Jod-2-amidotoluols. Benzaldehyd und 5-Jod-2-amidotoluol geben *Benzal-5-jod-2-amidotoluol*, $C_{14}H_{12}NJ = C_6H_5CH : NC_6H_3JCH_3$. Weiße Nadeln. F. 55°. — Mit Orthoameisensäureester resultiert bei Wasserbadtemp. aus 5-Jod-2-amidotoluol *Di-5-jod-di-o-tolylformamidin*, $C_{16}H_{14}N_2J_2 = J \cdot CH_2C_6H_3N : CHNHC_6H_3CH_3J$. Aus Bzl. oder 75%ig. A. Weiße Nadeln. F. 169°. — *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{14}N_2J_2 \cdot HCl$. Weiße Verb. F. 254°. — Das Verhalten dieses Formamidins gegen Verbb., die Methylenwasserstoff enthalten, ist das gleiche wie früher beschrieben. Mit Acetessigester resultiert 5-*Jod-o-toluidomethylenacetessigester*, $C_{14}H_{16}O_2NJ$. Aus A. F. 137–138°. — Nebenbei entsteht das in A. und Eg. wl.

5-Jod-o-tolylamid der 5-Jod-o-toluidomethylenacetessigsäure, $C_9H_{10}O_2N_2J_2$. Aus Bzl. + Gasolin seidige Nadeln. F. 238°. — Cyanessigester gibt den 5-Jod-o-toluidomethylen-cyanessigsäureäthylester, $C_{18}H_{15}O_2N_2J = J \cdot CH_2C_6H_3NHCH : C(CN)COOC_2H_5$. F. 207°. — Malonsäureäthylester gibt das 5-Jod-o-tolylamid des 5-Jod-o-toluidomethylen-malonsäureäthylesters, $C_{20}H_{19}O_3N_2J_2$. F. 201°. — Benzalmethylisoxazolon gibt mit dem Formamidin bei 120° neben Benzal-5-jodtoluidin 3-Methyl-4-jodtoluidomethylen-5-isoxazolon, $C_{12}H_{11}O_2N_2J = \begin{array}{c} CH_3C \text{---} C : CHNH C_6H_3CH_2J \\ | \quad | \\ N \text{---} O \text{---} CO \end{array}$. Aus Eg. Nadeln. F. 209°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 970—76. August. [31/3.]) STEINHORST.

John C. Hessler, *Alkylierung von Cyanessigsäureäthylester*. Derivate des Methylcyanessigsäureäthylesters. Das Na-Salz des Cyanessigsäureäthylesters wird mit einem geringen Überschuß an Methyljodid versetzt. Es entsteht Methyl- und Dimethylcyanessigsäureäthylester. Letztere Verb. $C_7H_{11}O_2N$, farblose Fl., Kp. 185°, Kp.₀ 77°, D.²⁰ 0,971. In konz. NH_4OH in 40 Stdn. in 10%ig. NaOH in 20 Minuten l. — Methylcyanessigsäure, $C_4H_5O_2N$. Die Lag. des Dimethylesters wird mit H_2SO_4 angesäuert und mit Ä. extrahiert. Dicke, farblose Fl., Kp.₁₁ 142 bis 145°, D.²⁰ 1,14. — Silbersalz, $C_4H_4O_2NAg$. Harte, weiße Körner. — Methylcyanessigsäureäthylester, $C_7H_{11}O_2N$, entsteht rein aus dem Silbersalz der S. und Äthyljodid nach 2-tägigem Stehen. Kp. 192—193°, Kp.₃₀ 89—90°, D.²² 0,998. In NaOH unl. — Derivate des Isopropylcyanessigsäureäthylesters. Diisopropylcyanessigsäureäthylester, $C_{11}H_{19}O_2N$. Aus dem Na-Salz des Cyanessigsäureäthylesters und Isopropyljodid. Durch NaOH von dem Isopropylcyanessigsäureäthylester getrennt. Kp. 240°, D.^{20,4} 0,918. — Isopropylcyanessigsäure (α -Cyanisovaleriansäure), $C_6H_9O_2N$. Aus dem Diisopropylester durch Auflösen in NaOH und Ausfällen mit H_2SO_4 . Kp.₂₈ 166—168° (unter geringer Zers.). Geruch erinnert an Valeronitril. — Silbersalz, $C_6H_8O_2NAg$. Schneeweiße Masse. — Isopropylcyanessigsäureäthylester, $C_8H_{13}O_2N$. Aus dem Silbersalz und Äthyljodid. Kp.₇₃₀ 211°, Kp.₂₅ 113°, D.^{20,2} 0,962. In NaOH unl.

Derivate des Isoamylcyanessigsäureäthylesters. Isoamylcyanessigsäureäthylester, $C_{10}H_{17}O_2N$. Analog den anderen Estern herstellbar. Farblose Flüssigkeit. In reinem Zustande aus dem Silbersalz der Isoamylcyanessigsäure herstellbar. Kp.₇₄₀ 241°, Kp.₁₂ 125°, D.²¹ 0,939. In NaOH unl. mit konz. NH_4OH resultiert das Säureamid. — Diisoamylcyanessigsäureäthylester, $C_{18}H_{27}O_2N$. Neben dem Isoamylester sich bildend u. mit 10% NaOH von demselben trennbar. Kp.₁₆ 158—159°, D.²² 0,909. — Isoamylcyanessigsäure, $C_8H_{13}O_2N$. Weiße Masse. F. 47 bis 48°. Geruch erinnert an Valeriansäure. — Silbersalz, $C_8H_{11}O_2NAg$. Krystallinisches Pulver. — Isoamylcyanacetamid, $C_8H_{11}ON_2$. Weiße Krystalle. F. 142° (GUARESCHI, LIEBIGS Ann. 325. 205, gibt 142,5° an). — Isoamylmalononitril, $C_8H_{11}N_2$. Aus dem Amid und PCl_5 . Kp.₁₈ 121—122°, D.²⁵ 0,899. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 990—94. August. [4/6.] Decatur. Ill. JAMES MILLIKIN Univers.) STEINHORST.

Emil Abderhalden, C. Froehlich und Dionys Fuchs, *Spaltung von d,l-Aminocaprinsäure (= Norleucin) in die optisch-aktiven Komponenten mittels der Formylverbindung*. Polypeptide, an deren Aufbau Aminocaprinsäure beteiligt ist. Im Unterschied von EMIL FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3997; C. 1906. I. 186) wurde zur Darst. der optisch-aktiven Komponenten der α -Aminocaprinsäure die Formylverbindung der racemischen Verb. bereitet, die durch das Brucinsalz zerlegt wurde. Die Darst. der optisch-aktiven α -Aminocaprinsäuren wurde vorgenommen, um durch Studium der Eigenschaften von Polypeptiden, an deren Aufbau diese Aminosäure beteiligt ist, die Entscheidung für die Form ihres Vork.

in der Natur zu treffen. Der zuerst für α -Aminocapronsäure vorgeschlagene Name ist durch *Norleucin* zu ersetzen. Folgende Polypeptide wurden dargestellt: *Glycyl-d-norleucin*, *Glycyl-l-norleucin*, *Glycyl-d,l-norleucin*, *d,l-Leucylglycyl-d,l-norleucin*.

Experimenteller Teil. *d,l- α -Aminocapronsäure*, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$, erhalten durch Amidierung von *α -Bromcapronsäure* (aus Gärungscapronsäure durch Erwärmen mit rotem Phosphor und Brom); F. 297—300°. — *Formyl-d,l- α -aminocapronsäure*, durch 3-stünd. Erhitzen von *d,l- α -Aminocapronsäure* mit wasserfreier Ameisensäure; glänzende Nadeln; sl. in W., Ä. und Methyl- und Äthylalkohol; erweicht bei 110—111° und schm. bei 114°; erleidet beim Erwärmen einen teilweisen Verlust der Formylgruppe; wird in w. alkoh. Lsg. durch wasserfreies Brucin in die optisch-aktiven Komponenten gespalten; *Formyl-d-aminocapronsäure*, $[\alpha]_D^{20} = -15,85^\circ$ (0,3769 g gel. zu 1,7547 g in W.); *Formyl-l-aminocapronsäure*, $[\alpha]_D^{20} = +15,53^\circ$ (0,2121 g gel. in W. zu 10,0124 g); 2 Tabellen zeigen die Resultate von Unterss., die die leichte *Abspaltbarkeit der Formylgruppe* bei 37° und bei Siedehitze verfolgten; aus den aktiven Formylverb. wurden die *optisch-aktiven α -Aminocapronsäuren* durch Hydrolyse mit der 10-fachen Menge 10%ig. HCl erhalten; glänzende, schuppenförmige Blättchen; swl. in W. und A.; sintert bei 275 bis 280° sehr stark und sublimiert zum Teil; schm. bei 301°, bei welcher Temp. die Substanz zum größten Teil sublimiert ist. Drehen in wss. Lsg. und in 20%ig. Salzsäurelösung in derselben Richtung. *d- α -Aminocapronsäure*, erhalten aus der l-Formyl- α -aminocapronsäure; schmeckt fad süß; $[\alpha]_D^{20}$ (in wss. Lsg.) = +5,16° (0,1268 g gel. in W. zu 13,7940 g); in 20%ig. HCl-Lsg. = +20,44° (0,1120 g gel. in 20% HCl zu 11,3896 g); *l- α -Aminocapronsäure*, erhalten aus der d-Formylverb., schmeckt bitter; $[\alpha]_D^{20} = -4,49^\circ$ (0,1597 g gel. in W. zu 16,4970 g); in 20%ig. HCl-Lsg. = -20,82° (0,1360 g gel. in 20%ig. HCl zu 11,7498 g).

Chloracetyl-d-norleucin, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}) \cdot \text{COOH}$, erhalten aus *d- α -Aminocapronsäure* mit Chloracetylchlorid in Natronlauge; farblose, durchsichtige Krystalle aus Essigäther beim Eindunsten; erweicht bei 70° und schm. bei 104—106°; $[\alpha]_D^{20} = +3,56^\circ$ (0,1752 g gel. in W. zu 20,7724 g). — *Glycyl-d-norleucin*, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$, aus dem Chloracetyl-d-norleucin durch Amidierung; zu langen Nadeln ausgewachsene Prismen; bräunt sich bei 220°, sintert bei 230° und schm. bei 239—240°, unter Schwarzfärbung; $[\alpha]_D^{20} = -8,71^\circ$ (0,0934 g gel. in W. zu 10,1789 g). — *Glycyl-l-norleucin*, erhalten durch Behandeln von *l- α -Aminocapronsäure* mit Chloracetylchlorid, in Natronlauge gel., u. direkte Amidierung des erhaltenen Öls. Löslichkeit u. F. wie bei der d-Komponente; $[\alpha]_D^{20} = +8,24^\circ$ (0,0979 g gel. in W. 10,0784 g). — *Chloracetyl-d,l-norleucin*, aus α -Aminocapronsäure; Prismen aus Aceton durch Zusatz von W.; F. 104—107°; ll. in Aceton, A. und Ä., unl. in W. — *Glycyl-d,l-norleucin*, Blättchen, die sich fettig anfühlen; F. 210—215°; sintert bei 210°; zersetzt sich bei 215°; wl. in k. W., mehr l. in h. W. — *α -Bromisocapronylglycyl-d,l-norleucin*, $(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, Blättchen aus Aceton durch Zusatz von W.; F. 140° nach vorherigem Sintern; ll. in Aceton, A. und Ä., unl. in W. und PAe.; gibt durch Amidierung *d,l-Leucylglycyl-d,l-norleucin*, $(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_3$, Krystalle vom F. 230—250°; sintert bei 220°; zers. sich bei 250°; swl. in h. W. — Beim Spaltungsverf. von *Glycyl-d,l-norleucin* mit Hefemacerationsaft, Pankreassaft u. Darmsaft vom Hunde nahm die anfänglich optisch-inaktive Lsg. Linksdrehung an. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 454—68. 7/8. [28/6.] Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

H. Ost, *Hydrolyse und Acetolyse der Cellulose*. (Vgl. KLEIN, Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1409; OST, KATAYAMA, Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1467; C. 1912. II. 1196.

1199.) Nach Unters. der Zus. der Hydrocellulosen wird auf Sulfolyse u. besonders Acetolyse der Cellulose eingegangen. Das Verhalten der acetolytischen Spaltungsprodd. machte auch eine eingehende Unters. der Acetylierung der Glucose notwendig. — I. Hydrocellulosen (mit Walter Ost). Zur völligen Entwässerung von Cellulose ist diese erst langsam auf 100° , dann bis 120 – 125° zu erwärmen, wenn man kein Vakuum zu Hilfe nimmt. Bei weiterem Erhitzen auf 130° , selbst 140° findet keine Gewichtsabnahme mehr statt, und die Präparate bleiben bis 140° weiß. Ähnlich verhalten sich die Hydrocellulosen. Von einer Hydrocellulose läßt sich nicht gut sprechen, denn je nach dem Grad der Säurebehandlung (nach GIBARD oder mit Eisessig-Schwefelsäure) zerbröckeln die Fasern mehr u. mehr, ihr Kupferreduktionsvermögen nimmt zu, und steigende Anteile werden l. in k., 5%ig. NaOH; schließlich entsteht ein feiner Schlamm, der aber noch deutliche Reste der ursprünglichen Faserstruktur zeigt. Die Hydrocellulosen verlangen zur Entwässerung die Temp. von 120 – 122° , doch beginnen einzelne Präparate im Gegensatz zu den Baumwollen sich bei 125 – 130° unter geringer weiterer Gewichtsabnahme schwach graugelb zu färben. — Durch eine größere Zahl von Elementaranalysen wurde nachgewiesen, daß zwischen Cellulose und Hydrocellulosen kein Unterschied in der Zus. besteht, d. h. daß in den sorgfältig bei 120 – 122° entwässerten Hydrocellulosen analytisch kein chemisch gebundenes W. nachweisbar ist. Dennoch ist nicht daran zu zweifeln, daß die Hydrocellulosen die ersten hydrolytischen Abbauprodd. der Cellulose sind. Aus dem größeren Kupferreduktionsvermögen, den viel geringeren Viscositäten ihrer Lsgg. in Kupferoxyd-ammoniak und der Lsgg. ihrer Salpeter- und Essigsäureester gegenüber den entsprechenden Lsgg. der Cellulose ist auf kleinere Moleküle der Hydrocellulosen zu schließen.

II. Während bei Hydrolyse der Cellulose mit verdünnten SS. Zwischenprodd. zwischen den Hydrocellulosen und der Glucose bisher nicht aufgefunden wurden, gelingt ein stufenweiser Abbau nach vorhergegangener Veresterung, am leichtesten und glatt über die Schwefelsäureester durch die „Sulfolyse“. Cellulose löst sich in k., konzentrierter Schwefelsäure leicht zu sauren Estern auf, die beim Stehen bei Zimmertemp. rasch in Ester von Cellulosedextrinen mit abnehmendem Mol.-Gew. übergehen u. nach dem Verdünnen mit W. durch Erhitzen auf 120° nahezu quantitativ in Glucose aufgespalten werden. Von Mühlmeister (Diss., Hannover 1913) als Zwischenprodd. dieser Sulfolyse in fester Form isolierte Schwefelsäureester mit 4,5–26% H_2SO_4 spalten beim Kochen mit A. die H_2SO_4 als Ätherschwefelsäure ab u. liefern die schwefelsäurefreien *Cellulosedextrine*. Eine Lsg. von 30 g Cellulose in 300 ccm k., 70%ig. H_2SO_4 gab nach 20-stdg. Stehen bei Zimmertemp. mit W. keine Fällung mehr, mit A. fielen 3,1 g Ester (Kupferzahl 37,8, $[\alpha]_D = +15,4^{\circ}$) und aus dem Filtrat mit Ä. weitere 4,8 g, die sehr hygroskopisch waren, trocken 18,9% H_2SO_4 enthielten, Kupferzahl 118,9, $[\alpha]_D = +54,3^{\circ}$; aus der Alkoholfällung wurden durch Verseifen mit sd. A. ca. 60% in W. unl. Dextrine (Kupferzahl 43,5) und 40% in W. l. Dextrine (Kupferzahl 57,9) erhalten. Ein großer Teil der verarbeiteten Cellulose bleibt stets in Gestalt weiter abgebauter Prodd. in den Mutterlaugen gelöst u. ist auch durch viel Ä. nicht fällbar. Soweit diese Cellulosedextrine und deren Schwefelsäureester in W. l. sind, gehen sie mit sd., 2%ig. H_2SO_4 , rascher bei 120° , ziemlich quantitativ in Glucose über, während die in W. unl. „Amyloide“ für diese Verzuckerung erst wieder mit konz. H_2SO_4 aufgespalten werden müssen. — Zum Lösen der Cellulose ist 70%ig. H_2SO_4 am geeignetsten; schwächere löst nicht mehr, stärkere bräunt und schwärzt die Prodd. bei längerem Stehen. — Die von HÖNIG und SCHUBERT (Monatshefte f. Chemie 6. 708; 7. 455) aus Cellulose mit konz., vermutlich 95%ig. H_2SO_4 in der Wärme erhaltenen „Cellulosedextrine“ waren nicht die primären Abbauprodd., sondern deren

Kondensationsprodd., die aus den echten Dextrinen durch „Reversion“ mit der konz. H_2SO_4 entstehen.

Da in den Prodd. der acetolytischen Cellulosespaltung neben krystallisierendem Glucose- α -pentaacetat erhebliche Mengen nichtkrystallisierender Sirupe auftreten, die möglicherweise andere Hexosen enthalten konnten, so mußte zunächst die Acetylierung der reinen Glucose unter verschiedenen Bedingungen untersucht werden. Bei Verss., welche die Erzielung einer möglichst großen Ausbeute an krystallisierenden Pentaacetaten bezweckten, wurden beim Behandeln von 5 g wasserfreier Glucose mit 50 ccm Essigsäureanhydrid u. 1 Tropfen konz. H_2SO_4 unter Kühlung, dann Eingießen in W. nach 1-, bezw. 16-stdg. Stehen quantitative Ausbeuten erhalten, im zweiten Fall jedoch neben den aus Gemischen beider Pentaacetate bestehenden Krystallen ca. $\frac{1}{4}$ der Gesamtausbeute an nichtkrystallisierenden Sirupen. Ohne Kühlung ist die Ausbeute etwas geringer und die Krystalle sind fast reines Pentaacetat; die unkrystallisierbaren Sirupe betragen auch hier ca. $\frac{1}{4}$ der Gesamtausbeute. — Erheblich geringer werden die Ausbeuten an Acetaten u. weniger davon krystallisiert, wenn man Glucose unter ähnlichen Bedingungen verestert, wie sie für die Acetolyse der Cellulose gewählt werden müssen, nämlich mit mehr H_2SO_4 und mit langen Zeiträumen bei mäßiger Temp.; anhaltendes Erwärmen des Acetylierungsgemisches über 50° verharzt die Glucose teilweise. Ferner bleibt beim Acetylieren mit viel H_2SO_4 (z. B. 10% des Gemisches) u. in der Wärme die Veresterung unvollständig, weil die Ester durch starke H_2SO_4 leicht wieder verseift werden; die Sirupe wurden deshalb mehrere Male nachacetyliert, indem sie mit Essigsäureanhydrid u. etwas konz. H_2SO_4 längere Zeit gelinde erwärmt wurden. Bei mehreren derartigen Verss., auch beim Nachacetylieren mit $ZnCl_2$, blieben schließlich Restsirupe von 70–73% Essigsäuregehalt und $[\alpha]_D = +40$ bis $+50^\circ$, aus denen weitere Krystalle nicht zu erzielen waren. — Die Verseifung der reinen Glucosepentaacetate zu Glucose gelingt leicht und glatt mit k., $\frac{1}{2}$ -n. $Ba(OH)_2$ in 10–15% Überschuß. Auch die Restsirupe liefern dabei im wesentlichen Glucose, außerdem einen geringen unl. Rückstand. — Die beim Acetylieren von Glucose mit Schwefelsäure als Kontaksubstanz bei sehr langer Einw. des Acetylierungsgemisches und einer Temp. von 35–40° auftretenden unkrystallisierenden Sirupe, aus denen durch Nachacetylieren keine Krystalle von Glucosepentaacetaten mehr zu gewinnen sind, bestehen demnach im wesentlichen aus Glucoseacetaten; durch kleine Mengen von Fremdstoffen, Dextrinacetate, vielleicht auch Isomaltoseacetat, ist ihr Essigsäuregehalt auf 71–73% herabgedrückt, und die noch vorhandenen Pentaacetate sind unkrystallisierbar geworden. Lävulinsäure oder deren Ester wurden nicht aufgefunden; für ein drittes isomeres Glucosepentaacetat fanden sich keine Anhaltspunkte.

IV. Ist bei der Acetolyse der Cellulose eine weitgehende Spaltung beabsichtigt, so muß dem Acetylierungsgemisch viel H_2SO_4 zugesetzt und die Dauer der Einw. bedeutend verlängert werden. Mit zu viel H_2SO_4 entstehen, namentlich in der Wärme, in Ä. unl. Schwefelsäureester oder in Ä. l. Sulfoacetate, die beim Abdampfen mit A. H_2SO_4 abspalten und die Prodd. schwärzen. Temp. über 50° wirken, wie bei Glucose, bei längerer Dauer verharzend. Bei weniger als 0,5 g H_2SO_4 auf 100 ccm Acetylierungsflüssigkeit erfolgt die Hydrolyse auch bei 60–70° viel zu langsam. Am günstigsten wirken 10 g H_2SO_4 auf 100 ccm eines Gemisches gleicher Teile Essigsäureanhydrid und Eg. bei Zimmertemp. oder 30° . Man setzt die H_2SO_4 der Acetylierungsflüssigkeit kurz vor dem Vers. zu, kühlt ab, übergießt die in einer Glasstöpselflasche befindliche Cellulose damit, mäßigt die erste Reaktionswärme durch Abkühlen und läßt verschlossen stehen. Die Veresterung geht der Molekülverkleinerung voraus, denn schon nach wenigen Stdn. ist Triacetylcellulose in dickfl. Lsg. entstanden; die im Verlauf von Tagen u. Wochen folgende

Molekülverkleinerung gibt sich an der zunehmenden Löslichkeit der mit W. gefällten Ester in A. und an der Abnahme der Wasserfällung kund. Nach Beendigung der Acetolyse gießt man die mehr oder weniger dunkel gefärbte Fl. in 6–8 Vol. W., erschöpft die Filtrate mit Ä. und läßt die sirupförmigen Abdampfrückstände des Ä. mit k. A. stehen. Die Ätherauszüge bestehen immer vorwiegend aus Glucoseacetaten, und es krystallisiert davon um so mehr auf den ersten Wurf, je weniger H_2SO_4 zur Acetolyse verwendet war. Mit 10% H_2SO_4 entsteht meist Tetraacetat, welches erst beim Nachacetylieren mit Essigsäureanhydrid und wenig H_2SO_4 krystallisierendes Pentaacetat liefert. Zunächst krystallisiert fast reines α -Pentaacetat, aus den letzten Mutterlaugen fallen Gemenge von α - und β -Pentaacetat. — Die Wasserfällungen bestehen bei sehr weit vorgeschrittener Acetolyse aus Cellobioseacetat, andernfalls auch aus amorphen Zwischenprodd. von höherem Mol.-Gew. Cellobioseacetat ist recht stabil, geht aber mit Essigsäureanhydrid, Eg. und 5–10% H_2SO_4 bei 50° in einigen Tagen, mit weniger H_2SO_4 u. bei niedriger Temp. langsamer in Dextroseacetat über.

Verss. zur Acetolyse der Cellulose bei höherer Temp. verliefen wenig glatt, am wenigsten solche bei den höchsten angewandten Temp. von 60–70° und mit wenig H_2SO_4 . Bei Zimmertemp. läßt sich die Spaltung der Cellulose bis zu Cellobiose- und Glucoseacetat in 4–6 Mon. zu Ende führen, wenn die Acetylierungsflüssigkeit wenigstens 5%, besser 10% H_2SO_4 enthält. Durch Nachacetylierung der rohen, sirupförmigen Dextroseacetate ließ sich die Ausbeute an krystallisierten Endprodd. auf 60,6% der Theorie steigern. — Die Celluloseestsirupe bestehen, wenn die Acetolyse bis zu Ende geführt war, aus ähnlichen Stoffen wie die beim Acetylieren von reiner Glucose erhaltenen Restsirupe, nämlich zur Hauptsache aus Glucoseacetaten; daneben sind vermutlich Isomaltoseacetat, Acetate von Dextrinen und anderen Fremdstoffen vorhanden, welche die Dextrosepentaacetate unkrystallisierbar machen und den Essigsäuregehalt herabdrücken. Ob die hier vorliegende Isomaltose, welche ein ll., linksdrehendes Osazon bildet (F. 172–177° aus A., $[\alpha]_{Auer} = -18^\circ$), mit der direkt aus Glucose durch Reversion mit starken SS. entstehenden, unvergärbaren Isomaltose identisch ist, steht dahin; daß aber eine Reversion des primär entstehenden Glucoseacetats bei der lange dauernden Acetolyse mit Zusatz von viel H_2SO_4 neben der Hydrolyse einhergeht, ist sehr wahrscheinlich, und damit ist die B. von Isomaltose und von Reversionsdextrinen gegeben. — Mit Einrechnung der Restsirupe ist aus der Cellulose eine Gesamtausbeute von 90% der Theorie an Glucose- und Cellobioseacetaten erzielt worden; damit liefert die Acetolyse einen neuen Beweis dafür, daß das Cellulosemolekül nur aus Glucoseresten aufgebaut ist. (LIEBIGS Ann. 398. 313–43. 15/7. [25/4.] Hannover. Techn.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖRN.

H. Ost und F. Klein, *Die Benzoyl ester der Cellulose*. Während HAUSER und MUSCHNER (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 137; C. 1913. I. 1412) beim Benzoylieren von Hydrocellulose nicht über das Monobenzoat hinausgekommen sind, haben die Vff. Verb. mit bis zu 3 Benzoylgruppen auf ein $C_6H_{10}O_2$ -Molekül erhalten können. — Benzoessäureanhydrid und Benzoessäure reagieren mit Cellulose bei Ggw. von konz. H_2SO_4 oder $ZnCl_2$ erst bei 100° und darüber, wobei die Cellulose weitgehend hydrolysiert und geschwärzt wird; setzt man zur Verflüssigung des Benzoylierungsgemisches Eg. hinzu, so entstehen Celluloseacetate. — Zur Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN übergießt man 0,5–3 g Cellulose mit der bestimmten Menge Lauge, dann nach 1–2 Stdn. und gutem Durchkneten mit Benzoylchlorid, wobei auf weiteres Durchkneten bald mehr oder weniger heftige, rasch ihr Ende erreichende Rk. unter starker Erwärmung eintritt; gereinigt wird dann durch sukzessive Extraktion mit h. W., k. A., Ä. und nochmals mit k. W. Die reinen Cellulose-

benzoate, welche noch ganz die Faserstruktur der angewandten Cellulose haben, werden bei 120—125° getrocknet; durch sd. W. oder A. werden sie nicht angegriffen. Ausgangsmaterial war teils zerschnittene und durch ein Sieb geriebene Verbandwatte (Kupferzahl 0,95), teils feinst gemahlener und durch Waschen mit A. und Ä. in ein lockeres Pulver übergeführter Baumwollsatins (Kupferzahl 0,7). Durch Vermehrung der Lauge wird die M. dünnflüssiger und die Ausbeute wesentlich größer; der Durchschnittsgrad der Benzoylierung steigt, aber nicht der Gehalt an Chlf. l. Estern. Verstärkung der Lauge erhöht im allgemeinen die Ausbeute, Abkühlung vermindert sie. — Bei Satin sind die Ausbeuten unter gleichen Bedingungen etwas besser als aus grobfaseriger Watte und erreichen mit KOH als Maximum 213% (für Dibenzolat ber. 229%), sind aber dann nur mit einem großen Aufwand an Lauge und Benzoylchlorid zu erzielen. Zuviel Benzoylchlorid verlangsamt die Rk. erheblich und vermindert die Ausbeuten; Verdünnung durch Tetrachloräthan ist unter Umständen von Vorteil. Die Ausbeuten sind bei gleichen Molen mit NaOH besser als mit KOH, als Maximum wurden mit 22,4%ig. NaOH 218%, mit 31,4%ig. KOH 211% erreicht; bei weiterer Verstärkung und Vermehrung der Laugen sinken sie wieder; die Benzoylierungskurven zeigen kein der Aufnahme von Alkali durch die Cellulose entsprechendes sprunghaftes Ansteigen. Das günstigste Molverhältnis von Alkali zu Benzoylchlorid ist bei obigen Alkalikonzentrationen 4 : 3.

Verseifung der Cellulosebenzoate durch sd. n. Lauge gibt zu hohe Werte an S. und zu niedrige an Cellulose; starke H₂SO₄ verseift die Benzoate zu langsam; glatt verseift alkoh. 1/2-n. NaOH bei Zimmertemp. binnen 10—16 Stdn. Die so wieder erhaltene, bei 120—125° getrocknete Cellulose ist gegenüber dem Ausgangsmaterial nur wenig verändert (Kupferzahl nicht über 2). — Die *Cellulosebenzoate* sind völlig unl. in A., Ä., Bzl., CS₂, CCl₄, etwas l. in Aceton, Eg. und Chlf., mehr in Pyridin, am meisten in Anilin und Anilin-Phenol (1 : 1); die quantitative Zerlegung erfordert, da das Ungelöste mit den Lösungsmitteln stark aufquillt, manchmal mehrere Wochen. Anilin-Phenol löst die Ester bis zu 59% Benzoesäure herab, Anilin solche mit 61—65% Benzoesäure, welche also dem Dibenzolat mit 66% Benzoesäure nahe kommen; Chlf. löst nur die höchst benzoylierten Prodd. mit 68—70% Benzoesäure (für Tribenzolat ber. 77,2% Benzoesäure). Die in Chlf. l. Ester sind auch in schwach benzoylierten Prodd. enthalten. Der in allen Mitteln unl. Rückstand ist sehr ungleich zusammengesetzt; ganz unveresterte Cellulose ist auch in schwach benzoylierten Prodd. nur sehr wenig enthalten. — Benzoate mit niedrigem Benzoesäuregehalt können durch nochmaliges Verestern mit derselben Lauge, leichter mit stärkerer Lauge, höher benzoyliert werden; der durch wiederholte Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN erreichbare Höchstgehalt an Benzoesäure beträgt 72,6%, entsprechend ca. 2,5 Benzoylen auf ein C₆H₁₀O₅-Molekül; die Höchstaussbeute von 226% Rohbenzoat entspricht etwa dem Dibenzolat. Daß nicht alle 3 Hydroxyle der Cellulose nach SCHOTTEN-BAUMANN verestert werden, liegt vielleicht zum Teil an der unvollkommenen Berührung mit den Benzoylierungsmitteln, hauptsächlich aber wohl daran, daß das alkal. Reagens durch seine Verseifungstendenz der Veresterung bei einem bestimmten Gleichgewicht ein Ziel setzt.

Bei der Benzoylierung der Cellulose nach WOHL (DRP. 139669; C. 1903. I. 744) mit Benzoylchlorid u. Pyridin in Nitrobenzol erfolgt in der Kälte keine Einw., bei 110—130° allmählich Erweichung und Verflüssigung; bei „basischer“ und „neutraler“ Veresterung blieben bei der Reinigung sowohl in Nitrobenzol, wie in Chlf. meist Anteile ungel., bei „saurer“ Arbeit mit überschüssigem Benzoylchlorid waren dagegen die Ester in beiden Fl. in der Regel völlig l. Die Benzoylierung mit dem basischen Pyridingemisch ergibt Ester von ähnlicher Zus. wie nach SCHOTTEN-BAUMANN mit nicht über 73% Benzoesäure in den in Chlf. l. Anteilen,

letztere aber reichlicher; leicht und glatt erhält man aber reines *Tribenzoat* (77% Benzoessäure, 34% Cellulose) mit dem sauren Pyridingemisch (3 Stdn. bei 120—130°), wobei auch die Ausbeute (293%) die Theorie erreicht. — Die nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellten, in Chlf. l. Benzoate bilden in der Regel leidlich elastische Films, die aber bei mehrmaligem Nachbenzoylieren immer spröder werden; dies beweist, daß auch bei alkal. Benzoylierung Hydrolyse unter Molekülverkleinerung einsetzt, die aber nicht so rasch verläuft wie bei der Acetylierung mit Hilfe von H_2SO_4 oder $ZnCl_2$. Erheblich stärker ist die Hydrolyse beim Benzoylieren mit dem Pyridingemisch infolge des mehrstündigen Erhitzens auf 120—130°; die aus so dargestellten Benzoaten regenerierten Cellulosen hatten die Kupferzahlen 4,19 (bei saurer Benzoylierung) und 3,91 (bei basischer Benzoylierung).

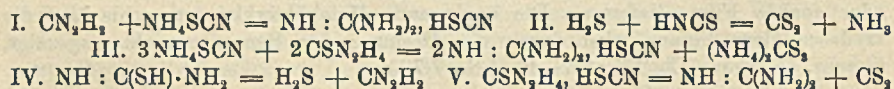
Mit Flintsteinkugeln zu feinstem Schleim gemahlene Baumwolle verhält sich bei der Benzoylierung nicht wesentlich anders als im Holländer zerkleinerte. — Durch mehrwöchentliche Einw. von Lauge unter starker Molekülverkleinerung entstandene „alkalisierte Cellulose“ liefert nach SCHOTTEN-BAUMANN bedeutend weniger Gesamtbenzoat, aber mehr in Chlf. Lösliches mit 70—71% Benzoessäure; die Films sind sehr spröde. Mit saurem Pyridingemisch entsteht Tribenzoat. — Ähnlich verhält sich aus Viscose regenerierte Cellulose; solche aus junger Viscose ist ziemlich reaktionsfähig, und die Benzoate liefern elastische Films, während Cellulose aus alter Viscose sich schlecht benzoyliert, und die bis zu 30% in Chlf. l. Benzoate sehr spröde Films geben; mit saurem Pyridingemisch liefern auch diese Cellulosen glatt Tribenzoat. — Fast das nämliche ist bei aus junger und aus alter Kupferoxydammoniaklg. gefällter Cellulose der Fall. — *Hydrocellulosen* nach GIRARD von verschiedenem Grad der Hydrolyse geben nach SCHOTTEN-BAUMANN etwas weniger Benzoat, aber bis zu 50% in Chlf. Lösliches mit 71 bis 72,4% Benzoessäure; mit der sauren Pyridinmischung entsteht leicht Tribenzoat. Alle Films sind recht spröde. — Auch „Amyloid“ und weiter abgebaute *Cellulose-dextrine* lassen sich nach SCHOTTEN-BAUMANN nicht bis zu Tribenzoaten verestern; man kann aber Dextrintribenzoate leicht aus den Verseifungsprodd. von Dextrinacetaten mit dem sauren Pyridingemisch darstellen. — Die Cellulosebenzoate drehen in Chlf. im Gegensatz zu den Acetaten rechts; die Tribenzoate hatten $[\alpha]_D = +26$ bis $+27^\circ$, die in Chlf. l. Ester mit 70—72% Benzoessäure $[\alpha]_D = +20$ bis $+22^\circ$, einerlei, ob sie aus frischer oder aus vorbehandelter oder regenerierter Cellulose oder aus Hydrocellulose dargestellt waren, und ob sie elastische oder spröde Films lieferten. Die beginnende Molekülverkleinerung bis über die Hydrocellulose hinaus wird durch die Drehung der Benzoate nicht angezeigt. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 437—40. 1/8. [7/7.]) HÖHN.

C. Haussermann, *Über das Verhalten der Cellulose gegen reine Salpetersäure*. II. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1761; C. 1910. II. 1289.) Wie Baumwolle wird auch *Sulfitzellstoff* durch k. konz. HNO_3 in mehr oder weniger stickstoffreiche Prodd. übergeführt. HNO_3 der D. 1,495 lieferte ein Prod. mit 11,1% N, S. der D. 1,48 bei 3—4-tägiger Einw. ein Prod. mit 9,6% N. Mit viel überschüssiger S. geht Sulfitzellstoff auch bei gewöhnlicher Temp. im Lauf einiger Monate vollständig in säure- und wasserlös. Substanzen über. Mit 100—150 Tln. k. HNO_3 der D. 1,47 quillt in Fäserchen zerteilter Sulfitzellstoff auf und liefert eine sirupöse Fl., aus der beim Eingießen in W. weiße, 8% N enthaltende Flocken ausfallen. Weniger stark quellend wirkt S. der D. 1,46, die zu einem Prod. mit 7,5% N führt, während durch S. der D. 1,4 die Stuktur der Fasern unter B. eines Prod. mit höchstens 2,3% N nur ganz allmählich verändert wird. In w. konz. SS. ist Sulfitzellstoff rasch l.; bei baldigem Eingießen in k. W. scheiden sich amorphe, in A.-Ä. nur teilweise l. Nitrocellulosen aus.

Aus Baumwolle durch ca. 1-jähriges Stehen mit k. HNO_3 der D. 1,1 bei Zimmertemp. dargestellte *Hydrocellulose* ist in k. HNO_3 der D. 1,5, 1,485, 1,48 und 1,4 nur wl. und liefert damit *Nitrohydrocellulosen* mit 13,0, bezw. 9,5, 8,9 u. 2,3% N; beim Erwärmen mit S. der D. 1,4 und darüber geht sie rasch in Lsg. Analog dargestellte Zellstoffhydrocellulose gibt mit SS. der D. 1,95, 1,48, 1,45 und 1,4 Prodd. mit 11,2, 8,8, 6,6 u. 2,1% N, die sich gegen Lösungsmitteln annähernd ebenso wie aus Baumwolle dargestellte Nitrocellulosen von gleichem N-Gehalt verhalten; doch lösen sich weder die hochnitrierten Hydrocellulosen, noch der hochnitrierte Zellstoff rückstandslos in Aceton auf. — Die Angabe (l. c.), Baumwolle werde durch HNO_3 der D. 1,48—1,50 innerhalb 24 Stdn. in Pyroxyline mit 9—12,5% N umgewandelt, ist dahin zu ergänzen, daß zur vollständigen Nitrierung durch SS. der D. 1,49—1,48 ein etwas längerer Zeitraum erforderlich ist, und daß insbesondere S. der D. 1,48 erst nach mehrwöchentlicher Einw. zu einem Präparat mit dem maximalen Gehalt von 9,5% N führt. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 456. 15/8. [14/7.]) HÖHN.

Hans Krall, Über Guanidintrihodanat; seine Bildung aus Ammoniumrhodanat.

Werden Ammoniumrhodanat oder Thioharnstoff auf 180° erhitzt, so beginnt unter Entweichen flüchtiger Prodd. die B. von Guanidintrihodanat. (Vgl. VOLHARD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 92.) Diese Rk. wurde vom Vf. eingehender studiert. Alle Verss. wurden mit dem reinen, künstlich dargestellten Gleichgewichtsgemisch, enthaltend 25% Thioharnstoff u. 75% Ammoniumrhodanat (vgl. REYNOLDS, WERNER, Journ. Chem. Soc. London 83. 1; C. 1903. I. 447) ausgeführt, weil hierbei die wenigsten flüchtigen Prodd. auftreten. Solche sind H_2S , NH_3 , CS_2 , Rhodanwasserstoff oder deren Reaktionsprodd. Ihre Menge wechselt mit der Temp., der Dauer des Erhitzens u. der Gestalt des Gefäßes. — Die Verss. zeigen, daß die Umwandlung denselben Verlauf nimmt von 170° an bis zu 235° u. wahrscheinlich darüber hinaus, u. daß das Gleichgewicht zwischen Thioharnstoff und Ammoniumrhodanat wie bei der tieferen Temp. erhalten zu bleiben scheint. Die wesentlichste Änderung über 170° scheint die Spaltung des Thioharnstoffs in Cyanamid und H_2S zu sein; ersteres verbindet sich dann (vgl. I.) mit Ammoniumrhodanat zu Guanidintrihodanat. Der gebildete Schwefelkohlenstoff ist offenbar auf die Rk. von durch Dissoziation entstandenem Rhodanwasserstoff (oder von Isothiocyansäure) mit H_2S zurückzuführen (II.). Stets wurden gelbe Krystalle von Ammoniumtrithiocarbonat gebildet.



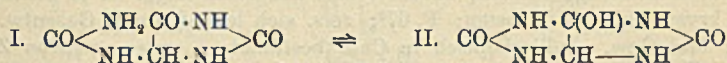
Die beste einfache Gleichung für die gesamte Veränderung dürfte Gleichung (III.) sein. Die theoretische Ausbeute an Guanidin wird aber niemals erreicht, 1. infolge der Massenwrkg. u. der B. von Melamin und ähnlichen Verbb. aus dem reaktiven Cyanamid, 2. infolge der nicht vollen Beständigkeit des Guanidintrihodanats bei den Versuchstemp., dessen Bildungsrk. (I.) umkehrbar zu sein scheint.

Während Thioharnstoff sich also in NH_3 u. Isothiocyansäure umwandeln läßt (vgl. WERNER, Journ. Chem. Soc. London 101. 2186; C. 1913. I. 793), scheint er bei höherer Temp. teilweise in die isomere Form überzugehen, welche leicht H_2S abgeben kann (vgl. IV.), während andererseits die Menge von gebildetem NH_3 und Isothiocyansäure (CS_2) zurückgeht. In Übereinstimmung mit dieser Anschauung war es möglich, Guanidin bei niedriger Temp. durch Reduktion des Druckes zu erhalten. — Die regelmäßige u. reichliche B. von CS_2 bei allen Versuchen scheint darauf hinzudeuten, daß dieses ein primäres Prod. wäre; deswegen wurde auch die B. von Thioharnstoffrhodanat als Zwischenprod. in Betracht gezogen, welches sich

nach (V.) in Guanidin u. CS_2 zersetzen konnte. Jedoch waren die Versuche, ein solches Salz herzustellen, sämtlich erfolglos geblieben.

Zur *Herst. des Guanidins* (60% Ausbeute) erwiesen sich als beste Bedingungen 4-stdg. Erhitzen des Gleichgewichtsgemisches in einem enghalsigen Kolben bei 200° . — Zur Analyse wurde die Schmelze gekühlt, in W. gelöst, die Lsg. bei 10 bis 15 g auf 500, bei etwa 5 g auf 250 ccm aufgefüllt. — *Analyse der Gemische.* Bestimmung des Thioharnstoffs. 10 ccm der Lsg. wurden zu 500 ccm W. gefügt, 5 ccm H_2SO_4 (1 in 8) u. 4 ccm 1%ig. frischer Stärkelsg. zugegeben, dann mit $\frac{1}{10}$ -n. Jod zur voll blauen Farbe titriert. — Bestimmung von NH_3 . 50 ccm der Lsg. werden 45 Minuten lang mit 300 ccm W. und überschüssigem, geglühtem MgO gekocht, das Destillat in 25 ccm $\frac{1}{1}$ -n. S. geleitet und mit $\frac{1}{1}$ -n. NaOH und Methylorange titriert. Unter diesen Bedingungen wird das gesamte Ammoniak freigemacht, während das Guanidin nicht wesentlich hydrolysiert wird. — Bestimmung des Gesamtrhodanats. 10 ccm der Lsg., 20 ccm W., 5 ccm verd. HNO_3 (1 in 8) u. 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg. werden verschlossen geschüttelt, 2 Tropfen 10%ig. Eisenalaunlg. zugefügt u. mit $\frac{1}{10}$ -n. KSCN -Lsg. titriert. — Guanidinhodanat wurde aus Gesamtrhodanat minus Ammoniumrhodanat berechnet. — *Guanidinpikrat*; orange Nadeln, werden dunkel bei etwa 270° u. zers. sich bei 285 bis 290° unter Wärmeentw.; explodieren bei raschem Erhitzen; bei 12° ist die Löslichkeit $< 7 : 10000$, aber größer bei Ggw. von Salzen; noch weniger l. ist das *Pikrat des Melamins*, kanariengelbe Nadeln, werden bei 240° dunkel und bei etwa 300° schwarz. — *Guanidinhodanat* krystallisiert farblos aus Essigester; 100 g Essigester l. etwa 20 g davon, etwa 3 g NH_4SCN u. 3. g Thioharnstoff bei gewöhnlicher Temp., aber 40 g Guanidinhodanat beim Kp. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1378—91. Juli. Univ. Chem. Lab. Trinity Coll. Dublin.) BLOCH.

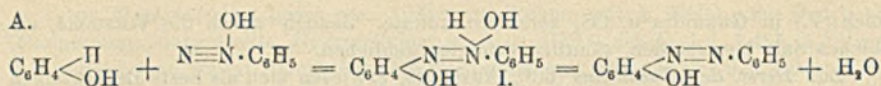
Arthur Walsh Titherley, *Die Konstitution des Allantoins*. Die Eigenschaften des *Allantoins* (BILTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2000; C. 1910. II. 655) lassen sich leicht erklären, wenn man demselben analog der Metoxazontautomerie (Journ. Chem. Soc. London 97. 200; C. 1910. I. 1263) Tautomerie im Sinne des Schemas:



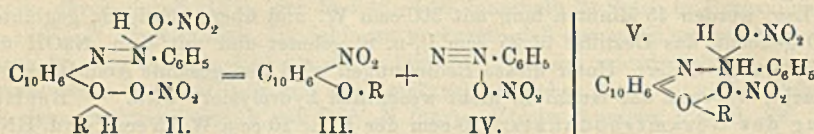
zuschreibt. Die Metallsalze des Allantoins dürften sich von der unsym. Form I. ableiten, während in mineralaurer Lsg. die mehrbasische Form II. existiert. Ein Anzeichen dieser Tautomerie läßt sich darin erkennen, daß sich Allantoin zum Unterschied von Harnstoff erst in HNO_3 (D. 1,4) löst, worauf nach einigen Min. das wl. Nitrat sich abscheidet, nachdem sich das II. cyclische Nitrat in das dem Harnstoffnitrat ähnliche offene Nitrat umgelagert hat. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1336—38. Juli. Liverpool. Univ. Organ. Lab.) FRANZ.

A. F. Holleman, *Untersuchungen über die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, im Laufe der Jahre 1910, 1911 und 1912*. Zusammenfassender Bericht über die Arbeiten auf den Gebieten der quantitativen Best. von Isomeren in einem Gemische von substituierten Benzolderivaten, der Einführung eines zweiten Substituenten in ein Mono- und eines dritten Substituenten in ein Bisubstitutionsprod. des Benzols. (Chemisch Weekblad 10. 604—20. 12/7. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

G. Charrier und G. Ferreri, *Über den Mechanismus der Bildung und Spaltung der Oxyazoverbindungen*. (Vgl. auch S. 671.) Für die B. der Oxyazoverbb. wird das auf S. 1298 befindliche Schema A. in Betracht gezogen.



Allerdings ist das Zwischenglied (I.) noch niemals isoliert worden. Eine Stütze findet aber diese Formulierung in einem Vorgang, der zwar gerade entgegengesetzt, aber doch über dieselben Zwischenstufen verläuft, nämlich der Einw. von HNO_3 auf die fertigen Alkoxyverbb. Es entsteht zunächst das Nitrat (II.), das von den Vff. folgendermaßen formuliert wird:



(Die andere noch mögliche Diammoniumformel wird für weniger wahrscheinlich erklärt, teils wegen der Analogie mit den Chlorhydraten, teils weil bei der spontanen Zers. der Nitrate unter anderem auch Nitrophenylazo- β -naphthol auftritt.) Dieses Nitrat (II.) wird dann in einer zweiten Phase der Rk. weiterhin in Nitro-naphtholäther (III.) und Diazoniumnitrat (IV.) zerlegt. In derselben Weise läßt sich der Vorgang auch bei Annahme der Chinonformel (V.) für das Nitrat deuten. Ähnlich dürfte wohl auch die Einw. von PbO_3 in Ggw. von Schwefelsäure (vgl. LAUTH, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 6. 94) oder die Einw. anderer Oxydationsmittel wie Cl, Br etc. in saurer Lsg. zu deuten sein. Die Entstehung des 1,6-Dinitro-naphtholäthers (vgl. Gazz. chim. ital. 42. II. 117; C. 1912. II. 1280) erklärt sich durch Einw. der bei der Rk. frei werdenden HNO_3 auf den primär entstehenden 1-Nitro-2-naphtholäther.

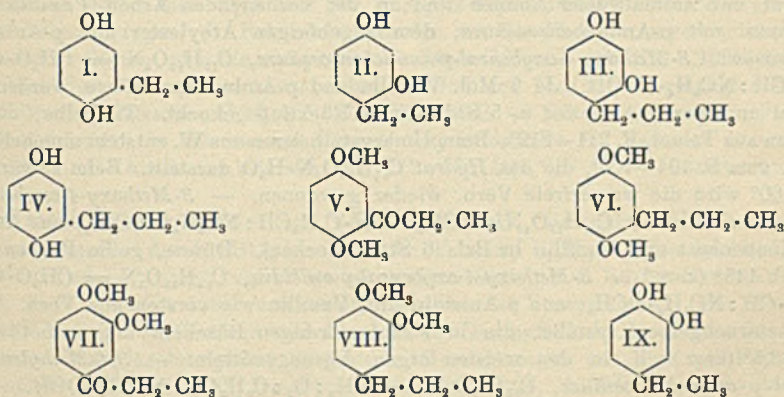
Nitrat des Methyläthers des Phenylazo- β -naphthols, $C_{17}H_{14}ON_2 \cdot 2HNO_3$ (Formel II., $R = \cdot CH_3$), B. aus dem Methyläther in Ä. und einer äth. Lsg. von HNO_3 (durch Schütteln von Salpetersäure — D. 1,48 — mit Ä. unter Eiskühlung); rote, metallglänzende, seidenartige Nadeln, scheidet sich aus konz. Lsgg. ab in cantharidengrünen, krystallinischen Krusten; F. 67°; zers. sich lebhaft unter Gasentw. gegen 69–70°; Mol.-Gew. ebullioskopisch in Chlf. bestimmt; l. unter partieller Zers. in A.; wl. in Ä., Bzl., unl. in Lg., mäßig l. in w. Chlf., scheidet sich daraus in goldenen Blättchen ab; wird von W. sofort hydrolysiert. Zers. sich mit äußerster Leichtigkeit in 1-Nitro-2-naphtholmethyläther (F. 127–128°) und Phenyl Diazoniumnitrat, also Vorsicht beim Erwärmen. Besonders leicht geht diese Zers. vor sich in Ggw. von geringen Mengen von Phenylazo- β -naphthol, diese Einw. ist aber anscheinend keine katalytische, sondern nur auf eine gekuppelte Rk. zurückzuführen, da das Nitrat des Phenylazo- β -naphthols selber viel leichter zersetzlich ist als diejenigen seiner Äther. Am besten erhält man die Spaltstücke, wenn man in kleinen Portionen bis etwas über den F. erhitzt. — Methyläther des 1-Nitro-2-naphthols, gelbe Prismen, F. 127–128°; liefert bei schwachem Erwärmen mit überschüssiger HNO_3 (D. 1,40) den Methyläther des 1,6-Dinitro-2-naphthols, $C_{11}H_8N_2O_6$, Krystalle aus A., F. 157 bis 158°.

Nitrat des Äthyläthers des Phenylazo- β -naphthols, $C_{19}H_{16}ON_2 \cdot 2HNO_3$, rubinrote, prismatische Tafeln mit cantharidengrünem Reflex, F. 80–81° unter lebhafter Zers.; wl. in Ä., leichter l. in A. unter partieller Dissoziation, l. in Chlf., fast unl. in Bzl. und Lg. An der Luft lange Zeit haltbar; wird von W. sofort hydrolysiert. Zeigt große Neigung zur Zers. wie der Methyläther. Diese wird hervorgerufen durch Einw. der Wärme; durch Einw. geringer Mengen von äth. Lsg. von HNO_3 bei vermindertem Druck, oder auch, aber langsamer bei gewöhnlichem Druck; end-

lich bei längerem Stehenlassen des Salzes im geschlossenen Gefäß; im letzten Falle entsteht gleichzeitig eine krystallinische Verb., welche bei 220° erweicht u. zwischen 225—230° schm., also entweder als unreines *p*-Nitrophenylazo- β -naphthol oder als ein Gemisch der *o*- und *p*-Verb. betrachtet werden muß. Auch der Äthyläther gibt beim Erwärmen mit HNO₃ (D. 1,40) den Äthyläther des 1,6-Dinitronaphthols (2), C₁₀H₈ $\left\langle \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{O} \end{matrix} \right\rangle \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Krystalle aus verd. A., F. 137—140°. Das Dinitrat des freien Phenylazo- β -naphthols, auf demselben Wege erhalten wie die Salze der Äther, bildet dunkelrote, krystallinische Krusten mit metallischem Reflex und ist sehr unstabil, es raucht an der Luft und zers. sich auch in äth. Lsg., in Ggw. von HNO₃, so daß das Salz nicht rein erhalten werden kann. Als Spaltstücke wurden Phenyl-diazoniumnitrat, *p*-Nitrophenylazo- β -naphthol und 1,6-Dinitro-2-naphthol festgestellt. (Gazz. chim. ital. 43. II. 148—62. 20/8. [25/4.] Turin. Chem. Inst. der Univ.)

CZENSNY.

Treat B. Johnson und Willard W. Hodge, Eine neue Methode zur Synthese der höheren Phenole. Vf. hat eine Reihe von Ketonen mit (OH) oder Äther-(OCH₃, OC₂H₅) Radikalen durch Reduktion mit Zinkamalgam in die entsprechenden Alkylprodd. übergeführt. *Methyläther des 4-Äthylphenols*, C₉H₁₀O = CH₃O·C₆H₄·CH₂·CH₃. Durch Reduktion von *p*-Acetylanisol, CH₃O·C₆H₄·COCH₃, mit Zinkamalgam und HCl herstellbar. Kp. 195—198°. — *Äthyläther des 4-Äthylphenols*, C₁₀H₁₄O = C₂H₅O·C₆H₄·CH₂·CH₃. Durch Reduktion von *p*-Acetylphenetol, C₂H₅O·C₆H₄·COCH₃, herstellbar. Kp. 208°. — *Äthyläther des 4-Propylphenols*, C₁₁H₁₆O = C₃H₇O·C₆H₄·CH₂·CH₃. Durch Reduktion des *p*-Propenylphenetols, C₄H₉O·C₆H₄·CH=CH·CH₃, herstellbar. Kp. 223—230°. — *Äthylhydrochinon* = 1,4-Dioxy-2-äthylbenzol, C₈H₁₀O₂ = I. Aus Acetylhydrochinon, (HO)₂·C₆H₃·COCH₃, durch Reduktion gewonnen. Das Reaktionsgemisch wird 10 Stdn. auf dem Sandbade erhitzt. Aus h. W. Platten oder Prismen. F. 112—113°. Aus Bzl. farblose Prismen. F. 113—114°. — *Äthylresorcin* = 1-Äthyl-2,4-dioxybenzol, C₈H₁₀O₂ = II.



Aus Acetylresorcin, (HO)₂·C₆H₃·COCH₃, bei der Reduktion mit Zinkamalgam gewinnbar. Aus h. Bzl. farblose, prismatische Krystalle. F. 98—99°; l. in W., A., Ä. und Eg. — *Propylresorcin* = 1-Propyl-2,4-dioxybenzol, C₉H₁₂O₂ = III. Aus Propionylresorcin, (HO)₂·C₆H₃·COCH₂CH₃, bei der Reduktion entstehend. Aus Bzl. Prismen. F. 82—83°; l. in W., A., Ä. und Bzl. — *Propylhydrochinon* = 1,4-Oxy-2-propylbenzol, C₉H₁₂O₂ = IV. Aus Propionylhydrochinon, (HO)₂·C₆H₃·COCH₂CH₃, bei der Reduktion; sl. in A. und Ä., l. in k. Bzl., h. W. und PAe. Aus h. Bzl. Büschel mikroskopischer Nadeln. F. 86°. — 1,4-Dimethoxy-2-propionylbenzol,

$C_{11}H_{14}O_3 = V.$ Der Dimethyläther des Hydrochinons wird in PAe. mit $AlCl_3$ erwärmt und Propionylchlorid langsam zugefügt. Zur Vervollständigung der Rk. wird 30 Stdn. erwärmt. Kp.₁₃ 167—169°. Hellgelbes, an der Luft sich schnell dunkel färbendes Öl. — Das Keton gibt, mit Zinkamalgam und HCl reduziert, *1,4-Dimethoxy-2-propylbenzol*, $C_{11}H_{16}O_2 = VI.$ Kp. 240—246°. — *1-Propionyl-3,4-dimethoxybenzol* (Propionylveratrol), $C_{11}H_{14}O_3 = VII.$ Mittels der FRIEDEL-CRAFTSchen Synthese aus Propionylchlorid und Veratrol bei Ggw. von $AlCl_3$ herstellbar. Aus Ä., PAe. vom F. 60°. — Das Keton gibt bei der Reduktion *1-Propyl-3,4-dimethoxybenzol* (Propylveratrol), $C_{11}H_{16}O_2 = VIII.$ Kp. 246—247°. Diese Verb. ist von biochemischem Interesse. Der Monomethyläther des Propylpyrocatechins, $OCH_3(1)OH(2)C_6H_3 \cdot C_2H_7(4)$, eines höheren Homologen des Guajacols, $OCH_3(1)OH(2) \cdot C_6H_4$. Kommt in der Natur als Cörolignol oder Blauöl vor. PASTROVICH (Monatshefte f. Chemie 4. 188) isolierte die Verb. aus Buchenholzteeöl. Diese Verb. läßt sich leicht in das Propylpyrocatechin überführen. F. 56°. Die gleiche Verb. wurde synthetisch von DELANGE (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 659) erhalten. — *1-Chloracet-3,4-dioxybenzol* (Chloracetpyrocatechin) (DELANGE, C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1702), $C_8H_7O_3Cl = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl$, gibt bei der Reduktion mit Zinkamalgam *1-Äthyl-3,4-dioxybenzol* (Äthylpyrocatechin), $C_9H_{10}O_2 = IX.$ Hellgelbes Öl. Kp.₅₅ 172—175°. An der Luft tritt leicht Braunfärbung ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1014—23. August. [11/6.] New Haven. Conn. Sheffield Lab. of YALE Univ.)
STEINHORST.

Alvin S. Wheeler, L. E. Stacy und L. B. Rhodes, *Die Kondensation von Vanillin und Piperonal mit einigen aromatischen Aminen.* In früheren Arbeiten haben Vff. (WHEELER u. WELLER, Journ. Americ. Chem. Soc. 24. 1063; C. 1903. I. 140; WHEELER, Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 136; C. 1908. I. 935 und WHEELER und JORDAN, Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 937; C. 1909. II. 1418) Chloral mit aromatischen Aminen und in der vorliegenden Arbeit *Vanillin* und *Piperonal* mit p-Aminobenzoesäure, dem zugehörigen Äthylester und p-Anisidin kondensiert. *3-Methoxy-4-oxybenzal-p-aminobenzoesäure*, $C_{15}H_{13}O_4N = CH_3O \cdot OH \cdot C_6H_4CH : NC_6H_4 \cdot COOH$. Je 1 Mol. Vanillin und p-Aminobenzoesäure werden in Toluol und wenig A. gelöst u. 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Tiefgelbe, dünne Platten aus Toluol, F. 211—212°. Beim Umkrystallisieren aus W. entsteht eine hellrote Verb. vom F. 104—106°, die das *Hydrat* $C_{15}H_{13}O_4N \cdot H_2O$ darstellt. Beim Erwärmen auf 100° wird die wasserfreie Verb. wieder gewonnen. — *3-Methoxy-4-oxybenzal-äthyl-p-aminobenzoat*, $C_{17}H_{17}O_4N = CH_3O \cdot OH \cdot C_6H_4CH : NC_6H_4CO_2C_2H_5$, aus Äthyl-p-aminobenzoat und Vanillin in Bzl. (6 Stdn. Kochen). Dünne, gelbe Platten aus A. F. 145° (korr.). — *3-Methoxy-4-oxybenzal-p-anisidin*, $C_{15}H_{15}O_3N = CH_3O \cdot OH \cdot C_6H_3 \cdot CH : NC_6H_4 \cdot OCH_3$, aus p-Anisidin und Vanillin wie vorstehende Verb. Aus Lg. schwachgelbe Krystalle, die in strahlenförmigen Büscheln angeordnet sind, F. 133,5° (korr.); ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln. — *3,4-Methylenoxybenzal-p-aminobenzoesäure*, $C_{16}H_{11}O_4N = CH_2 : O_2 : C_6H_3CH : NC_6H_4COOH$. Aus Piperonal und p-Aminobenzoesäure in Toluol (9 Stdn. Kochen). Hellgelbe, aus Toluol, bezw. W. umkrystallisierbare Prismen. F. 233—234°. Nebenbei entsteht eine Verb. vom F. 171—173°, die noch nicht als Dibenzylidenderivat identifiziert werden konnte. — *3,4-Methylenoxybenzaläthyl-p-aminobenzoat*, $C_{17}H_{15}O_3N = CH_2 : O_2 : C_6H_3CH : NC_6H_4 \cdot COOC_2H_5$. Aus Piperonal und Äthyl-p-aminobenzoat in Bzl. (6 Stdn. Kochen). Aus Lg. lange, schwachgelbe, glänzende Nadeln, F. 109° (korr.). — *3,4-Methylenoxybenzal-p-anisidin*, $C_{16}H_{13}O_3N = CH_2 : O_2 : C_6H_3CH : NC_6H_4OCH_3$. Aus Piperonal und p-Anisidin herstellbar. Aus Lg. oder Bzl. hellgelbe Nadeln, die in federförmigen Gruppen angeordnet sind. F. 117,5° (korr.). (Journ. Americ.

Chem. Soc. 35. 976—78. August. [6/6.] Chapel Hill. N. C. Organ.-Chem. Lab. of the Univ. of North Carolina.) STEINHORST.

Basik Lal Datta und Tarapada Ghosh, *Die Herstellung von Benzoylchloramid*. Fein gepulvertes *Benzamid* wird in W. suspendiert und in die Suspension genügend lange gasförmiges Chlor eingeleitet. Das aus W. umkrystallisierte *Benzoylchloramid* muß den F. 116° haben, früher darf mit der Einleitung von Chlorgas nicht aufgehört werden. Aus h. W. kleine, krystallinische Nadeln vom F. 116°. — Versetzt man eine wss. Suspension von *Benzamid* mit wenig Eg. und einer konz. Chlorkalklg., so erhält man eine Verb. vom F. 153—163° (unter Zers.), diese Verb. soll später näher untersucht werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1044—45. Aug. [24/6.] Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) STEINHORST.

J. Bougault, *Über die Phenyl- γ -oxycrotonsäure*. (Vgl. S. 39.) Vf. neigt jetzt mehr dahin, dem Isomerisierungsprod. der Phenyl- α -oxycrotonsäure die Konstitution $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH : CH \cdot COOH$ zuzuerteilen, während er anfangs die Formel $C_6H_5 \cdot COH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ aufgestellt hatte. Ein sicherer Beweis für die Richtigkeit der neuen Formel ließ sich indessen nicht erbringen, da die Rkk. der S. durch beide Formeln erklärt werden können. So liefert die Phenyl- γ -oxycrotonsäure bei der Reduktion durch Na-Amalgam *Phenylisocrotonsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid in der Kälte in Ggw. einiger Tropfen konz. H_2SO_4 das *Phenyl- Δ_1 -crotonsäurelacton*, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O$, bei der Behandlung mit Benzoylchlorid in Ggw. von Pyridin das *Phenyl- Δ_2 -crotonsäurelacton*, $C_6H_5 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$, bei der Behandlung mit Jod und Na_2CO_3 die *Benzoylacrylsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot COOH$. Nur der Abbau der Phenyl- γ -oxycrotonsäure durch $KMnO_4$ — es entsteht nur Oxalsäure, aber keine Malonsäure — scheint zugunsten der neuen Formel zu sprechen. — Das obige Phenyl- Δ_1 -crotonsäurelacton erhält man auch aus der *Phenyl- α -oxycrotonsäure* unter den gleichen Versuchsbedingungen. — Behandelt man das aus der Phenyl- α -oxycrotonsäure erhaltliche Jodlacton oder die entsprechende Säure $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHJ \cdot CHOH \cdot COOH$, oder die Phenyl- α -oxycrotonsäure selbst mit Jod und Na_2CO_3 , so gelangt man zur *Benzalprentraubensäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot COOH$. — Die Umlagerung der Phenyl- α -oxycrotonsäure in die isomere Phenyl- γ -oxycrotonsäure ist begrenzt u. umkehrbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 377—79. [11/8.*]) DÜSTERBEHN.

Martin Onslow Forster und David Cardwell, *Geranylchlorid*. Geraniol u. Linalool werden durch $SOCl_2$ in dasselbe Chlorid, $C_{10}H_{17}Cl$ (*Linalylchlorid* von DUPONT und LABAUNE; vgl. Wiss. u. industr. Berichte v. ROURE-BERTRAND fils [3] 3. 3; C. 1911. II. 138), verwandelt, das unter der Voraussetzung einer Strukturverschiedenheit von Geraniol und Linalool als Geranylchlorid anzusehen ist, weil das aus Geranylacetessigester dargestellte Geranylacetone mit dem aus Farnesenitril erhaltenen Dihydro- ψ -jonon (KERSCHAUM, S. 504) identisch ist und Farnesol bei der Ozonidspaltung (HARRIES, HAARMANN, S. 505) keine Lävulinsäure geben könnte, wenn Geranylacetone Linalylacetone wäre. Als Nebenprod. von Geranylchlorid entsteht ein KW-stoff $C_{10}H_{16}$, der seiner B. nach durch Abspaltung des β -Cl mit γ -H $\Delta^{1,4(8)}$ -p-Menthadien sein müßte, doch steht seine Identität mit Terpinolen noch keineswegs fest.

Experimentelles. *Geranylchlorid* (β -Chlor- β, ζ -dimethyl- $\Delta^{\beta, \zeta}$ -octadien), $C_{10}H_{17}Cl = CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2Cl$, aus 100 g Geraniol oder Linalool in 50 g Pyridin und 85 g $SOCl_2$ (bei 0° langsam zusammengegeben) bei 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade, farblose Fl., Kp_{14} 103°, D_{25} 0,918,

$n_D = 1,4741$; *Nitrosat*, $C_{10}H_{17}O_4N_2Cl$ (vgl. FORSTER, VAN GELDEREN, Journ. Chem. Soc. London 99. 2059; C. 1912. I. 140), aus 2,5 g Geranylchlorid, 5 ccm Amylnitrit, 6 ccm Eg. und 2,5 ccm rauchender HNO_3 unter Kühlung, Krystalle aus Aceton + W., F. 101° (lebhaft Zers.), ll. in Bzl., Chlf., l. in w. Methylalkohol, un. in PAe. — *KW-stoff* $C_{10}H_{16}$, farblose Fl., Kp.₇₆₈ $174-176^\circ$, Kp.₁₄ 75° , D.²⁵ 0,836, $n_D = 1,4725$; Tetrabromid, Hydrobromid, Nitroschlorid krystallisieren nicht; *Nitrosat*, $C_{10}H_{16}O_4N_2$, aus 4 ccm KW-stoff $C_{10}H_{16}$, 10 ccm Amylnitrit, 12 ccm Eg. und 5 ccm rauchender HNO_3 , farblose Krystalle aus Essigester, F. 131° (lebhaft Zers.). — *Geranyläthyläther*, $C_{12}H_{22}O = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot C_2H_5$, aus 8,5 g Geranylchlorid bei 1-stdg. Erhitzen mit einer Lsg. von 1,2 g Na in 25 ccm A., Fl., Kp.₁₀ 115° , D.²⁵ 0,864, $n_D = 1,4662$. — *KW-stoff* $C_{10}H_{18}$ (β, ζ -Dimethyl- $\Delta^{\beta, \zeta}$ -octadien), aus 10 g Geranylchlorid in 100 ccm 50%ig. Essigsäure bei 1-stdg. Erhitzen mit 15 g Zn-Staub, Öl, Kp.₇₈₃ 161° , Kp.₃₀ 65° , D.²⁵ 0,768, $n_D = 1,4458$; wenn der KW-stoff die angenehme Konstitution des Dihydromyrcens (ENKLAAR, Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 157; C. 1907. II. 679) hat, so würde damit eine weitere Stütze für die Konstitution des Geranylchlorids in der Synthese des Dihydromyrcens von TIFFENEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1153; C. 1908. II. 248) gefunden sein. — *Geranylamin* (β -Amino- β, ζ -dimethyl- $\Delta^{\beta, \zeta}$ -octadien), $C_{10}H_{19}N = CH_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$, aus 40 g Geranylchlorid in 250 ccm A. beim 8-stdg. Schütteln mit 24 g Natriumazid in 80 ccm W. u. Behandeln des durch W. abgeschiedenen öligen Azoimids, in 200 ccm Eg. und 100 ccm W. suspendiert, mit 50 g Zn-Staub unter Kühlung, farblose Fl., Kp.₁₉ 105° , D.²⁵ 0,829, $n_D = 1,4727$. Hydrochlorid, F. ca. 120° nach dem Dunkelwerden bei ca. 100° , sil. in W. Pikrat, $C_{10}H_{19}N \cdot C_6H_8O_7N_3$, goldene Blättchen aus W., F. $117-119^\circ$. — *Acetylderivat*, $C_{12}H_{21}ON$, Fl., Kp.₁₃ 191° . — *Carbamid*, $C_{11}H_{20}ON_2$, aus Geranylaminhydrochlorid und KCNO in W., Nadeln aus PAe., zuerst als Gel abgeschieden, F. 83° , l. in Bzl., W. — *Phenylcarbamid*, $C_{17}H_{24}ON_2$, aus Geranylamin und Phenylcarbimid in Bzl., Krystalle aus PAe., F. 72° , ll. in organischen Fl. — *Benzalderivat*, Fl., Kp.₃₀ 220° .

Geranylacetessigsäureäthylester, $C_{16}H_{26}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_{10}H_{17}) \cdot CO_2C_2H_5$, aus 28 g Geranylchlorid und Natracetessigester (22 g Ester, 4 g Na) in 150 ccm A. bei 5-stdg. Erhitzen, farblose Fl., Kp.₁₆ 180° , D.²¹ 0,962, $n_D = 1,4688$; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. purpurn (vgl. DUPONT, LABAUNE, l. c.). — *Geranylaceton* (Dihydro- ψ -jonon), $CH_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, aus 40 g Geranylacetessigsäureäthylester, in 800 ccm W. und 200 ccm A. suspendiert, bei 8-stdg. Kochen mit 50 g Baryt, Kp.₁₉ 139° , $n_D^{21} = 1,4671$; *Semicarbazon*, $C_{14}H_{25}ON_3$, Tafeln aus Bzl. + PAe., F. 97° . — *Homogeranylphenylmethylcarbinol*, $C_{19}H_{38}O = C_{10}H_{17} \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot OH$, aus 12 g Geranylaceton und C_6H_5MgBr (12 g Brombenzol in 150 ccm Ä. und 2 g Mg), farblose Fl., Kp.₁₉ 206° . — *Geranylmalonsäureäthylester*, $C_{17}H_{34}O_4 = C_{10}H_{17} \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, aus 25 g Geranylchlorid bei 2-stdg. Erhitzen mit Natriummalonester (20 g Ester, 2,6 g Na, 40 ccm A.), Öl, Kp.₃₁ 191° , D.²¹ 0,971, $n_D = 1,4614$. — *Geranylessigsäure*, $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aus 12 ccm Geranylmalonsäureäthylester beim Erhitzen mit 10 g KOH in 10 g W. und Destillieren der abgeschiedenen amorphen S., farblose Fl., Kp.₁₉ 179° , D.²¹ 0,938, $n_D = 1,4739$; *Methylester*, $C_{13}H_{22}O_2$, farblose Fl., Kp.₃₀ 160° , $n_D^{21} = 1,4570$. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1338-46. Juli. London. South Kensington. Royal College of Science.)

FRANZ.

Ferrand und Bonnafous, *Untersuchung über das ätherische Ravensaraöl (Ravensara aromatica J. F. Gmel., Lauraceen)*. Aus den Blättern und jungen Zweigen des in Madagaskar einheimischen Baumes ließ sich mittels Wasserdampfdest. eine

relativ beträchtliche Menge eines angenehm eucalyptusartig riechenden Öles gewinnen, welches in der Hauptsache zwischen 170 u. 175°, zu einem geringen Teil bei 270° übergang. Aus der ersteren Fraktion ließ sich durch Rektifikation u. Behandeln des Prod. mit Na ein *Terpen*, $C_{11}H_{20}$, Kp. 171—172°, D.¹⁵ 0,8809, $n_D^{22} = 1,4616$, indifferent gegen Kalilauge u. metallisches Na, isolieren. Das äth. Ravensaraöl scheint demnach in der Hauptsache aus diesem Terpen zu bestehen, welchem aber eine gewisse Menge eines kaum zu trennenden sauerstoffhaltigen Körpers beigelegt ist. Die zwischen 260 u. 280° übergehende Fraktion des Öles zeigt grüne Fluorescenz und ausgesprochenen Eucalyptusgeruch. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 403—5. Juli. Tananarive.) DÜSTERBEHN.

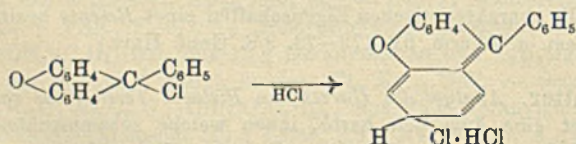
W. H. Simmons, *Die Mengenverhältnisse und die Zusammensetzung der Alkohole in Geraniumölen*. Die Hauptbestandteile des Geraniumöles sind *Geraniol* und *Citronellol*, auf Grund deren auch die Wertbest. des Öles erfolgt. Exakte Best. des Vfs. ergaben, daß bei Formylierungsverfahren (Erhitzen mit Ameisensäure, vgl. SCHIMMEL & Co., Oktober 1904) das Citronellol nicht quantitativ formyliert wird, und daß Geraniol nicht vollständig in Terpen übergeführt wird. In mehreren Tabellen werden Vergleichswerte für Geraniol und Citronellol aus der Literatur und nach eigenen Verss. mitgeteilt, aus welchen in Übereinstimmung mit JEANCARD und SATIE erhellt, daß Bourbonöle mehr Citronellol enthalten wie afrikanische Öle. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Pharmaceutical Journ. [4] 37. 143—44. 26/7.) GRIMME.

Louis Reutter, *Analyse des Harzes der Libanonzeder*. Das von Schweinfurth gesammelte Harz bildet ein aus harten, zerreiblichen und plastischen Anteilen zusammengesetztes Gemenge mit schwach aromatischem Geruche. Es ist fast unl. in Ä., Terpentinöl, swl. in A., PAe., Aceton, Amylalkohol und Methylalkohol, zll. in Chlf., unl. in k. KOH. F. 95,5—97°. SZ. = 0, VZ. 54,5—58,6, EZ. 54,5—58,6. Es gibt die charakteristischen Rkk. auf Gummi u. Cholesterin. In alkal. Lsg. der Dest. mit Wasserdampf unterworfen, gibt das Harz ein *ätherisches Öl*, frisch farblos, an der Luft gelblich werdend, mit aromatischem Geruch, fl., scheidet Krystalle von *Borneol*, F. 203°, ab. D.¹⁵ des Öles 0,8802, $[\alpha]_D = -13,36^\circ$, $n_D^{20} = 1,48567$. Aus dem alkal. Rückstand der Dest. konnten nach näher angegebener Verf. zwei Säuren isoliert werden: 1. *Cedrinsäure*, $C_{10}H_{16}O_2$, l. in PAe., bildet ein gelbbraunliches Pulver. — 2. *Cedrenolsäure*, $C_{24}H_{38}O_6$, ein halbflüssiges Harz. — Des weiteren enthält das Harz der Libanonzeder einen unverseifbaren, in A. l. Anteil von neutraler Rk., der alle charakteristischen Eigenschaften eines *Resenes* besitzt. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 51. 472—73. 9/8. Genf. Univ.) GRIMME.

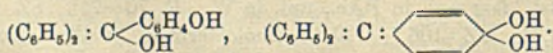
Louis Reutter, *Analyse des Harzes von Pistacia Terebinthus var. Palästina*. Das Harz bildet eine äußerlich harte, innen weiche zusammenhängende M. mit aromatischem, balsamischerterpentinartigem Geruche. Beim Erwärmen läuft es zusammen. U. Mk. sieht man zahlreiche spitze Krystalle, l. in Ä. Das Harz ist fast vollständig l. in Ä., zu $\frac{3}{4}$ in Terpentinöl u. A., ll. in Chlf., KOH, NH_3 , CS_2 , teilweise l. in Bzl., fast unl. in PAe., unl. in W. F. 70—71°. SZ. 126,16—130,54, VZ. 235,87—241,14, EZ. 106,7—110,6. Cholesterinrk. positiv. Durch Dest. mit Wasserdampf liefert es ein terpentinartig riechendes *äther. Öl*, welches beim Stehen *Borneol*krystalle ausscheidet. D. des Öles 0,8516, $[\alpha]_D = -17^\circ 18'$, $n_D = 1,4622$. Aus dem Rückstand der Dest. ließ sich eine ganze Reihe wohl charakterisierter Verb. isolieren. Betreffs der Verff. sei auf das Original verwiesen. *Pistacinsäure*, $C_{18}H_{26}O_8$. Amorpher Nd., F. 104°. — *Pistacolsäure*, $C_{24}H_{42}O_8$. Farblose, schöne Krystalle aus A., F. 148—148,5°. — β -*Pistacolsäure*, $C_{21}H_{34}O_8$. Amorphes, weißes

Pulver, F. 148—149,5°. SZ. 101,08—101,12. — α -Pistacolsäure, $C_{19}H_{20}O_3$. Amorphes, weißes Pulver, F. 91,5—92,4°. SZ. 61,77—62,15. — Pistacinsäure, $C_{22}H_{32}O_7$. Weißgelbliche Krystalle aus einem Gemisch von A. + Methylalkohol, F. 138°. — α -Pistacinsäure, $C_{18}H_{20}O_3$. Weißes, amorphes Pulver, F. 103—104°. — α -Terpentinsäure, $C_{20}H_{34}O_2$. Aus Methylalkohol + A. große, farblose Krystalle, F. 110 bis 111°. — β -Terpentinsäure, $C_{21}H_{32}O_3$. Amorphes, weißes Pulver, F. 82,5—84°, SZ. 78,6—78,89. — α -Pistaciarenen, $C_{30}H_{48}O_3$. Aus A. weiße Krystalle, F. 103—104°. — β -Pistaciarenen, $C_{18}H_{26}O_3$. Weiß, amorph, F. 96—97,5°. — Terpentinoresen, $C_{10}H_{17}O_3$. Amorpher, weißer Nd., F. 79—81,5°. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 51. 537—40. 6/9. Genf. Univ.) GRIMME.

M. Gomberg, Über Triphenylmethyl. XXIII. Tautomerie der Oxytriphenylcarbinole. (XXII. Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 200; C. 1913. I. 1279.) BISTRZYCKI und HERBST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3073; 35. 3133; C. 1901. II. 1066; 1902. II. 1209) beschreiben das erhaltene *p*-Oxytriphenylcarbinol als orangegelbe Verb., nach sechsmaligem Umkrystallisieren aus 50%ig. Essigsäure farblos werdend. F. 139—140°. BAEYER u. VILLIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2791; C. 1903. II. 879) haben bei der Verb. kein Auftreten einer Färbung konstatiert. F. aus Essigsäure 143—144°. AUWERS u. SCHRÖTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3247; C. 1903. II. 883) fanden, daß bei der Ausfällung des Carbinols aus der alkal. Lsg. mit CO_2 anstatt Eg. die Verb. den F. 157—158° hat. Dieselben nehmen an, daß bei der niedriger schmelzenden Verb. ein Hydrat, $C_{19}H_{16}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$, vorliegt. Auch o-Kresyldiphenylcarbinol kommt nach BISTRZYCKI und ZURBRIGGEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3558; C. 1903. II. 1374) und BISTRZYCKI u. HERBST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3565; C. 1903. II. 1375) ebenfalls in zwei Formen vor, der α -Verb. gelb, F. 197—198°, und der β -Verb. farblos, F. 148—149°. Vf. ist der Meinung, daß in den beiden *p*-Oxytriphenylcarbinolen tautomere Formen vorliegen. Triphenylmethyl kommt in den beiden tautomeren Formen der chinoiden u. benzenoiden vor. $(C_6H_5)_2 : C = \langle \text{Benzolring} \rangle - H$ und $(C_6H_5)_2 : C -$ (vgl. GOMBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1881; C. 1907. II. 57). Die Triarylcannabinolhalide zeigen die gleiche Tautomerie u. geben gefärbte und farblose Verb. Die Triarylmethylsulfate, Perchlorate, Doppelsalze mit Metallen existieren nur in der gefärbten chinoiden Form. Die sogen. „Carboxonium“- und „Carbothionium“-salze der Xanthenole und Thioxanthenole sind in Wirklichkeit Chinocarbonsalze, durch Überschuß an HCl oder Metallhaliden zu dieser Form tautomerisiert:



Die beiden Oxytriphenylcarbinole können in der benzenoiden und chinoiden Form wie folgt existieren:

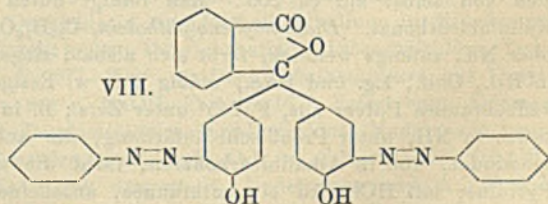
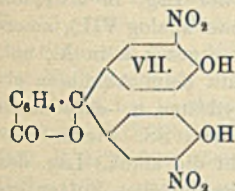
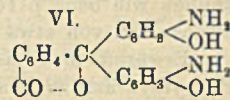
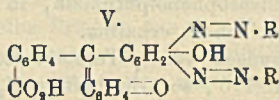
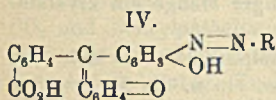
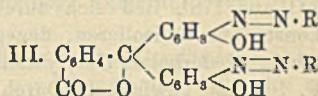
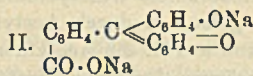
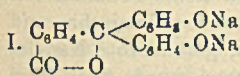


F. der gelben Form 139—140° (aus 50%ig. Essigsäure). Die farblose Form, F. 157—159°, wird zwischen 110 und 120° gelb. Die beiden Formen sind keine physikalischen Isomeren. 1 g löst sich von beiden Formen in 150 cem Bzl. bei Zimmertemp. Wird eine konz. Lsg. der gelben Form mit einem farblosen Krystall, bezw. umgekehrt versetzt, so ist dies von keinem Einfluß auf die Krystallisation,

es krystallisiert stets die in Lsg. befindliche Form aus. Keine der beiden Formen enthält Krystallwasser. Beim Erwärmen verliert die chinoide Form mehr W. als die benzenoide Form, z. B. 30 Min. bei 100° erhitzt 3,44 und 0,78%, gleiche Zeit bei 130° 7,48 u. 3,52%. Die benzenoide Form wird bei etwa 100° gelb u. spaltet W. ab; es ist zuerst Umlagerung in die chinoide Form eingetreten. Ein alkal. Medium bei der Herst. begünstigt die B. der benzenoiden Form, während durch Anwesenheit von SS. die B. der chinoiden Form bewerkstelligt wird. Wirkt Licht auf die benzenoide Form, so bildet sich leicht die chinoide Form, besonders leicht tritt diese Umwandlung in benzolischer Lsg. ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1035—42. August. [14/6.] Ann. Arbor. Mich.)

STEINHORST.

Bernardo Oddo, *Über einige stickstoffhaltige Derivate des Phenolphthaleins und über die Konstitution seiner Salze. Über Phthaleine.* Mitteilung II. (I. Mitteilung vgl. Gazz. chim. ital. 42. II. 204; C. 1912. II. 1557.) Die bisher für die Salze des Phenolphthaleins (aus Phenol) aufgestellten Formeln beziehen sich alle auf Lsgg. der Verb. in verd. Alkalien; in konz. Alkalien haben die Salze sicherlich eine andere Konstitution wie die Entfärbung des Phenolphthaleins durch konz. Alkalien beweist. Vf. hat sich zur Konstitutionsbest. der Salze der Einw. der Diazoverbb. bedient, eine Rk., die bereits bei 0° verläuft. Die Zahl der angelagerten Azogruppen ermöglicht dann dem Vf. eine Entscheidung zu treffen zwischen den beiden, ihm als die plausibelsten erscheinenden Formeln I. und II. Die Tatsache, daß als Hauptprodd. der Rk. Bisazoverbb. (III.) resultieren, spricht mehr zu Gunsten der Lactonformel (I.), denn aus Formel (II.) müßte ein Monoazoderivat (IV.) entstehen. [Daß beide Azogruppen bei der Chinonformel (II.) in denselben Kern $-C_6H_4 \cdot ONa$ treten unter B. einer Verb., etwa der Formel V., ist wenig wahrscheinlich, da in diesem ja die zweite für die Kuppelung in Betracht kommende, nämlich die p-Stellung, bereits besetzt ist.] Allerdings könnten unter geeigneten Bedingungen auch Mono- und Bisazoverbb. zusammen entstehen, was dann auf ein Gemisch beider Formen (I. und II.) etwa in Form eines Gleichgewichts deuten würde.



Die Kuppelung wurde in der Weise vorgenommen, daß das Phenolphthalein in der für zwei Hydroxylgruppen berechneten Menge Alkalihydratlsg. gel. wurde u. zu ihr die (saure) Diazoniumsalzlsg. allmählich hinzugefügt wurde, wobei durch Zugeben von neuem Alkali stets dafür gesorgt wurde, daß die Lsg. alkal. blieb. Gegen die B. einer Verb. von Formel V. spricht außer dem bereits angeführten die B. eines Diacetylderivats sowie diejenige eines Diaminoderivats (durch Re-

duktion mit Phenylhydrazin nach ODDO und PUXEDDU, Gazz. chim. ital. 35. II. 598; C. 1906. I. 830 (VI.), welches mit dem aus Dinitrophenolphthalein (VII.) hergestellten identisch ist. Unter Berücksichtigung des oben gesagten ist für das aus Phenolphthalein und Benzoldiazoniumsalz entstehende Prod. die Struktur VIII. anzunehmen.

In der vorliegenden Arbeit werden nur die durch p-Toluoldiazoniumchlorid und o-Nitrobenzoldiazoniumchlorid erhaltenen Resultate mitgeteilt.

Experimenteller Teil. *p*-Toluolbisazophenolphthalein, $C_{34}H_{26}O_4N_4$ (analog III., bezw. VIII., $R = \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$). B. beim Zufügen von diazotiertem p-Toluidin zu einer Lsg. von Phenolphthalein in Kalilauge unter Eiskühlung, man reinigt durch Auskochen mit A.; orangefarbene Krystalle aus Bzl., F. 249—253°; wl. in Lg. und sd. PAe., genügend l. in w. Essigester, swl. in Alkalihydraten, selbst konz. (50%ig) Lsgg. mit gelber Farbe; als Nebenprod. (beim Ansäuern der alkal. Mutterlaugen) entsteht eine alkalilösliche, lebhaft rot gefärbte Verb. vom F. 207—210°, ll. in A., deren Acetylderivat aus A. in hellgelben Schuppen vom F. 148—150° erhalten wird. — *Diacetylderivat des p-Toluolbisazophenolphthaleins*, $C_{38}H_{30}O_6N_4$, rotgelbe Krystalle aus A., sintert bei 125° und ist vollständig geschm. bei 131°, krystallisiert aus Bzl. + PAe. mit Krystallbenzol und schm. dann bedeutend niedriger; ll. in Bzl., wl. in A. und Lg., swl. in PAe.; beim Verseifen wird p-Toluolbisazophenolphthalein zurückerhalten. — *o-Nitrobenzobisazophenolphthalein*, $C_{38}H_{26}O_8N_6$, B. aus diazotiertem o-Nitranilin und Phenolphthalein in Kalilauge analog wie das entsprechende p-Toluolbisazoderivat; durch Auskochen mit A. erhält man eine wl. Portion A und eine l. Portion B. Portion A: Umkrystallisieren aus Pyridin, Waschen mit A. und Stehenlassen im Vakuum über H_2SO_4 liefert die eigentliche Verb. safrangelbe Krystalle vom konstanten F. 277°; all. in A. und Bzl., unl. in Lg. und PAe., swl. in Alkalihydraten mit kirschroter Farbe. — *Diacetylderivat des o-Nitrobenzobisazophenolphthaleins*, $C_{38}H_{24}O_{10}N_6$, rötlichgelbes, krystallinisches Pulver aus A., hat keinen scharfen F., sondern sintert bei 124° und ist bei 129° geschm. — Aus der kaffeebraunen Portion B (s. oben), vom F. zwischen 141 und 178°, ließ sich durch wiederholtes Umkrystallisieren keine Fraktion von konstantem F. isolieren, dagegen gelang es durch Acetylieren des Gemisches und häufig wiederholtes Umkrystallisieren aus A. ein Acetylderivat, gelblichrote Nadeln, F. 169°, zu gewinnen. Durch Ansäuern der alkal. Mutterlaugen wurde auch hier, ähnlich wie beim p-Toluolbisazophenolphthalein, in geringer Menge ein krystallinischer Nd. von etwa demselben F. erhalten.

Erwärmt man ein Gemisch von p-Toluolbisazophenolphthalein (1 Mol.) mit Phenylhydrazin (8 Mol.) auf 110°, so tritt heftige N_2 -Entw. ein u. die M. erwärmt sich von selbst auf ca. 200°. Man reinigt durch Füllen der Lsg. in HCl mit Kaliumbicarbonat. *Diaminophenolphthalein*, $C_{20}H_{16}O_4N_2$ (Formel analog VII.), amorpher Nd., anfangs weißlich, färbt sich alsbald ziegelrot später grau; l. in A., unl. in Bzl., Chlf., Lg. und PAe., mäßig l. in w. Essigester, fällt beim Abkühlen als kaffeebraunes Pulver aus, F. 245° unter Zers.; ll. in Alkalihydraten u. -carbonaten sowie in NH_3 unter Preußischblaufärbung, die auf Zusatz von SS. wieder verschwindet, unl. in Alkalibicarbonaten, färbt die wss. (nicht die alkob.) Lsg. des Pyridins; mit HCl wird ein rotbraunes, anscheinend krystallinisches Pulver erhalten, wahrscheinlich das Chlorhydrat, ll. in W. und A., mit Bicarbonat wird Diaminophenolphthalein wieder ausgefällt; mit Phosphorwolframsäure entsteht ein reichlicher, schmutzigweißer Nd., mit Wismutkaliumjodid eine gelbrote Fällung. Dasselbe *Diaminophenolphthalein* entsteht auch durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen einer Eisessiglsg. von Dinitrophenolphthalein mit einer Lsg. von Stannochlorid in konz. HCl. — *Diacetylderivat des Dinitrophenolphthaleins*, $C_{34}H_{16}O_{10}N_2$, dimorph, a) weißes Pulver aus Bzl. durch Zufügen von PAe.; b) gelbes Pulver aus der weißen Modi-

fikation durch Umkrystallisieren aus A., die weiße Modifikation wird durch Erwärmen etwas über den F. gelb, die gelbe durch Lösen in Eg. und Fällen mit W. weiß, beide Modifikationen schm. bei etwa 94–100°. (Gazz. chim. ital. 43. II. 175–90. 20/S. [Juli.] Pavia. Allg. Chem. Inst. der Univ.) CZENSNY.

Frederick William Atack, *Die Nickelsalze der Benzildioxime*. Außer dem Ni-Salz des α -Dioxims (TSCHUGAJEW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1466; C. 1911. I. 870) existiert auch ein Salz der γ -Verb., während die β -Verb. kein Salz zu bilden vermag. Nach der Zus. der Salze ist in der α -Form eine Oximgruppe basisch, die andere sauer; in der γ -Form sind beide sauer, in der β -Form dagegen basisch. Diese Verteilung der Eigenschaften scheint allgemein zu sein, so daß hiermit ein Verf. zur Best. der *Konstitution der Dioxime* gegeben wäre; zunächst konnte wenigstens gezeigt werden, daß auch das *Chloramphiglyoxim* entgegen der Angabe TSCHUGAJEWS (Ztschr. f. anorg. Ch. 46. 150; C. 1905. II. 961) ein Ni-Salz bildet, und daß das Salzvermögen der *Campherchinondioxime* den von FORSTER (S. 261) aufgestellten Konstitutionsformeln entspricht. — *Ni-Salz des α -Benzildioxims*, $\text{Ni}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2)$, rote, monokline Krystalle aus Chlf., unl. in A., Ä., Bzl., ll. in wss. KCN, gegen verd. SS. beständig (vgl. S. 540). — Aus einer alkoh. Lsg. von β -Benzildioxim fällt auf Zusatz einer ammoniakalischen Lsg. von NiSO_4 nur $\text{Ni}(\text{OH})_2$; beim Stehen einer mit ammoniakalischem NiSO_4 versetzten konz., wss. Lsg. des β -Dioxims scheidet sich das Ni-Salz der α -Verb., aus einer alkoh. Lsg. hauptsächlich das Salz der γ -Verb. neben etwas α -Verb. ab. — *Ni-Salz des γ -Benzildioxims*, $\text{Ni}\cdot\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, Krystallpulver aus einer mit NH_3 versetzten Mischung von alkoh. Dioxim und wss. NiSO_4 oder Krystalle mit 1CHCl_3 aus Chlf., unl. in W., wl. in Ä., A., PAe., l. in Bzl., Pyridin, CCl_4 ; wird durch konz. HCl unter B. des β -Dioxims zers.; sd., verd. HCl oder Eg. bewirken eine oberflächliche Umwandlung in das Salz des α -Dioxims; aus einer Lsg. in sehr verd. Essigsäure wird das Salz durch NH_3 wieder gefällt; gegen Alkali und KCN beständig; zers. sich bei 180° unter teilweiser Umwandlung in das Salz der α -Form. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1317–21. Manchester. Univ. Technolog. Fakultät. Chem. Abt.)

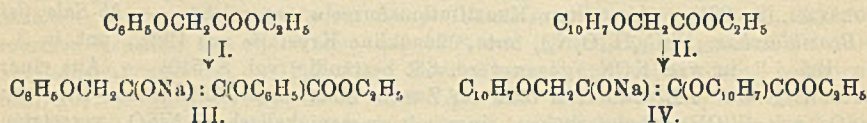
FRANZ.

Alex. McKenzie und Fred Barrow, *Einige Derivate des Desylamins*. (Vgl. PFAEHLER, S. 147.) α -*Phthalyliminophenyllessigsäure*, aus Phenylaminoessigsäure u. Phthalsäureanhydrid bei 160–170° in 2 Stdn., F. 170,5–171,5°, zerfällt bei 320° in CO_2 und *Benzylphthalimid*, gelbe Prismen aus A., F. 116–117°. — *Desylphthalimid*, aus α -Phthalyliminoessigsäurechlorid (mittels SOCl_2 aus der S. dargestellt) u. Benzol bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit AlCl_3 oder aus Desylechlorid (aus Benzoin und SOCl_2) und Phthalimidkalium bei 100° in 2 Stdn., Krystalle aus A. + Pyridin, F. 155–156°. — Erhitzt man Desylechlorid und Phthalimidkalium in Nitrobenzol $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf 150–160°, so entsteht neben Desylphthalimid *Dibenzoylstilben*, farblose Nadeln aus A. + Pyridin, F. 207–208°. — *Desylphthalamidsäure*, aus Desylphthalimid bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit n. NaOH , F. 166–167°, liefert beim Erhitzen mit konz. HCl Phthalsäure und *Desylaminhydrochlorid*, farblose Nadeln aus konz. HCl, F. 233–234° (Zers.). — *Benzodesylamid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, Nadeln aus verd. A., F. 139 bis 140°, liefert beim kurzen Erhitzen mit konz. H_2SO_4 (LISTER, ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London 101. 1297; C. 1912. II. 1371) *2,4,5-Triphenyloxazol*, Nadeln aus A., F. 115,5–116,5°, ll. in Bzl. mit schwacher, blauer Fluorescenz. — β -*Oxy- α,β -diphenylpropylamin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus 5 g Desylaminhydrochlorid und CH_3MgJ aus 17 g CH_3J , farblose Nadeln aus PAe., F. 108,5–109°, ll. in A., Bzl., unl. in W. — β -*Oxy- α,β -diphenyl- β -naphthyläthylamin*, $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{C}_{10}\text{H}_7)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus 5 g Desylaminhydro-

chlorid und $C_{10}H_7MgBr$ aus 25 g α -Bromnaphthalin, Tafeln aus A., F. 191—192°; HNO_3 erzeugt Diphenyl- α -naphthylglykol; Hydrochlorid, F. ca. 215° (Zers.). — β -Oxy- α,β,β -triphenyläthylamin, $C_{20}H_{10}ON = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$, aus Desylaminhydrochlorid und C_6H_5MgBr , Krystallpulver aus A., F. 154,5—155° (Journ. Chem. Soc. London 103. 1331—36. Juli. London. BIRKBECK College.)

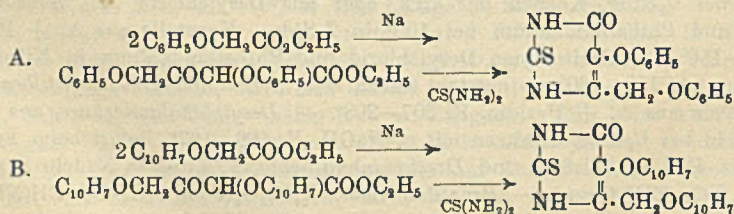
FRANZ.

Treat B. Johnson und Artur J. Hill, *Die katalytische Wirkung von Estern bei der Kondensation nach Claisen*. In einer früheren Mitteilung (Original Communications of the Eighth International Congress of Applied Chemistry 6. 147) haben Vff. gezeigt, daß bei der CLAISSENSchen Kondensation die Hinzufügung eines Esters katalytisch wirkt, und die Ausbeute an β -Ketonester erheblich vergrößert wird. Die katalytische Wrkg. von Äthylacetat haben Vff. bei der CLAISSENSchen Kondensation mit Äthylphenoxyacetat (I.) und Äthyl-naphthoxyacetat (β) (II.) studiert. Die beiden Ester geben mit Na die Natriumsalze der entsprechenden β -Ketonester (III. u. IV.) (vgl. JOHNSON, HILL, Amer. Chem. Journ. 48. 296; C. 1912. II. 1975):



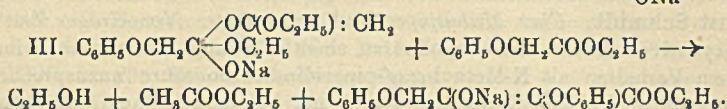
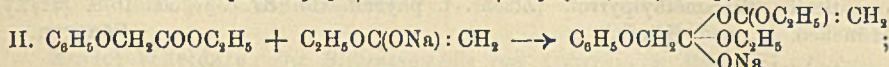
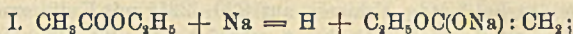
Bei Zugabe von Äthylacetat werden die entsprechenden Äthylacetoacetatderivate nicht gebildet, die Geschwindigkeit der Kondensation wird vergrößert, und die B. von Nebenprodd. vermindert. Zu den angestellten Verss. ist absolut trockener Ä. und absolut wasserfreies Äthylacetat verwendet. Auch muß während der Rk. der Zutritt von Feuchtigkeit streng vermieden werden. Es werden zu den Verss. 15 g Äthyl-naphthoxyacetat, bzw. 25 g Äthylphenoxyacetat in 200 ccm Ä. gelöst. Die berechnete Menge Na wird hinzugefügt und danach eine bestimmte Menge Äthylacetat. Soll eine Kondensation mit Thioharnstoff zur Erreichung der Pyrimidine (l. e.) vorgenommen werden, so läßt man das Reaktionsgemisch erst 15—20 Stdn. stehen.

Äthylphenoxyacetat (Formel A.). Phenoxyessigester gibt das Na-Salz des α,γ -Diphenoxyacetessigesters, aus welchem mit Thioharnstoff 2-Thio-4-phenoxy-methyl-5-phenoxy-6-oxypyrimidin entsteht. Die besten Ausbeuten an Pyrimidin erhält man bei Zugabe von $\frac{1}{8}$ — $\frac{5}{8}$ Molekülen Äthylacetat, bei mehr als einem Molekül tritt eine Verminderung der Ausbeute ein, die der Menge des Katalysators entspricht. — Äthyl-naphthoxyacetat (Formel B.). β -Naphthoxyessigester gibt das Na-Salz des



entsprechenden β -Ketonesters, aus welchem mit Thioharnstoff 2-Thio-4-naphthoxy-methyl-5-naphthoxy-6-oxypyrimidin entsteht. Bei Ggw. von Äthylacetat hat das gebildete Na-Salz ein fast farbloses, körniges Aussehen, während es ohne Äthylacetat stets unrein ist u. mit öligen Nebenprodd. versetzt ist. Bei Zusatz von $\frac{1}{2}$ Molekül Äthylacetat ist die Ausbeute an Pyrimidin die höchste. Legt man die Annahme zugrunde, daß Na mit Äthylacetat ein Na-Derivat gibt, so ist weiter zu folgern, daß dieses Salz, welches positive Energie besitzt, mit Äthylphenoxyacetat ein

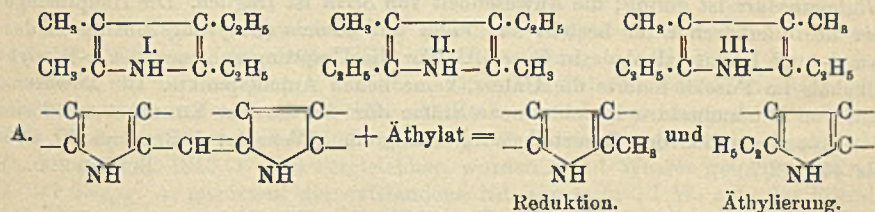
Additionsprod. (II.) gibt. Das erhaltene Additionsprod. gibt unter Abspaltung von A. u. Äthylacetat das Na-Salz des β -Ketonesters (III.). Die Synthese des β -Ketonesters ist durch folgende Formelbilder auszudrücken:



(Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1023—34. August. [21/6.] New Haven. Conn. YALE Univ. Sheffield Lab.) STEINHORST.

Em. Bourquelot und M. Bridel, *Synthese des β -Geranylglucosids mit Hilfe von Emulsin; seine Gegenwart in den Pflanzen.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 204—9. 1/9. — C. 1903. II. 685.) DÜSTERBEHN.

Hans Fischer und Heinrich Röse, *Einwirkung von Alkoholaten auf Hämin und seine Derivate.* I. Mitteilung. *Über Aufspaltung des Hämins durch Kaliumalkoholat und eine neue Bildungsweise des Mesoporphyrins.* Von 220° ab tritt beim Hämin durch Kaliummethylat in bezug auf die Basenfraction vollkommene Aufspaltung ein, wobei neben *Phyllopyrrol* auch *Trimethylpyrrolpropionsäure* erhalten wurde. Durch Kaliumäthylat, das bedeutend reaktionsfähiger ist als Kaliummethylat — bei 225° war ein Druck von 100 Atm. erreicht —, wurde *Dimethyldiäthylpyrrol*, offenbar ein Gemisch der beiden Pyrrole I. und II., unter starkem Vorwiegen von I. erhalten. III. ist ausgeschlossen, weil durch Äthylat gleichfalls die Reduktion der Vinylgruppe zum Äthylrest erfolgt. Der *Reaktionsmechanismus bei den Alkoholaten* ist primär in Parallele zu setzen mit der Reduktion durch Jodwasserstoff auch in α -Stellung, indem zunächst reduktive Spaltung unter B.



einer Methylgruppe und dann Alkylierung der freigewordenen Methingruppe nach Schema A. erfolgt. Durch Erhitzen des Hämins mit Kaliummethylat auf 200° gestaltete sich die Reduktion der ungesättigten Seitenketten derartig, daß das Häminkomplex im ganzen erhalten blieb. Das noch eisenhaltige Reaktionsprod. gab bei der Oxidation *Methyläthylmaleinimid* neben *Hämatinsäure*; durch Eisessigbromwasserstoff wurde *Mesoporphyrin* erhalten. Da Eisessigbromwasserstoff nur Abspaltung des Eisens bewirkt, ist damit eine *prinzipiell neue Entstehungsweise des Mesoporphyrins* gegeben, die in Analogie zu setzen ist mit der Bildungsweise der Porphyrine des Chlorophylls; gleichzeitig bestätigt sie die Annahme, daß Hämin und Mesoporphyrin gleiche Molekulargröße besitzen (vgl. S. 1226). — Auch bei der Alkylierung der Pyrrole mittels Alkoholaten nach FISCHER und HAHN ist die Anwendung des Kaliums statt Natrium vorteilhafter.

Aus dem experimentellen Teil, in dem die genauen Vorschriften für die be-

schriebenen Rkk. u. Tabellen über den Reaktionsverlauf der einzelnen Verss. enthalten sind, ist folgendes anzufügen: *Porphyrinogen* liefert bei 1 $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Eisessigjodwasserstoff unter Rückfluß Hämopyrrol und Phonopyrrolcarbonsäure. — *Trimethylpyrrol* gibt bei 5-stdg. Erhitzen auf 220—225° mit Kaliummethylat nahezu quantitativ Tetramethylpyrrol. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 38—50. 16/8. [11/7.] München. II. med. Klinik.) FÖRSTER.

Ernst Schmidt, *Über Methylpiperidindicarbonsäure*. Vor einiger Zeit ist Vf. durch oxydativen Abbau des Scopolins zu einer S. gelangt, welche nach ihrer Zus. und ihrem Verhalten als N-Methyl- α,α' -piperidindicarbonsäure anzusprechen war. Zur Feststellung der Konstitution dieser S. hat Vf. letztere aus Methylamin und Dibrompimelinsäureester aufzubauen versucht u. dabei ein Gemisch von 2 isomeren Methylpiperidindicarbonsäuren erhalten, von denen die eine mit der obigen, aus Scopolin erhaltenen identisch zu sein scheint. (Apoth.-Ztg. 28. 667. 27/8. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Ernst Schmidt, *Über Ephedrin und Pseudoephedrin*. Während das l-Ephedrin durch 12-stdg. Erhitzen mit 25% $\frac{0}{10}$ ig. HCl im Rohr auf 100° in d-Pseudoephedrin u. umgekehrt verwandelt wird, sind die Chlorhydrate des Ephedrins und Pseudoephedrins gegen W. im Rohr bei 200—205° beständig. (Apoth.-Ztg. 28. 667. 27/8. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

R. Jansen, *Über Primulin und Dehydrothiolutidin*. Zusammenfassender Bericht über Auffindung, Formulierung u. Herst. obiger beiden Basen. (Chem. Ztschr. 12. 121—23. 15/7.; Ztschr. f. Farbenindustrie 12. 215—17. 1/8.) BLOCH.

Hans Pringsheim, *Zur Totalhydrolyse des Hefeeiweißes*. Die durch Hydrolyse von Preßhefe gewonnenen Aminosäuren wurden in Form ihrer Ester nach der Methode von E. FISCHER destilliert. Es wurde festgestellt, daß das Hefeeiweiß *Glykokoll* und *Alanin* nicht enthält. Der Gehalt an *Prolin*, *Phenylalanin* und *Glutaminsäure* ist gering; die Anwesenheit von *Serin* ist fraglich. Die Hauptmenge der destillierbaren Ester besteht aus *Valin* und *Leucin* (Ursprungssubstanzen des Amyl- und Isobutylalkohols in Fuselöl). Für die Ursprungssubstanz des n-Propylalkohols im Fuselöl lieferte die Unters. keine neuen Anhaltspunkte. Die Anwesenheit von *Glutaminsäure* ist eine neue Stütze für die Ansicht EHRLICHs, daß sie das Ausgangsprod. der Bornsteinsäure sein muß. (Wchschr. f. Brauerei 30. 399 bis 400. 12/7.) SCHÖNFELD.

Harriette Chick und **Charles James Martin**, *Die Dichte und das Lösungsvolumen einiger Proteine*. (Biochem. Journ. 7. 92—96. 25/11. 1912. — C. 1913. I. 1521.) FRANCK.

Physiologische Chemie.

Em. Bourquelot und **A. Fichtenholz**, *Anwendung der biochemischen Methode zum Nachweis der Saccharose und der Glucoside in einigen Ericaceen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 526; C. 1912. I. 1224.) Die Anwendung der biochemischen Methode bei den Blättern von *Arbutus Unedo* L., *Arbutus Menziesii*, *Azalea mollis*, *Calluna vulgaris*, *Kalmia latifolia* L. u. *Vaccinium Myrtillus* L. hat ergeben, daß sämtliche Blätter Rohrzucker und ein (oder mehrere) durch Emulsin spaltbares Glucosid enthalten. Bei den 4 ersteren Ericaceen fiel die enzymolytische

Reduktionszahl so niedrig ans (333, 368, 337), daß es sich bei dem Glucosid nicht wohl um Arbutin handeln kann, während die letzte der genannten Ericaceen (Reduktionszahl 581) wahrscheinlich Arbutin enthält. In den Blättern der beiden ersteren Ericaceen konnten auch Invertin u. Emulsin nachgewiesen werden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 158—64. 16/8.) DÜSTERBEHN.

Muriel Wheldale, *Die Blütenpigmente von Antirrhinum Maius*. I. Darstellungsmethode. In Fortsetzung seiner Unterss. über die Anthocyanine (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 81. 44; C. 1909. I. 1341; Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 137; C. 1909. II. 295) hat Vf. die Blütenpigmente dreier Varietäten von Antirrhinum Maius isoliert: Der wss. Extrakt der Blüten wurde mit krystallisiertem Bleiacetat gefällt, der Nd. mit H_2SO_4 unter B. von Bleisulfat zers. Das Filtrat enthält die Pigmente als Glucoside in verd. schwefelsaurer Lsg. Die Hydrolyse durch Kochen läßt die schwerer l. Pigmente ausfallen. Durch Ätherextraktion im Soxhlet läßt sich eine Trennung der verschiedenfarbenen Pigmente erreichen, da das elfenbeinfarbene u. gelbe in Ä. l. ist, während das rote u. magentafarbene unl. ist.

Elfenbeinpigment: ll. in A. und Essigsäure, zl. in Ä. u. Äthylacetat, sll. in k. u. h. W., unl. in Chlf. u. Bzl. Aus A. in Plättchen von F. 338°. Die ZEISELSche Methoxylbest. ergab ein Vorhandensein einiger Verunreinigung, mit Essigsäureanhydrid wurde ein Acetylprod. vom F. 182° erhalten mit 63,19% C u. 4,3% H. — *Gelbes Pigment*: Krystallisiert aus verd. A. in Platten vom F. 290—300°; konnte nicht rein erhalten werden. — *Magentapigment*: Krystallisiert aus einer Mischung von A. u. Methylacetat. Zers. sich, ohne zu schm., bei 340°. (Biochem. Journ. 7. 87—91. 23/11. 1912. JOHN INNES Horticult. Institution, Haton Park, Survey und Biochem. Lab. Physiolog. Inst. Univ. Coll. London.) FRANCK.

O. Mohr und R. Kloß, *Die Arbeiten über Amylase in den letzten 10 Jahren*. Ausführlicher Bericht über die Arbeiten über das Vorkommen, die Darst., die Eigenschaften der Amylase u. über die Wrkg. der Diastase. (Wehschr. f. Brauerei 30. 429—33. 2/8. 438—40. 9/8. 448—50. 16/8.) SCHÖNFELD.

Theodor Panzer, *Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf eine durch Erhitzen veränderte Diastase*. IX. Mitteilung. (VIII. Mitteilung vgl. S. 589.) Es wurde untersucht, ob die Atomgruppe, die durch Einw. von Chlorwasserstoff chemisch gebunden wird, mit der durch Kochen chemisch veränderten identisch ist. 100 g eines Diastasepräparats, mit einer „gereinigten“ Diastase (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 276; C. 1913. I. 818) vergleichbar, wurden in 1 l Wasser gel., das Filtrat in 10 l 95%ig. A. gegossen; der entstandene Nd. wurde in 1 l W. gel., das Filtrat nach Zusatz von etwas essigsauerm Natrium 5 Min. lang im Kochen erhalten und nach dem Erkalten in 10 l 95%ig. A. gegossen; der Nd. wurde mit 15%ig. A., absol. A. und Ä. gewaschen. Eine derartig behandelte Diastase enthielt (gegenüber einer gereinigten Diastase, deren Werte in Klammern gesetzt sind): 4,95% N (5,46%), 5,41% Asche (3,56%), 0,44% Amidstickstoff (0,43%), 0,22% formoltitrierbaren Stickstoff (0,18%); die Acidität betrug für 100 g Substanz im cem Normal-lauge: 18,5 (32,4).

Die seitens der gekochten Präparate aufgenommenen HCl-Mengen stimmen im allgemeinen mit den von den wirksamen Präparaten aufgenommenen Mengen überein; bei den Auspumpverss. zeigen die gekochten Präparate in den ersten 3 bis 4 Tagen einen raschen Gewichtsabfall, von da ab eine langsame, ziemlich gleichmäßige Gewichtsabnahme. Die durch HCl-Aufnahme bedingte Aciditätszunahme entspricht recht genau der aufgenommenen HCl-Menge. Für ungekochte Diastasepräparate ist die Aciditätszunahme durch HCl-Behandlung eine bedeutend ge-

ringere, als der aufgenommenen HCl-Menge entspricht; der Fehlbetrag wird infolge Bindung von HCl an eine für die Fermentwrkg. wichtige Atomgruppe hervorgerufen. Es bedeutet demnach Unwirksamwerden der Diastase durch Kochen und durch Behandlung mit Chlorwasserstoff chemische Veränderungen ein u. derselben Atomgruppe. — Das durch Erhitzen unwirksam gemachte Diastasepräparat erlangte durch Einw. von Chlorwasserstoffgas u. nachfolgendes Auspumpen eine schwache, aber deutlich erkennbare *diastatische Wirksamkeit* wieder. Der Chlorwasserstoff greift im vorliegenden nicht die durch Erhitzen veränderte Atomgruppe an, sondern andere, darunter auch eine, die beim Auspumpen HCl abgibt u. dadurch zu einer diastatisch wirksamen Atomgruppe wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 322—39. 21/7. [14/6.])

FÖRSTER.

Theodor Panzer, *Einwirkung von Ammoniakgas auf eine durch Erhitzen unwirksam gewordene Diastase*. X. Mitteilung. Zu den Verss. wurde die in der vorstehenden Mitteilung beschriebene Diastase benutzt. Das gekochte Präparat zeigte dasselbe Verhalten bei der *Behandlung mit Ammoniakgas* wie die nichterhitzten wirksamen Präparate (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 161; C. 1913. I. 2160): Die Aciditätszunahme ist der Zunahme an formoltitrierbarem Stickstoff äquivalent; die Gewichtszunahme ist bei den Verss. ohne Auspumpen erheblich größer, als dem äquivalenten Verhältnis entspricht, bei den Auspumpverss. nahezu Null. Die Verss. bestätigen die Annahme, daß durch die Einw. von Ammoniakgas Atomgruppen betroffen werden, die für das Zustandekommen der diastatischen Wrkg. nicht notwendig sind. — Das gekochte Diastasepräparat bleibt nach der Einw. von Ammoniakgas in bezug auf die Fermentwrkg. ebenso wirkungslos wie vorher. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 401—6. 29/7. [24/6.])

FÖRSTER.

Georg Trier, *Über die nach den Methoden der Lecithindarstellung aus Pflanzensamen erhältlichen Verbindungen*. 4. Mitteilung. *Erbsen, Schwarzkiefer, Reis*. Erbsensamen. Aus 1 kg Erbsen wurden durch 2-malige Extraktion mit 95%ig. A. bei 50—60° 8,5 g *Lecithin* erhalten, das 3,62% P und 1,9% reduzierende Substanz (als Dextrose berechnet) enthielt. 2 *Lecithinpräparate* aus Erbsensamen enthielten weniger Stickstoff (1,35, resp. 1,24%) als *Eilecithin*. Durch Hydrolyse des einen Präparats mit Schwefelsäure wurden als Nd. 70% „*Fettsäuren*“ erhalten; das Filtrat enthielt 1,11% N, davon 0,19% als *Aminostickstoff*, und 6,22% *Galaktose*. Durch Hydrolyse mit Baryt wurden *Cholin* und *Colamin* erhalten. — *Schwarzkiefersamen*. Aus 2 kg wurden durch 2-malige Extraktion mit 95%ig. A. bei 50 bis 60° 3,8 g nahezu weißes, beim Trocknen im Exsiccator sich bräunendes *Lecithin* erhalten, das 3,31% P, 0,74% N und 4% reduzierende Substanz (als *Galaktose* berechnet) enthielt. Das Verhältnis *Phosphor* : *Stickstoff* ist fast genau 2 : 1. — *Reis*. Aus gemahlenem Reis wurde durch doppelte Extraktion mit 95%ig. A. eine rein weiße, pulverige Substanz erhalten, unl. in PAe. und W., zwl. in h. A.; sie gibt nach Verbrennen mit Soda-Salpeter auch nach 24-stdg. Stehen nur Gelbfärbung mit Molybdat; gibt deutliche *Stickstoffprobe* nach BASSAIGNE; bei mehrstdg. Kochen mit verd. H₂SO₄ scheiden sich *Fettsäuren* aus, das Filtrat reduziert FEHLINGSche Lsg. Nach diesen Eigenschaften liegt demnach kein „*Lecithin*“, sondern ein *Cerebrosid* vor, eine Verb., die bis jetzt aus höheren Pflanzen noch nicht erhalten war. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 407—14. 29/7. [2/7.] Zürich. Agrikult.-chem. Lab. der Eidgen. techn. Hochsch.)

FÖRSTER.

A. Goris und Ch. Vischniac, *Notiz über die chemische Zusammensetzung der Moose*. *Sphagnum cymbifolium Ehrh.*, *Hypnum purum L.* Die beiden Moose enthalten *Saccharose*, und zwar die erstere Art 0,86 g, die letztere 1,50 g pro kg

frischer Substanz. Glucoside und andere Polyosen fehlten. Hypnum purum enthält außer Saccharose anscheinend größere Mengen von Glucose. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 390—94. Juli.) DÜSTERBEHN.

David Hooper, *Mitteilungen über indische Drogen*. 1. *Balsamodendron Playfairii* (Commiphora Playfairii Hook. f.), eine Staude der Somaliküste, liefert ein Gummi, von den Eingeborenen „Hotai“ genannt. Es zerfällt in W., enthält ein in A. u. Ä. l. saures Harz u. Saponin. — 2. *Carica Papaya* Linn. Die kleinen, runden, weißen Samen haben starken Senfölgeruch und liefern bei der Dest. mit Wasserdampf eine Allylverb. Zus. der lufttrockenen Samen: 8,2% W., 26,3% dickflüssiges, gelbes Öl, 24,3% Protein, 15,5% Kohlenhydrate, 17% Rohfaser u. 8,8% Asche. — 3. *Fragaria vesca* Linn. Der Wurzelstock der wilden Erdbeere dient als Kaffee- oder Teeersatz. Er enthält reichliche Mengen bitteres Extrakt mit 9,4% Tannin. — 4. *Glycyrrhiza glabra* Linn. Eine Probe Süßholzwurzel aus Belutschistan lieferte 27,75% festes, wss. Extrakt, während die Pharmakopöe nur 20% fordert. — 5. *Nephelium longana* Camb. Die frische Frucht besteht aus 13% Schalen, 60% Fruchtfleisch und 27% Samen. Letztere schmecken süßlich zusammenziehend und zeichnen sich durch hohen Stärkegehalt aus. Sie enthalten: 10% W., 3,86% Fett, 6,25% Protein, 73,76% Kohlenhydrate, 3,6% Rohfaser, 2,5% Asche. — 6. *Ochrocarpus siamensis* T. Anders. Die Blüten des in Burma „Tharapu“ genannten Baumes enthalten ein veilchenartig riechendes, ätherisches Öl, das sich durch Enflourage gewinnen läßt. Die Samen der Frucht liefern 7% eines scharfen, gelben, weichen Säureharzes. — 7. *Tamarix Pallasii* Desv. Ausgezeichnet durch salzige Ausschwitzungen. Eine Probe gab bei der Analyse: 7,7% Trockenverlust, 48,7% NaCl, 24,6% Na₂SO₄, 6,9% CaCl₂, 5,0% Fe₂O₃, 7,1% SiO₂ u. Sand. — 8. *Atropa Belladonna* Linn. Einjährige Wurzeln der Tollkirsche gaben 0,4% Alkaloid, zweijährige 0,45%. Dreijährige Wurzeln enthielten 0,44% Alkaloid, ein Beweis, daß mit 2 Jahren der Höchstgehalt erreicht ist. Blattproben gleichen Alters wie die Wurzeln lieferten 0,48, 0,48 u. 0,49% Alkaloid. — 9. *Litsaea polyantha* Juss. Die Samen dieses kleinen, immergrünen Baumes vom Fuße des Himalaya enthalten reichlich fettes Öl, welches arzneilich gebraucht wird. Die Samen gaben 21,2%, die schalenfreien Kerne 33% eines weißen, krystallinischen Fettes, F. 38,5°, SZ. 98,9, VZ. 244,8, Jodzahl 34,4. Die Fettsäuren enthalten hauptsächlich Laurinsäure. (Pharmaceutical Journ. [4] 37. 369. 6/9.) GRIMME.

K. v. Körösy, *Über die Chlorophyllassimilation*. Es wurde untersucht, inwieweit die *Assimilationsprodd.* aus Stärke, bezw. Zucker, oder event. aus Lipoidstoffen bestehen und in welchem Verhältnis der Gewinn an chemischer Energie zum Gewinn an Trockensubstanz, resp. Kohlenhydraten entsteht. Die Verss. wurden mit Akazienblättern durchgeführt. Nur ein kleiner Teil des Trockensubstanzgewinnes (etwa 10%) besteht aus Stärke + Zucker; der Fettgehalt erfährt keine Zunahme. Da die durchschnittliche Verbrennungswärme des Trockensubstanzgewinnes jener der Kohlenhydrate entspricht, ist als wahrscheinlich anzunehmen, daß die durch Assimilation gewonnene Substanz größtenteils in die Gruppe der Cellulose gehört, und daß mit dem endothermischen Prozeß der Assimilation kein anderer exothermischer Prozeß verknüpft ist. — Die durchschnittliche Blattoberfläche zu 9,9 qcm genommen, häuften die Akazienblätter pro Stunde u. qm 0,50, bezw. 0,84 g Trockensubstanz an. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 368—82. 29/7. [7/6.] Budapest. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

P. Liechti, *Über die Wirkung des Schwefels auf das Pflanzenwachstum*. (Vortrag auf der Sitzung der agrikulturchem. Fachgruppe des Schweiz. Vereins analyt. XVII. 2.

Chemiker in Luzern am 29/5. 1913.) Bei Vegetationsverss. mit *Hafer* konnte eine günstige Wrkg. des S festgestellt werden, die sich besonders in einer Vermehrung des Strohes bemerkbar machte. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 267—68. August. Bern.) RÜHLE.

J. Parnas, *Über die Genesis der Kohlenhydrate*. Es wird die Hypothese von BAUR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 852; C. 1913. I. 1667 u. S. 445), nach welcher Oxalsäure das erste Prod. der Assimilation der Kohlensäure in der Pflanze sein soll, und aus der Oxalsäure durch eine Art Gärungsprozeß über Glykolsäure als Brücke der Formaldehyd hervorgeht, in ablehnendem Sinne kritisiert. Desgleichen die Meinung, daß der im Tierkörper gebildete Zucker auch der Glykolsäure entstamme. — Zu dieser Kritik nimmt E. BAUR in einer kurzen Bemerkung Stellung. (Die Naturwissenschaften 1. 819—20. 22/8. [25/6.] Straßburg i/E.) BLOCH.

Kirchheim, *Untersuchungen über die Natur der Trypsinhemmung des Serums*. Wenn die Bindung des Trypsins mit dem Serum-Antitrypsin als Antigen-Antikörperbindung im Sinne EHRLICHs angesprochen werden soll, so müßte sie spezifisch und irreversibel sein, auch müßte das Gesetz der multiplen Proportionen gelten. Mit der GROSS-FULDSchen Caseinmethode konnte gezeigt werden, daß diesen 3 Kriterien nicht entsprochen wird. Die Bindung des Trypsins bedingt keine Aufhebung, sondern nur eine Verlangsamung der Fermentwrkg. Sie geht nicht quantitativ vor sich und ist nicht spezifisch. Sie ist in ihrem Effekt durch Chlf.-Zusatz zu modifizieren, ist daher nicht absolut irreversibel. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 73. 139—58. 14/8. Marburg. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

T. Thunberg, *Über die katalytische Beschleunigung der Sauerstoffaufnahme des Lecithins durch Eisensalz*. Eine Bemerkung zu der Bemerkung von Warburg und Meyerhof (vgl. S. 592). Die katalytische Beschleunigung der Sauerstoffaufnahme des Lecithins durch Eisensalze ist schon vom Vf. gefunden (Zentralblatt f. Physiol. 23. 625; Skand. Arch. f. Physiol. 24. 90. 94; C. 1910. I. 552; II. 1669. 1670). Weiter verweist er auf seine Arbeiten über die *Beeinflussung der vitalen Oxydationserscheinungen durch vorhergehendes Frieren und durch Zerreiben der Zellen* (Skand. Arch. f. Physiol. 22. 430; C. 1909. II. 1759). (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 82. 16/8. [17/7.] Lund. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Otto Warburg, *Antwort auf vorherstehende Bemerkung Thunberg*. Vf. erkennt THUNBERGs Priorität der Auffindung der *katalytischen Beschleunigung der Sauerstoffaufnahme des Lecithins durch Eisensalze* an. Die Arbeiten des Vf. über *Beeinflussung der Oxydationsgeschwindigkeit durch Gefrieren und mechanische Zerreibung* hatten andere Resultate als die THUNBERGs; weil letzterer andere Versuchsobjekte benutzte, sind jene vom Vf. nicht erwähnt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 83—84. 16/8. [1/8.]) FÖRSTER.

Olaf Bergeim und P. B. Hawk, *Der hemmende Einfluß des mit Kalk enthärteten Wassers auf die Enzymwirkung*. Aus den Unterss. der Vf. folgt, daß mit Kalk enthärtetes W. einen starken hemmenden Einfluß auf die *Speichel- und Pankreasamylasen* ausübt. Diese Wrkg. wird wahrscheinlich durch Absorption der Enzyme mittels des kolloidalen Magnesiumhydroxyds, welches in den mit Kalk enthärteten Wässern vorkommt, hervorgerufen. Daß die beiden untersuchten Enzyme, die Speichel- und Pankreasamylase, nicht identisch sind, folgt aus dem verschiedenen Verhalten gegenüber den verschiedenen Bestandteilen des harten u. enthärteten W. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1049—56. August. [6/6.] Univ. of Illinois and of JEFFERSON Medical Col. Lab. of Physiol. Chem.) STEINHORST.

Frederick Gowland Hopkins und Allen Neville, Notiz, betreffend den Einfluß der Diät auf das Wachstum. Vf. konnten die Resultate der Fütterungsverss. an Ratten von OSBORNE u. MENDEL (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 307; C. 1912. I. 1930; Journ. of Biol. Chem. 13. 233; C. 1913. I. 825) bei eigenen Verss. unter genau gleichen Bedingungen nicht erhalten. Eine Erklärung dieses Unterschiedes vermögen Vf. nicht zu geben. (Biochem. Journ. 7. 97—99. 22/12. 1912. Dep. of Agriculture. Cambridge.)

FRANCK.

E. Grafe, Zur Frage der Stickstoffretentionen bei Fütterung von Harnstoff. Gegenüber den Resultaten von ABDERHALDEN, HIRSCH u. LAMPÉ (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 1; 84. 218; C. 1913. I. 722. 1889) verweist Vf. darauf, daß bei der gewählten Versuchsanordnung keine sehr großen N-Retentionen mit Harnstoff möglich waren. Analog der Beeinflussung der N-Bilanz durch Salpeter (vgl. GRAFE, S. 1242) ist auch bei Fütterung mit Harnstoff Menge u. Art der Verabreichung nicht gleichgültig. Es dürfen nicht zu geringe, aber auch keine sehr großen Dosen verfüttert werden, die in kleinen Portionen über den ganzen Tag verteilt werden müssen. Als Bestätigung der früher erhaltenen Resultate (Ztschr. f. physiol. Ch. 78. 500; 83. 25; C. 1912. II. 530; 1913. I. 1121) dient ein am Schwein ausgeführter Vers., in dem 40 Tage hintereinander täglich in zahlreichen kleinen Portionen mit der Nahrung 4,7 g Harnstickstoff verabreicht wurden. Während dieser Periode verlor das Tier im I. Teil täglich 0,06 g N, im II. 0,28 g, in der Schlußperiode 0,115 g, so daß der durchschnittliche tägliche N-Verlust 0,18 g N beträgt. Demnach lassen sich bei günstiger Wahl der Versuchsbedingungen mit Harnstoff sehr erhebliche Stickstoffretentionen erzielen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 347—55. 29/7. [18/6.] Heidelberg. Med. Klinik.)

FÖRSTER.

K. v. Körösy, Über Zuckerresorption. Bei Beschränkung des Blutkreislaufes auf Darm, Lungen und Herz nimmt der *Blutzucker* während der Zuckerresorption im allgemeinen nicht zu, sondern ab, und zwar um so mehr, je länger der Vers. dauert; der Zucker gelangt somit nicht als solcher ins Blut. Bei der Versuchsanordnung war die Wrkg. des Nervensystems verändert, und die Wrkg. von Prodd. der inneren Sekretion, besonders des Adrenalins, ganz ausgeschaltet. — Unter den gegebenen Versuchsbedingungen kann der Zucker von der Bauchhöhle aus als solcher resorbiert werden. — Der Gehalt des Plasmas an totalem Zucker wurde zu 0,18%, der der reinen Blutkörperchen zu 0,06%, gefunden. Der Gehalt der letzteren an Zucker, der in komplexerer Bindung vorhanden ist, ist sehr gering. — Der Blutzucker ist in freiem Zustande befindlich. — Im Blute ist die Anwesenheit eines Disaccharids oder eines niederen Polysaccharids nicht anzunehmen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 356—67. 29/7. [17/6.] Budapest. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

M. Hindhede, Studien über Eiweißminimum. Bei einer geeigneten N-armen Ernährung, die im wesentlichen nur aus Kartoffeln und Margarine bestand, mit gelegentlichen Zugaben von Brot und Obst, gelingt es, das *Eiweißminimum* ganz erheblich unter das bisher bekannte Mindestmaß herabzudrücken. Die Verss. sind an verschiedenen Versuchsindividuen ausgeführt und erstrecken sich über längere Perioden. So lebte MADSEN (26 Jahre alt) 150 Tage nur von Kartoffeln u. Margarine, in weiteren 24 Tagen wurde Obst und schließlich auch noch etwas Brot als Zugabe genossen. Es gelang, mit Kartoffeln und Margarine allein 144 Tage lang N-Gleichgewicht herzustellen, selbst wenn die Kartoffeln besonders eiweißarm waren. Als Endergebnis der Bilanz wird gefunden, daß für einen Gesamtverbrauch von 3900 Cal. täglich das Minimum bei etwa 25 g verdaulichem Eiweiß liegt, für 3000 Cal. bei 19 g. Es genügte zur N-Bilanz, daß die verdaulichen Eiweißcalorien $\frac{1}{38}$ der

Totalcalorien ausmachten, vorausgesetzt, daß insgesamt genug Calorien vorhanden sind. Das Versuchsindividuum leistete dauernd umfangreiche Laboratoriumsarbeit. In einer zweiten Versuchsperiode, die 95 Tage dauerte, übernahm dieselbe Versuchsperson schwere körperliche Arbeit als Maurer, Feld- und Gartenarbeiter bei reiner Kartoffelkost. Es wurde wiederum N-Gleichgewicht erzielt. Das Eiweißminimum betrug für 5000 Cal. 35 g, für 3000 Cal. 21 g verdautes Eiweiß. Die verdaulichen Eiweißcalorien betragen $\frac{1}{24}$ der Totalcalorien. Der körperliche Zustand der Versuchsperson war dauernd vortrefflich, was genaueste ärztliche Unters. bestätigte.

Eine zweite Versuchsperson, Student, 20 Jahre alt, erzielte bei einer aus Kartoffeln und Butter oder Brot und Zwetschen bestehenden Kost für 3000 Cal. ein Minimum von 20 g Eiweiß; Dauer des Vers. 47 Tage. Mit der gleichen Kost lebte der Vf. (50 Jahre alt) $\frac{1}{4}$ Jahr. Wahrscheinlich infolge nicht genügender Calorienzufuhr wurde im ganzen das N-Gleichgewicht nicht völlig erreicht. Als Minimum wird erzielt: Für 3000 Cal. 17,7 g Eiweiß. Endlich wird noch ein 20 Jahre alter Seminarist erwähnt, der bei kräftiger körperlicher Arbeit seit einem Jahre fast ausschließlich von Kartoffeln lebt und sich körperlich und geistig vorzüglich befindet. Bilanzverss. sind an diesem Versuchsindividuum nicht ausgeführt worden. (Skand. Arch. f. Physiol. 30. 97—182. 228. 28/8. [22/3.] Kopenhagen. Lab. f. Ernährungsunters.)

RIESSER.

Cesare Paderi, *Über die Amylogene in ihrer Beziehung zur Glucolyse im tierischen Organismus*. Kritische Betrachtung verschiedener Arbeiten, sowie eigene Verss. führen Vf. zur Ansicht, daß die Glykogenbildung eine notwendige Vorbedingung der Zuckerverwertung darstellt, und daß ihre Störung eine wesentliche Ursache des Diabetes mellitus darstellt. Für die Therapie des Diabetes ergibt sich daraus die Notwendigkeit, Substanzen zu verabreichen, welche die Glykogenbildung des Organismus fördern. Als experimentelle Befunde ergaben sich folgende Resultate. Muskel- u. Pankreasextrakt vermochten bei 37—38° weder einzeln, noch in Mischung Glucose abzubauen. Das Verschwinden von Glucose ließ sich stets auf die Tätigkeit von Bakterien zurückführen. Bei dieser, durch Mikroorganismen-tätigkeit komplizierten Einw. von Pankreasextrakt auf Glucose ließ sich Milchsäure und Essigsäure als wesentliches Zersetzungsprod. der Glucose nachweisen. Die B. dieser SS. ist der Grund, warum Zusatz von Glucose die weitgehende Fäulnis von Pankreasextrakten verhindert. Die B. von A. konnte nicht nachgewiesen werden. — Glykogen ist kein bloßes Reservematerial. Auch das hungernde Tier zeigt eine deutliche B. von Glykogen in der Leber. Zusatz von Pankreasextrakt vermag bei der Transfusion der überlebenden Leber die Zuckerbildung nicht zu verhindern. (Arch. d. Farmacol. sperim. 16. 54—96. 15/7. Pisa. Inst. di materia medica e farmacol. sperim. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Keith Lucas, *Die Wirkung des Alkohols auf die Reizbarkeit, Leitfähigkeit und Erholungsprozesse des Nerven*. Studien über den Einfluß der Narkose (5%ig. A.) auf das Verhalten des Nerven gegenüber dem elektrischen Strom. (Journ. of Physiol. 46. 470—505. 18/8. Cambridge. Physiol. Lab.)

GUGGENHEIM.

Don E. Joseph, *Untersuchungen über die Herz- und Gefäßwirkungen kleiner Digitalisgaben bei intravenöser Injektion*. Digi-puratum u. Strophanthin zeigten am Kaninchen nach allen auf das Herz wirksamen Gaben ($\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{30}$ der letalen Dosis) auch Gefäßwirkungen, die sowohl in einer Verengung als Erweiterung zum Ausdruck kamen. Die Erweiterung ist im allgemeinen die flüchtigere Wrkg. u. an den Nierengefäßen stärker ausgeprägt als an den Darmgefäßen. An diesen ist eine langsam sich entwickelnde und langdauernde Verengung der Darmgefäße der

häufigste u. mächtigste Effekt. Strophantin u. Digipuratum zeigten keine prinzipiellen Unterschiede. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 73. 81—117. 14/8. Heidelberg. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

G. Martinesco, *Die pharmakodynamische Wirkung des Colatinkaffeins*. Das zu den Unterss. benutzte Colatinkaffein (GORIS) enthielt 9,92% W., 33,66% Kaffein und 56,42% Colatin. Dieses Prod. ist, wie die vom Vf. ausgeführte physiologische Unters. ergab, ein wirksames Muskeltonicum, welches qualitativ alle Eigenschaften des Kaffeins besitzt. In der Art und Weise seiner Wrkg. weicht das Colatinkaffein aber beträchtlich von derjenigen der entsprechenden Kaffeinmenge ab. Die Wrkg. des Colatinkaffeins tritt langsamer ein und dauert länger an, auch ist sie stets intensiver als diejenige des Kaffeins. Die Erklärung für die letztere Beobachtung ist wahrscheinlich in einem teilweisen Antagonismus zwischen dem Colatin und dem Kaffein in bezug auf die zusammenziehende Wrkg. des letzteren zu suchen. CHEVALIER und GORIS (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 354; C. 1907. II. 1003) haben im Verlaufe ihrer Unterss. über das Colatin diese Ansicht bereits als Hypothese ausgesprochen, deren Richtigkeit jetzt durch die vom Vf. an Fröschen angestellten Verss. mit Colatinkaffein und Kaffein nachgewiesen worden ist. Das Colatinkaffein zeigt infolge der Ggw. von Colatin die zusammenziehende Wrkg. des Kaffeins auf die Muskeln nicht mehr. In dem Colatinkaffein kann sich demnach die erregende Wrkg. des Kaffeins ungehindert und mit einem weit größeren Nutzeffekt für die Muskelarbeit entwickeln. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 394—403. Juli. Paris. Physiolog. Lab. d. med. Fak.) DÜSTERBEHN.

Paul Kaufmann, *Über die vasokonstriktorische Wirkung des Blutserums auf die Gefäßwand*. Vorläufige Mitteilung. Vf. untersuchte die vasokonstriktorische Wrkg. des Blutserums von Kaninchen am überlebenden Kaninchenohr nach der Methode von PISSEMSKY (Russkij Wratsch 1912. 264). Es wurde gefunden, daß das Serum eine recht starke vasokonstriktorische Wrkg. selbst noch in Verdünnungen von 1 : 200 bis zu 1 : 1000 besitzt. Wiederholte Durchströmungen erzeugen Kumulationswrkgg., Adrenalin u. Serum wirken synergetisch. Der Einfluß des Serums wird durch vorübergehendes Durchströmen mit Apokodein im Gegensatz zur Adrenalinwrkg. nicht herabgesetzt, was die Nichtidentität ihrer Wirkungsweise bedeutet. Auch das Serum von Tieren, denen die Nebennieren herausgenommen waren, zeigte dieselbe vasokonstriktorische Fähigkeit, so daß man dieselbe wohl als von der Gerinnung des Blutes herrührend ansehen muß. Die vasokonstriktorischen Substanzen werden durch dauerndes Kochen nicht zerstört, lösen sich leicht in W., dialysieren leicht durch künstliche Membranen, das Dialysat gibt aber keine Biuret-, Ninhydrin- u. Ferrocyankaliumessigsäurereaktion. Behandlung mit Kohle u. Bleiacetat schwächt die Wrkg. Es besteht große Wahrscheinlichkeit, daß die Substanzen sich aus den zerstörten Erythrocyten bilden, denn wss. oder äth. Extrakte gut gewaschener Blutkörperchen zeigen sehr starke vasokonstriktorische Wrkg. (vgl. nachfolgendes Ref.). (Zentralblatt f. Physiol. 27. 527—30. 9/8. [1/7.] Lab. f. exp. Forschung am K. klinischen Inst. f. Geburtshilfe u. Gynäkologie. St. Petersburg.) FRANCK.

Paul Kaufmann, *Über den Einfluß der Organextrakte auf die Blutgefäße*. Vorläufige Mitteilung. Vf. untersuchte im Zusammenhang mit seinen Unterss. über die vasokonstriktorischen Wrkgg. des Blutserums (s. vorst. Ref.) den Einfluß von Organextrakten an der überlebenden Gefäßwand (Kaninchenohr). Fein zeriessene Organe, u. zwar: Dünndarm, Magen (Fundus u. Pylorus), Pankreas, Speicheldrüsen, Milz, Thymus, Lunge, Gehirn, Muskeln, Testes, Epididymis, Eierstöcke, Gebärmutter von Kaninchen, sowie die Thyreoidea von Hunden wurden mit 0,36%ig. HCl, sel-

tener mit physiologischer NaCl-Lsg., extrahiert u. der abzentrifugierte u. neutralisierte Extrakt auf 1 : 200 mit RINGER-LOCKEScher Fl. verd. Drei Kategorien von Resultaten wurden erhalten: Die Extrakte von Darm, Magen, Pankreas, Thyreoidea, Lunge und Milz besitzen eine starke und konstante vasokonstriktorische Fähigkeit. Schwächere u. weniger konstante Wrkg. zeigten Gehirn u. Gebärmutter, während Muskeln, Thymus, Eierstöcke und Testes gar keine oder nur ganz minimale vasokonstriktorische Wrkgg. hatten.

Chemisch verhielten sich die Organextrakte analog den Substanzen des Blutserums (s. oben): sie waren leicht dialysierbar und ihre Wrkg. nie ans Dialysat geknüpft, jedoch waren die Löslichkeitsverhältnisse andere: die aktiven Substanzen (Darm, Pankreas) lösen sich auch in A., wengleich die alkoh. Lsgg. schwächer wirkten. Eine $\frac{1}{2}\%$ ige Lsg. von β -Iminazoläthylamin zeigte dasselbe Verhalten in bezug auf Vasokonstriktion und Alkohollöslichkeit, jedoch muß aus dem Verhalten des Bluterums geschlossen werden, daß noch andere chemische Körper in den Organen vorhanden sind, die chemisch vielleicht verschieden, physiologisch aber homolog sind. Es ist anzunehmen, daß das β -Iminazoläthylamin und der andere vasokonstriktorische Stoff Zerfallsprodd. der Zellelemente sind, was durch die Unters. von POPIELSKI (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 128. 191; C. 1909. II. 300; Zentralblatt f. Physiol. 23. 137; C. 1909. II. 300) u. ZUCKER u. STEWART (Zentralblatt f. Physiol. 27. 85; C. 1913. II. 367) bestätigt wird. (Zentralblatt f. Physiol. 27. 530 bis 532. 9/8. [17.] Lab. f. exp. Forschung am K. klinischen Inst. f. Geburtshilfe u. Gynäkologie. St. Petersburg.)

FRANCK.

M. Henze, *p*-Oxyphenyläthylamin, das Speicheldrüsengift der Cephalopoden. Das in einer früheren Mitteilung (Zentralblatt f. Physiol. 19. 986; C. 1906. I. 1443) erwähnte Speicheldrüsengift der Cephalopoden erwies sich nach der Analyse des schwefelsauren Salzes und nach seinen gesamten Rkk. als *p*-Oxyphenyläthylamin; die eingehend beschriebene Isolierungsmethode muß im Original eingesehen werden. Zugleich wurde festgestellt, daß *p*-Oxyphenyläthylamin der einzige giftige Bestandteil des Oktopusspeichels ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 51—58. 16/8. [16/7.] Neapel. Chem.-physiol. Abt. der Zoolog. Station.)

FÖRSTER.

R. Luzzato und R. Ciusa, *Über den Einfluß einiger Derivate des Chinolins und des Naphthochinolins auf die Ausscheidung der Harnsäure*. Die Unters. der Harnsäureausscheidung beim Menschen nach Eingabe verschiedener Chinolinderivate — α ,*p*-Methoxyphenyl- γ -chinolincarbonsäure, α ,*p*-Dimethylaminophenyl- γ -chinolincarbonsäure, 6-Amino- α -phenylchinolincarbonsäure, α -Phenyl- β -naphthochinolin- γ -carbonsäure, α ,*p*-Dimethylaminophenyl- β -naphthocinchoninsäure, Dihydro- α -phenyl- β -naphthochinolin-*p*-carbonsäure, α ,*o*-Oxyphenyl- β -naphthocinchonincarbonsäure, α -Phenyl- β -naphthochinolin, α -Phenylcinchonincarbonsäure (Atophan) — führte zur Feststellung, daß die α -Phenyl- β -naphthochinolin- γ -carbonsäure, das Diapurin des Handels, gleichwie das Atophan, eine intensive, Harnsäure ausschwemmende Wrkg. besitzt. Die Wrkg. des Diapurins ist etwas geringer als die Atophanwirkung, hingegen fehlt bei ihr die Trübung des Harnes und jede Intoleranzerscheinung. Ein Hund von 12 kg zeigte nach Einnahme von 5 g keine Störung, in einem Selbstvers. wurden mehrere Tage je 2 g anstandslos vertragen.

Nach Erwägung der verschiedenen für die Atophanwrkg. in Betracht gezogenen Theorien glauben die Vff., daß die harnsäureausschwemmende Diapurinwirkung im wesentlichen auf einer Mobilisierung der im Organismus stagnierenden, bereits dem Abbau verfallenen Purinkomplexe beruht. Sie stützen diese Auffassung durch den Nachweis, daß während der Diapurinmedikation die Phosphorausscheidung nicht vermehrt ist, was die Annahme eines vermehrten Nucleinumsatzes widerlegt, durch

Studium des Gesamt-N, durch die Feststellung, daß am 2., 3. etc. Tage nach der Verabreichung des Diapurins die Harnsäureausscheidung nicht mehr vermehrt erscheint, u. daß eine gewisse Inkongruenz zwischen der Größe der Dosis und der Größe der Harnsäureausscheidung besteht.

Für die Entfaltung der harnsäureausschwemmenden Wrkg. ist es nötig, daß sich ein Phenylrest in 2-Stellung befindet, Chinolincarbonsäure ist unwirksam. Die Ggw. einer OCH_3 - oder NH_2 -Gruppe in 6-Stellung neutralisiert die Wrkg. ebenfalls, hingegen ist 6-Methyl-2-phenylchinolin-4-carbonsäure (Paratophan) ziemlich wirksam, ebenso 8-Methoxyl-2-phenylchinolin-4-carbonsäure (Isatophan). Die Einführung von anderen Gruppen — OH , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, OCH_3 — in den 2-Phenylkern verhindert oder schwächt die harnsäureausschwemmende Wrkg. Da nach SK'ORCZEWSKI u. SOHN (Wien. klin. Wechschr. 25. 593) Oxyphenylchinolin-4-carbonsäure das Umwandlungsprodukt des Atophans darstellt, scheint die Atophanwirkung offenbar vor dem Eintritt dieser Oxydation zu erfolgen. Die Reduktion des Pyridinringes schwächt die Wrkg., hebt sie jedoch nicht völlig auf.

Die Darstellung der untersuchten Substanzen erfolgte zum Teil nach DOEBNER, KUNTZE (LIEBIGS Ann. 249. 129 u. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2020) und LACHS, STEINERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1743; C. 1904. I. 1598). In völliger Analogie mit den dort angegebenen Verfahren wurden nachfolgend beschriebene Verbb. hergestellt. *α , β -Methoxyphenyl- γ -chinolincarbonsäure*. Aus A., gelbliche Schuppen, F. 217°, farblos l. in NaOH , KOH , Soda, NH_3 , mit SS. Gelbfärbung. *Dimethylaminophenyl- γ -chinolincarbonsäure*, kryst. Prod. aus A., rubinrot mit gelblicher Farbe l. in NH_3 , Soda, Alkali. In verd. SS. farblos l., die Lag. wird auf Zusatz von A. intensiv rot, in alkoh. HCl mit gelblicher Farbe l. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln k. wl., unl. in W., l. in Eg. u. Essigsäure. *6-Amino- α -phenyl- γ -chinolin-4-carbonsäure*, wl. in A. u. Ä., F. 160° unter Zers., l. in Alkali, Soda, NH_3 mit gelbroter, in Säuren mit roter Farbe. (Arch. d. Pharmacol. experim. 16. 6—40. 1/7. Bologna. Inst. f. allg. Chemie d. Univ. und CAMERINO Pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Juho Hämäläinen, *Biologische Oxydation einiger Glucoside*. Bei subcutaner Injektion der Glucoside einiger Terpenalkohole erscheinen im Harn die entsprechenden Glucuronsäuren. Eine vorherige Spaltung der Glucoside in Alkohol u. Zucker tritt nicht ein, denn weder im Blut, noch in den Organen ließ sich Terpenalkohol nachweisen. Dagegen findet sich im Blut neben dem Glucosid selbst die entsprechende gepaarte Glucuronsäure. Es tritt also direkte Oxydation ein. Diese Beobachtung spricht für die Richtigkeit der von SUNDVIK, sowie von E. FISCHER u. PILOTY aufgestellten Theorie der B. der gepaarten Glucuronsäuren im Organismus. Im gleichen Sinne ist die Beobachtung zu werten, daß die Menge der gepaarten Glucuronsäure größer ist bei Zufuhr des Glucosids als bei Zufuhr von freiem Paarling. (Skand. Arch. f. Physiol. 30. 187—90. 28/8. [27/5.] Helsingfors. Physiol. u. chem. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

Juho Hämäläinen, *Über die Entstehungsweise und Bildungsstätte der gepaarten Glucuronsäuren im Organismus*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Die Verss. sollen den Beweis erbringen, für die intermediäre B. von Glucosid aus Alkohol und Glucose im Tierkörper. An einem in Äthernarkose befindlichen Kaninchen wurde der sorgfältig ausgespülte Dünndarm von der Arteria mesenterica aus zur Pfortader mit Ringerlsg. durchströmt. In den Darm wurden α -Santenol u. Glucose injiziert. Nach 6-stdg. Durchströmung wurden die Durchströmungsfli. und der Darminhalt auf Glucosid verarbeitet. Vf. erhielt eine nicht krystallisierende Substanz, die in allen ihren Eigenschaften dem Glucosid des α -Santenols entsprach. Es scheint also tatsächlich

in der Darmwand eine Glucosidbildung aus A. und Zucker eingetreten zu sein. (Skand. Arch. f. Physiol. 30. 196—98. 28/8. [21/6.] Helsingfors. Physiol. Inst. d. Univ.)
RIESSER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Arvid Blomquist, *Bestimmung des Quecksilbers in der Luft, im Staub etc. der Räume, in welchen mit diesem Metall häufig gearbeitet wird. Anwendung in der Hygiene.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 8—15. 1/7. 71—75. 16/7. 112—18. 1/8. 166—72. 16/8. — C. 1913. I. 1126.)
DÜSTERBEHN.

Teichert, *Über Desinfektion in Molkerei- und Käsereibetrieben.* Eines der brauchbarsten und billigsten Desinfektionsmittel für Wandanstrich ist nach den Erfahrungen des Vfs. das *Antinonin*, welches als 2%ig. wss. Lsg. besonders für die sog. große Frühjahrs- und Herbstdesinfektion zu empfehlen ist. Handelt es sich um eine während der Hauptsaison rasch vorzunehmende Desinfektion eines Arbeitsraumes des Molkerei- oder Käsereibetriebes, so wendet man am besten das *Autan* an. (Allgäuer Monatsschr. f. Milchwirtsch. u. Viehzucht 1913. Nr. 6. 4 Seiten. Juni; Sep.)
DÜSTERBEHN.

L. Lindet, *Einfluß des Calciumchlorids auf die Milchgerinnung.* (Vgl. S. 1247.) Ein Zusatz von CaCl_2 zur rohen oder gekochten Milch ruft eine B. von Calciumphosphat und -citrat hervor und bewirkt infolgedessen eine Änderung in der Natur und Menge der Lösungsmittel der l. Caseine. Das Dicalciumphosphat entzieht weiter, indem es durch Dissoziation saures Phosphat bildet, den Caseinen einen Teil des Kalkes, welcher diesen ermöglicht, sich zu lösen. Die beiden l. Caseine zeigen endlich die gleiche Art der Rückbildung und besitzen also auch in diesem Punkte analoge Eigenschaften. — Die *Milch enthält demnach 2 Caseine*; das eine derselben, das β -Casein, ist in solch geringer Menge vorhanden, daß es von seinen natürlichen Lösungsmitteln völlig gelöst werden kann, während das andere, das α -Casein, sich nur teilweise löst und zu 90% in kolloidalem Zustande suspendiert bleibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 381—84. [11/8.])
DÜSTERBEHN.

C. Wilhelm Beerbohm, *Die Schwankungen im Gehalte des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren während der Lactation von vier Kühen der königlichen Domäne Kleinhof-Tapiau.* Nach Besprechung der hierüber bereits vorliegenden Literatur werden die Verss. des Vfs. eingehend erörtert. Da Angaben über die Zus. des Butterfettes einzelner Kühe nur in sehr geringer Anzahl bereits vorliegen, solche Angaben aber gerade von großer Wichtigkeit sind, um die Ursachen für die Schwankungen des Gehalts an flüchtigen Fettsäuren festzustellen, sollten Verss. mit einzelnen Kühen ausgeführt und das von diesen gelieferte Butterfett während einer ganzen Lactationszeit auf seine Zus. hier untersucht werden. Es können hier nur die Ergebnisse der ausgedehnten Arbeit mit Auswahl wiedergegeben werden. In bezug auf den Einfluß verschiedener Arbeitsweise auf die Ergebnisse bei der Best. der mit Wasserdämpfen flüchtigen Fettsäuren wurde in Übereinstimmung mit LÜHRIG und mit RUSCHE (Molkereizeitung Hildesheim 1901. 525 u. 1907. Nr. 11 und 12) gefunden, daß die Dauer der Dest. und die Stärke der Erhitzung von wesentlichem Einflusse auf die Menge der übergehenden Fettsäuren sind; hierdurch sind die Ansichten HESSES (Molkereizeitung Hildesheim 1905. 50) und SIEGFELDS (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 1. 155; C. 1905. I. 1436) widerlegt. Über die Zus. des Milchfettes wurde folgendes festgestellt: Das Colostrumfett der ersten Gemelke war arm an flüchtigen, in W. l. und unl. Fettsäuren.

Der Stand der Lactation übt einen deutlichen Einfluß auf die Zus. des Butterfettes aus; in den ersten 3—4 Monaten steigt der Gehalt an flüchtigen, in W. l. (REICHERT-MEISZLSche Zahl) und unl. (POLENSKESche Zahl) Fettsäuren; ersterer nimmt sodann allmählich ab, letzterer steigt fast während der ganzen Lactation, nur gegen Ende der Lactation tritt eine Abnahme ein. Die Abnahme der flüchtigen, in W. l. Fettsäuren kann durch Fütterung u. Haltung u. a. aufgehoben werden, so daß auch bei altemelken Kühen ein starkes Steigen der REICHERT-MEISZLSchen, POLENSKESchen und VZZ. und ein Sinken des Brechungs-exponenten beobachtet werden kann. Die Witterung übt keinen wesentlichen Einfluß auf die Zus. aus, wohl aber die Individualität der Kuh, weniger wirksam scheint ihr Alter zu sein. Die Brunst hat meist eine größere Abnahme des Gehalts an flüchtigen, in W. l. Fettsäuren, eine geringere an in W. unl. zur Folge. Ein Parallelismus ist zwischen REICHERT-MEISZLScher und POLENSKEScher Zahl nicht vorhanden. Die VZ. steigt und fällt in der Regel mit diesen beiden Werten. Der Brechungs-exponent bewegt sich meist in umgekehrter Richtung wie die anderen Werte. Bei Futterwechsel macht sich die Wrkg. des neuen Futtermittels meist rasch bemerkbar. Der Gehalt des Butterfettes an flüchtigen, in W. l. u. unl. Fettsäuren ist bei den Morgenmilchen größer als bei den Abendmilchen; die Milchmenge ist dagegen am Morgen kleiner als am Abende.

Es wurden festgestellt folgende:

	Höchstwerte	Mindestwerte
bei der REICHERT-MISZLSchen Zahl	32,44	13,58
bei der POLENSKESchen Zahl	4,89	0,99
bei der VZ.	242,4	213,1
bei dem Brechungs-exponenten bei 40°	48,2	40,7

Die Ergebnisse sind in Tabellen und graphischen Darst. zusammengestellt. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 257—68. 1/5. 289—300. 15/5. 321—32. 1/6. 449 bis 457. 1/8. 481—92. 15/8. 513—21. 1/9. Königsberg.) RÜHLE.

Teizo Takahashi und Hisae Satō, *Über die chemische Zusammensetzung von geschältem Reis mit spezieller Berücksichtigung des Nährwerts seiner Proteinsubstanzen für Saké-Hefe und Aspergillus Oryzae*. Vff. haben 44 Proben von zur Sakébrauerei bestimmtem, gebleichtem Reis auf seine Zus. untersucht. Sie geben folgende Resultate:

Wassergehalt	12—15%	Zucker	0,5—0,7%
Fett	0,23—1,18%	Total-N	1,3—1,4,,

Die Proteine wurden nach OSBORNES Methode (Amer. Journ. Physiol. 20. 496; C. 1908. I. 865; Journ. Americ. Chem. Soc. 17. 557; C. 95. II. 307) isoliert. Vff. geben von zwei Proben folgende Tabelle (auf lufttrockene Substanz bezogen):

	Probe 1	Probe 2
Albumin (und wasserlösliche Substanzen)	1,62 %	3,20%
Globulin	0,466 „	—
Prolamin	0,52 „	0,48%
Oryzenin	1,24 „	1,96 „

Außerdem enthielten die Proben:

Zucker	0,460%	0,240%	Wasser	14,56%	14,64%
Stärke	76,086 „	74,883 „	Fett	0,23 „	0,36 „

Dextrin	1,058%	0,852%	N, Total	1,268%	1,312 %
Cellulose	0,307 „	0,404 „	„ albuminoider	1,106 „	1,2006 „
Asche	0,290 „	0,208 „	„ nichtalbuminoider	0,162 „	0,112 „
Phosphorsäure	0,141 „	0,120 „			

Als günstige Nährstoffe für die Saké-Hefe und *Aspergillus Oryzae* erwiesen sich nur Albumin, Globulin und Oryzenin, Prolamin dagegen nicht. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 135—52. 10/3.)

FRANCK.

Teizō Takahashi und Takeharu Yamamoto, *Über den physiologischen Unterschied der Aspergillus Oryzae-Varietäten, die in den drei Hauptindustrien Japans, nämlich in der Saké-, Shōyu- und Tamarifabrikation, verwandt werden.* Vff. untersuchten 16 Varietäten von *Aspergillus Oryzae*, die in den drei verschiedenen Brauereindustrien Japans verwandt werden. Die markantesten Unterschiede zeigten sich je nach dem Verwendungszweck. Das Rohmaterial der Sakéindustrie ist der Reis, der reich an Stärke und arm an Proteinen ist, die „Shōyu“-Industrie hat als Hauptrohmaterialien die an Proteinen reiche Sojabohne u. Gerste, während in der „Tamari“-Industrie hauptsächlich die Sojabohne benutzt wird. Daher zeigten die auf Reis wachsenden Fungiarten ein größeres diastatisches Vermögen u. eine stärkere Bildung von Zucker, während die auf den beiden anderen Nährmaterialien wachsenden mehr peptonisierend wirkten u. die B. von Aminosäuren und NH_3 hervorriefen. Letztere ist namentlich größer im Stadium der Sporenbildung und geringer im Mycelium, weshalb auch die „Koji“-Kulturen (vgl. S. 1071 u. ff.) in der Shōju- und Tamaribrauerei im sporenbildenden Stadium u. in der Sakébrauerei im Mycelium verwandt werden. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 153 bis 161. 10/3.)

FRANCK.

Teizō Takahashi, Y. Shimazu und S. Hagiwara, *Über die Chemie des „Mirins“ und seine Störungen.* „Mirin“ ist ein süßer, in Japan sehr üblicher Liqueur von gelbbrauner Farbe u. ölartiger Konsistenz. Er enthält mehr Alkohol, als der Saké und hat ein charakteristisches Aroma. Er wird aus gedämpftem, gequollenem Reis durch Einw. von „Kōji“-Kulturen hergestellt. Bei seiner Herstellung zeigen sich manchmal Störungen: durch Verdünnen mit Wasser oder einfaches Erwärmen auf 80° wird er trübe und koaguliert. Die Vff. geben die Unterschiede in der Zus. von gutem u. minderwertigem „Mirin“ in folgender Tabelle an:

	Guter Mirin	Minderwertiger Mirin	
Säuregehalt als Bernsteinsäure	0,0378%	0,0737%	0,0851%
Aminosäuren als Glykokoll	0,102 „	0,207 „	0,224 „
Tryptophan	nicht gefund.	reichlich	zugegen

Der Reifeprozess der „Mirin“-Maische beruht auf einer weitgehenden Gärung B. von Zucker und Zers. von Proteinen. Der in minderwertigem „Mirin“ entstehende Nd. ist eine Art Protein, das 15% N enthält, in organischen SS. löslich ist, speziell in Milch- oder Essigsäure, während verd. Mineralsäuren, wie HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , es ausfällen. Das Auftreten dieser partiell zersetzten Protein-substanz wird durch zu große Acidität der Maische hervorgerufen, dieselbe begünstigt die Gärung und Proteinzers. Abstumpfen der Acidität durch Soda, genaues Überwachen der Temp. der Maische u. sorgfältige Auswahl der *Aspergillus Oryzae*kulturen wird von den Vff. als Gegenmittel empfohlen. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 179—87. 10/3.)

FRANCK.

Teizō Takahashi und Gorō Abé, *Vorläufige Mitteilung über die chemische Zusammensetzung von „Miso“*. „Miso“ ist ein in Japan sehr gebräuchliches Nahrungsmittel, das aus Sojabohnen, Reis, Gerste, Wasser und Salz durch Einw. von „Kōji“-Kulturen hergestellt wird. Vf. untersuchten den Gehalt an Aminosäuren und geben über ihre Resultate folgende Tabelle:

Alanin	2 ‰	Arginin	?
Leucin	7 „	Lysin	0,31‰
Prolin (akt. u. racem.)	0,3 „	Tyrosin	Spur
Phenylalanin	—	Cystin	„
Asparaginsäure	Spur	Albumosen	vorhanden
Glutaminsäure	0,5‰	Peptone	„
Histidin	Spur		

(Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 193—98. 10/3.)

FRANCK.

A. Ch. Hollande, *Nährwert des Fleisches einiger exotischer, während der letzten Jahre in Frankreich eingeführter Fische*. Es handelt sich um Sonnenbarsch, Regenbogenforelle, Quellenlachs und Katzenfisch. Bestimmt wurden das W., die N-Substanz, das Fett, die Extraktivstoffe und die Asche des frischen Fleisches. Bei einem Vergleich der erhaltenen Resultate mit dem Nährwert der einheimischen Fische ergab sich folgendes. Der Quellenlachs ist der Bachforelle sehr ähnlich, während die Regenbogenforelle der letzteren nachsteht. Der Sonnenbarsch übertrifft hinsichtlich des Nährwertes den einheimischen Barsch. Der Katzenfisch endlich besitzt einen bedeutend geringeren Nährwert als die anderen Fische. Seine große Gefräßigkeit und sein wenig schmackhaftes Fleisch lassen ihn als Nutzfisch wenig geeignet erscheinen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 405—6. Juli. [28/2.] Grenoble. Lab. d. Inst. f. Fischkultur u. Nancy. Zoolog. Lab. d. École sup. de Pharm.)

DÜSTERBEHN.

J. R. Katz, *Die Ursache des Altbackenwerdens der Brotkruste und die Möglichkeit, diese Veränderung zu verhüten*. Der Vf. hat früher die Ursachen des Altbackenwerdens der Brotkrume festgestellt und den Weg angegeben, es zu verhüten. Die nach der früheren Methode (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 202; C. 1913. I. 557) frisch gehaltenen Brote haben jedoch den Übelstand, daß die Kruste weich wird u. ihre krokante Beschaffenheit verliert. Dies liegt, wie nunmehr festgestellt wird, an einem Quellvorgang, d. h. an der Aufnahme von W. seitens der Kruste. Die Kruste bleibt frisch, wenn sie einen Wassergehalt von etwa 18% behält, und dies tut sie, wenn sie in einer Atmosphäre aufbewahrt wird, deren Feuchtigkeitsgehalt etwa 85% der Sättigung beträgt, und wenn außerdem durch lebhaftes Ventilation dafür gesorgt wird, daß kein W. von der Krume zur Kruste überdestilliert. Demnach kann man Brot frisch erhalten, wenn man es in einem gut ventilierten Raume aufbewahrt, dessen Feuchtigkeit diesen optimalen Grad konstant behält. Dies erreicht man durch Aufstellen von Schalen mit geeigneten Schwefelsäure-Wassergemischen bestimmter Konzentration oder einfacher u. besser durch Benutzung von gesättigten Kochsalzsgg., die bei Zimmertemp. gerade den richtigen Dampfdruck besitzen. Auf diese Weise können auch kleinere Bäckereien das am Abend gebackene Brot bis zum nächsten Tage völlig frisch erhalten. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 663—67. 15/9. [25/6.] Amsterdam. Physikal.-Chem. Inst. d. Univ.)

SACKUR.

H. Willeke und W. Schellens, *Beiträge zur Fruchtsaftstatistik*. Analysen von Himbeer- (30), Erdbeer- (7), Johannisbeer- (9), Heidelbeer- (5), Kirsch- (16) und

Stachelbeersäften (4). (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 195—99. 15/8. [15/6.] Frankfurt a. M. Chem. Lab. d. Kgl. Auslandsfleischbeschaustelle.) RÜHLE.

S. Goy, *Über die Verfälschungsmöglichkeit von Speisesalz durch kochsalzreiche Kaliumsalze*. Es wird darauf hingewiesen, daß ein Gehalt von Kochsalz an Kaliumsalzen, der sich bereits durch den schlechten, kratzenden Geschmack und üble Nachwirkung zu erkennen gibt, nicht als eine zufällige Verunreinigung angesehen werden darf, sondern als eine wahrscheinlich zum Zwecke der Fälschung geschehene Beimischung. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 185—87. 15/8. [6/6.] Königsberg. Agrikulturchem. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

E. Dinslage, *Kleine Mitteilungen aus der Praxis*. I. Mineralöl enthaltendes Butteröl. Solches Öl, unter dem gereinigtes Rüböl für Backzwecke verstanden wird, zeigte stark gelbe Grundfarbe u. einen eigenartigen, ins Grünliche gehenden Schimmer. Es enthielt einen gelben Teerfarbstoff und 20,3% Unverseifbares, das aus einem dickfl. Mineralöl bestand. — II. Mit Ton überzogene Pfefferkörner. Die Pfefferkörner, die als „weißor, gekalkter Penangpfeffer“ bezeichnet waren, waren mit einer kalkhaltigen ($7\frac{1}{2}\%$ CaO) Tonschicht überzogen; es handelte sich also nicht um Kalkung, sondern um die Verdeckung eines erheblichen Zusatzes (53,5%) schwarzen Pfeffers zu weißem. — III. Mit Urotropin versetzter Kaviar. Mit der Kennzeichnung „mit Urotropin konserviert“ versehener Kaviar war frei von Frischhaltungsmitteln. Nach dem Verf. von RIMINI mit der Abänderung von ARNOLD u. MENTZEL (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 5. 353; C. 1902. I. 1251) lassen sich noch die geringsten Spuren Urotropins in Kaviar nachweisen. — IV. Benzoesäure als Konservierungsmittel. Beurteilung eines Zusatzes zu Nahrungs- und Genußmitteln. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 199 bis 201. 15/8. [24/5.] Münster i. W. Nahrungsm.-Unters.-Amt. Abt. d. Landw. Vers.-Station.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

I. Greenwald und N. W. Janney, *Notiz über die Ameisensäureausscheidung bei Kranken*. Die Best. der Ameisensäure im Harn wurde nach DAKIN, JANNEY, WAKEMAN vorgenommen (vgl. S. 179). Die analytischen Ergebnisse weichen nicht wesentlich von den bei normalen Individuen erhaltenen ab. Bei lobärer Pneumonie wurde ein relatives Ansteigen der Ausscheidung während des Lösungsstadiums beobachtet. In einzelnen Krankheitsfällen wurden in 24 Stdn. an Ameisensäure ausgeschieden: bei akuter lobärer Pneumonie 1. 42 mg, 2. 15 mg, 3. 55,4 mg (Diät: Milch und Bouillon); bei leichtem Diabetes mellitus: 60,2 mg (Diät: 16,3 g Kohlenhydrate); bei schwerem Diabetes mellitus: 29,6 mg (Diät: 12,9 g Kohlenhydrate); bei Muskelatrophie: 26,3 mg; bei Arthritis deformans: 29,5 mg; bei Carcinom: 21,9 mg (Diät in den letzten 3 Fällen gemischt). (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 511 bis 512. 7/8. [7/7.] New York City. Chem. Lab. d. „Montefiore-Home“.) FÖRSTER.

E. Sieburg, *Zur Chemie der Hydrocephalusflüssigkeit*. Durch direkte Hirnpunktion wurden einem 13 Monate alten Knaben mit Hydrocephalus 270 ccm eines wasserklaren, ganz schwach opaleszierenden und gegen Lackmus schwach alkalisch reagierenden Liquors entzogen (D. 1,0054; Gefrierpunkt: $-0,56^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +0,264^\circ$; Trockenrückstand: 0,9936%; Mineralbestandteile: 0,8404%; Chloride (als NaCl berechnet): 0,8006%; organische Substanz: 0,1532%). In der organischen Substanz wurden nachgewiesen *Cholesterin*, *Harnstoff* und *Zucker*, während hochstehende eigentliche Eiweißsubstanzen nicht gefunden wurden; dagegen war das Vorhanden-

sein weit abgebauter Eiweißderivate, die noch die Oxyphenylgruppe und den CysteinKomplex enthalten, wahrscheinlich. Die Fl. enthielt eine Reihe von *Enzymen*, unter denen *Diastase*, *Invertase*, *Lipase*, sowie *Glucoside* und *Ester spaltende Enzyme* als solche identifiziert wurden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 503—10. 7/8. [9/7.] Rostock. Inst. f. Pharmakologie u. physiol. Ch. d. Univ.) FÖRSTER.

Carl Credé-Hörder, *Zur Therapie der atonischen Nachblutungen*. Vf. hat mit Injektionen von 0,016—0,02 g synth. *Hydrastinin* sehr gute Erfolge bei atonischen Nachblutungen erzielt. (Med. Reform 21. Nr. 11. 8 Seiten. 25/7. Berlin-Friedenau Sep. vom Vf.) DÜSTERBEHN.

F. Heckenroth und **M. Blanchard**, *Fixationsreaktion bei Gegenwart von syphilitischem Antigen bei Syphilis, Pian, Schlafkrankheit und phagedenischem Ulcus am französischen Kongo*. Die Serodiagnose bei den im Titel genannten Krankheiten ergab bei Syphilis u. Pian (Himbeerkrankheit) ein positives Resultat (Komplementfixation), bei Trypanosomiasis war die Rk. in mehr als 50 Fällen positiv. Von 13 Kranken mit phagedenischem Ulcus gaben 6 eine positive Rk., nur bei diesen war die Behandlung mit 606 oder die Hg-Therapie erfolgreich. Die Serodiagnostik wurde nach der Methode von LEVADITI-LATAPIE durchgeführt. Diese verwendet einen alkoh. Extrakt von heredosyphilitischer Leber als Antigen, während statt des üblichen Amboceptors (Kaninchenantihammelserum) und Komplements (Meerschweinchen Serum) einfach normales menschliches Serum zur Anwendung gelangt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 437—40. [1/9.*]) GUGGENHEIM.

Pharmazeutische Chemie.

O. Tunmann, *Pharmakognostische Rundschau*. Bericht über 1913. I. (Vgl. MITLACHER, TUNMANN, S. 377.) (Pharm. Post 46. 665—67. 6/8. 673—75. 9/8. 681—82. 13/8. 689—91. 16/8. 697—701. 20/8. 705—7. 23/8. Bern.) FÖRSTER.

L. Reutter, *Über die Mumie oder Mumia. Ein veraltetes, im Mittelalter und im Zeitalter der Renaissance verordnetes Arzneimittel*. In den beiden vorliegenden Abhandlungen gibt Vf. einen historischen Überblick über den Begriff der Mumie und ihre Einführung im Orient, sowie über den Asphalt oder das Erdpech von Judäa, welches von unseren Vorfahren bisweilen mit Unrecht Mumia genannt wurde. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 688—95. Nov. 727—32. Dez. 1912.) DÜSTERBEHN.

K. Sitzler, *Klinische Erfahrungen mit dem Protargol auf chirurgischem Gebiet*. Vf. berichtet über gute Erfolge mit der Anwendung von reinem Protargol als Streupulver bei schmierig belegten, eitrigen Wunden, speziell bei Pyocyaneusinfektionen. (Berl. klin. Wehschr. 1912. Nr. 40. 3 Seiten. Hamburg. Vereins-hospital; Sep.) DÜSTERBEHN.

Rudolf Reissmann, *Über die Anwendung der zehnprozentigen Protargolsalbe*. Vf. berichtet über ausgezeichnete Erfolge mit 10%ig. Protargolsalbe auf chirurgischem Gebiet. Sekretretention wurde niemals beobachtet. (Wiener Med. Wochenschr. 1913. Nr. 28. 2 Seiten. Brünn; Sep.) DÜSTERBEHN.

Leopold Lilienthal und **James Cohn**, *Die Abortivbehandlung der männlichen Gonorrhöe*. Vff. haben in bestimmten Fällen mit Hilfe von Protargollsgg., denen in der Regel eine geringe Menge Alypin zugesetzt wurde, die Gonorrhöe in 3 Tagen beseitigen können. (Med. Klinik 1913. Nr. 7. 6 Seiten. Berlin; Sep.) DÜSTERBEHN.

Beck, Über Eisensajodin. Auf Grund der bisher erzielten Resultate folgert Vf., daß das Eisensajodin und seine beiden Variationen, der Eisensajodinlebertran und die Eisensajodinemulsion, überall da von recht guter Wrkg. sind, wo man eine energische und langdauernde, kombinierte Eisen- und Jodwrkg. erzielen will. Wegen des Fehlens jeder üblen Nebenwrkg. sind diese Präparate allen bisher in diesen Fällen verordneten Jodeisenmedikamenten unbedingt vorzuziehen. (Fortschr. Mediz. 1913. Nr. 24. 6 Seiten; Sep.) DÜSTERBEHN.

Dierbach, Über die Wirkung des Eisensajodins bei Skrofulose. Nach den Beobachtungen des Vfs. besitzt das Eisensajodin alle guten Eigenschaften des Eisensajodinsirups in verstärktem Maße, ohne seine schädlichen Wrkgg. zu teilen. (Dtsch. med. Wochenschr. 1912. Nr. 35. 1 Seite. 25/7. Berlin; Sep.) DÜSTERBEHN.

W. Rohardt, Über Guajacose. Vf. empfiehlt die Guajacose als Unterstützungsmittel im Kampfe gegen die Tuberkulose. Beobachtet wurden Steigerung des Appetits, der Körperkräfte und des Körpergewichtes ohne ungünstige Nebenwrkgg. auf den Darm. Besonders günstig wurden die skrofulösen Erkrankungen der Kinder durch die Guajacose beeinflußt. (Med. Klinik 1913. Nr. 8. 2 Seiten. 25/7. Walderholungsstätte Schönholz; Sep.) DÜSTERBEHN.

Rob. Ziegenspeck, Hydrastis und synthetisches Hydrastinin (Bayer). Vf. empfiehlt das synthetische Hydrastininchlorhydrat-Bayer als promptes und sicheres Hämostaticum. (Med. Klinik 1912. Nr. 43. 4 Seiten. 25/7. München; Sep.) DÜSTERBEHN.

Erich Ebstein, Istizin, ein neues Abführmittel. (Vgl. Apoth.-Ztg. 28. 271; C. 1913. L 1999.) Das unter dem Namen *Istizin* in den Handel gebrachte *1,8-Dioxyanthrachinon* ist nach den Erfahrungen des Vfs. sowohl bei leichteren, wie bei schwereren Formen der Obstipation atonischer wie spastischer Natur indiziert. (Med. Klinik 1913. Nr. 18. 7 Seiten. 25/7. Leipzig. Med. Klinik d. Univ.; Sep.) DÜSTERBEHN.

Maximilian Steiner, Alypin in der Rhinolarngologie. Nach den Erfahrungen des Vfs. ist Alypin in 25%ig. wss. Lsg. ein dem Cocain ebenbürtiges Anästheticum. Namentlich bei Resektionen der unteren Muschel ist das Alypin dem Vf. unentbehrlich geworden. Intoxikationserscheinungen kamen nie vor. (Klinisch-Therap. Wochenschr. 20. Nr. 31. 2 Seiten. Moör; Sep.) DÜSTERBEHN.

Hans Daae, Coryfin bei den Erkrankungen des Nasen-Rachenraumes. Vf. benutzte Coryfin zu Inhalationen mit gutem Erfolg bei chronischen Nasenpharyngitiden und bei Patienten, die, wie Redner, Sänger, Lehrer, ihre Stimme viel gebrauchen. (Allg. Med. Zentral-Ztg. 1913. Nr. 26. 2 Seiten. Kristiania. Sep.) DÜSTERB.

H. König, Kritische Bemerkungen über Luminal. Vf. hat Luminal in Tablettenform und subcutan in Hunderten von Fällen als Schlaf- u. Beruhigungsmittel bei Frauen mit sehr gutem Erfolg angewandt und nur in 2 Fällen Exantheme beobachtet. (Berl. klin. Wehschr. 1912. Nr. 40. 6 Seiten. Kiel. Psychiatr. u. Nerven-klinik. Sep.) DÜSTERBEHN.

R. Noehte, Zusammenfassendes über Luminal für den Praktiker. Eine Zusammenstellung der bisher über Luminal erschienenen Literatur unter Einbeziehung eigener Beobachtungen, welche das Luminal gleichfalls als gutes Hypnoticum erkennen lassen. (Reichs-Med.-Anzeiger 38. 7 Seiten. 31/1. Halle a. d. S. Sep.) DÜSTERBEHN.

Ladislaus Benedek, *Die Behandlung der Schlaflosigkeit mit Luminal*. Vf. berichtet über die Erfahrungen, welche er mit der Darreichung von Luminal bei Geisteskranken gemacht hat, und kommt dabei zu dem Schluß, daß das Luminal ein gutes Sedativum und Hypnoticum ist und als solches in der ersten Gruppe die Brompräparate, in der letzteren hingegen — bei aufgeregten Geisteskranken — das Hyoscin gut ersetzen kann. (Wien. klin. Wchschr. 1912. Nr. 42. 10 Seiten. Kolozsvár. Neurolog. u. psychiatr. Klinik d. Univ. Sep.) DÜSTERBEHN.

Treitl, *Über Ristin, ein neues Krätzemittel*. Das Ristin, eine 25%ig. alkoh., mit Glycerin versetzte Lsg. des Monobenzoessäureesters des Äthylenglykols, ist nach den Beobachtungen des Vfs. ein sicher wirkendes Krätzemittel, welches durch seine Farb- und Geruchlosigkeit und das Fehlen jeder Hautreizung den älteren Mitteln überlegen ist. (Die Therapie der Gegenwart 54. Nr. 2. 2 Seiten. Februar; Ärztl. Zentr.-Anzeiger 1913. Nr. 23. 1 Seite. Berlin. Dermato-urolog. Inst. von Dr. BAB u. Dr. TREITEL. Sepp.) DÜSTERBEHN.

Felix Moses, *Erfahrungen mit Ristin, einem neuen Scabiesheilmittel*. Vf. äußert sich über das Ristin in gleicher Weise wie TREITEL (s. vorstehendes Ref.). (Med. Klinik 1913. Nr. 14. 2 Seiten. Berlin. Krankenstation d. Städt. Obdachs. Sep.) DÜSTERBEHN.

E. und F. Adler, *Ortizon, ein festes Wasserstoffsperoxydpräparat*. Es wird die Anwendung von Ortizon (vgl. STRAUSS, S. 820) in der Zahnpflege besprochen. (Deutsche Zahnärztl. Wochenschrift 16. Nr. 25. 4 Seiten. Sep. Zabrze.) BLOCH.

G. Blessing, *Ortizonwundstäbchen*. Es wird die Anwendung des Ortizons in der Zahnpflege vom bakteriologischen Standpunkt aus besprochen und seine Desinfektionswrkg. gegenüber den Mikroorganismen des Zahnschleims festgestellt. (Deutsche Zahnärztl. Wochenschrift 16. Nr. 30. 4 Seiten. Sep. Zahnärztl. Abt. Akad. f. praktische Medizin. Düsseldorf.) BLOCH.

C. Mannich und G. Leemhuis, *Despyrin*. Das als Tartarylsalicylsäure deklarierte Präparat erwies sich als ein Gemisch von 86% Acetylsalicylsäure u. 14% Kaliumditartrat. (Apoth.-Ztg. 28. 650—51. 20/8. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich und L. Schwedes, *Citrospirinum compositum*. Das von Dr. R. und Dr. O. WEIL in Frankfurt a. M. vertriebene Präparat enthält pro Tablette etwa 0,42 g Acetylsalicylsäure, 0,01 g Kaffein, 0,005 g Morphinhydrochlorid und 0,102 g Füllmaterial (Stärke, Mineralstoffe). (Apoth.-Ztg. 28. 659. 23/8. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

E. F. Harrison und P. A. W. Self, *Die analytischen Konstanten von Wurm-farnextrakt*. Auf Grund eingehender Verss. mit 11 Proben Wurm-farnextrakt geben Vf. folgende Grenzzahlen für seine Konstanten: D. 1,018—1,052, Brechungsindex 1,4995—1,5157, VZ. 227—259, Unverseifbares 4,1—6,7%, Unlösliches in PAe. 3,2—14,8, Rohfilicin 19,3—28,0%. (Pharmaceutical Journ. [4] 37. 128—29. 26/7.) GRIMME.

F. H. Carr und H. H. Dale, *Mutterkorn und seine Präparate, eine kritische Besprechung der Vorschriften der britischen Pharmakopöe*. Die Vf. geben eine kurze Übersicht über die wirksamen Bestandteile des Mutterkornes, ihre Eigenschaften u. Wrkkg. u. unterziehen die Vorschriften der britischen Pharmakopöe zur Herst. von Mutterkornpräparaten einer kritischen Besprechung. (Pharmaceutical Journ. [4] 37. 130—32. 26/7. Dartford, Kent. Physiol. Lab. d. WELLCOME Chemical Works.) GRIMME.

A. Goris, *Über den Jodtanninsirup. Letzte Erwiderung an Courtot.* Vf. geht speziell auf den Einwand COURTOTS (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 112; C. 1913. I. 1054) ein, wonach die mit Hautpulver gereinigte Jodtanninlsg. ein geringeres Inversionsvermögen gegenüber Rohrzucker besitze, als eine wss. HJ-Lsg. von gleichem Jodgehalt, woraus folge, daß in der Jodtanninlsg. nicht das gesamte Jod als HJ enthalten sein könne. Durch systematische Verss. wird vom Vf. nachgewiesen, daß durch die Behandlung der Jodtanninlsg., ebenso, wie der wss. HJ-Lsg., mit Hautpulver bis zu 40%, ja sogar sämtliche freie HJ, neutralisiert werden kann, so daß eine mit Hautpulver behandelte Jodtannin- oder HJ-Lsg. wohl ihren ursprünglichen Gesamtjodgehalt, nicht aber ihre Acidität und damit ihr Inversionsvermögen bewahrt. Arbeitet man also mit Jodtannin- und HJ-Lsgg. von gleicher Acidität, so findet man auch bei beiden dasselbe Inversionsvermögen. Der Jodtanninsirup enthält also sein gesamtes Jod in Form von HJ, u. das COURTOTSsche Jodtannin existiert als solches nicht. — An diese Abhandlung schließt sich noch eine Erwiderung von Courtot persönlicher Natur. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 209—16. 1/9.) DÜSTERBEHN.

Otto Schmatolla, *Liquor Cresoli saponatus nach der Vorschrift des D. A. B. V.* Vf. kritisiert die Vorschrift des Arzneibuches zur Darst. und Prüfung des Liquor Cresoli saponatus und empfiehlt, bei der Darst. den A. wegzulassen und an Stelle der reinen Kalilauge, bezw. des festen KOH die technische Kalilauge von 40° Bé. zu verwenden. Die D. des fertigen Präparates beträgt dann 1,043—1,047. Die Gehaltsbestimmung kann nach Ansicht des Vfs. vereinfacht und verbessert werden. (Pharmaz. Ztg. 58. 676. 23/8.) DÜSTERBEHN.

P. Yvon, *Über den Chinafluidextrakt und seine Verwendung zur Darstellung des Chinaweins.* Als Ausgangsmaterial diente gepulverte rote Chinarinde, welche in lufttrockenem Zustande 69,33% Gesamtalkaloide, darunter 30,10% Chininsulfat und 9,62% W. enthielt. Perkoliert wurde mit 60%ig. A. Dargestellt wurde ein saures Fluidextrakt, wobei das Drogenpulver zuvor mit 10% seines Gewichts an verd. HCl befeuchtet worden war, u. ein neutrales ohne diesen Säurezusatz. Das durch Perkolation mit der 8-fachen Menge 60%ig. A. gewonnene saure Fluidextrakt enthielt 33,99 g Trockenextrakt und 5,456 g Gesamtalkaloid = 84,11% der in der Rinde enthaltenen Alkaloidmenge. Das durch Perkolation mit der 24,4-fachen Menge 60%ig. A. gewonnene neutrale Fluidextrakt enthielt 30,99 g Trockenextrakt und 4,59 g Gesamtalkaloide = 70,83% der in der Rinde enthaltenen Alkaloidmenge. Ein durch Mischen von 6,25 g Fluidextrakt, 18,75 g 60%ig. A. und 225 g Wein bereiteter Chinawein war, wenn saures Fluidextrakt verwendet wurde, in bezug auf die Menge der gel. Stoffe zu stark, wenn neutrales Fluidextrakt benutzt wurde, zu schwach gegenüber einem nach Vorschrift des Codex aus Chinarinde u. Wein hergestellten Chinawein. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 97—107. 1/8.) DÜSTERB.

G. Favrel, *Über die Eigenschaften des Digitalins des Codex.* Vf. hat festgestellt, daß das Digitalin des Handels in den meisten Fällen den Anforderungen des Codex nicht entspricht, insofern als es in mehr oder weniger starkem Maße in W. und Bzl. l. ist, während der Codex Unlöslichkeit in diesen beiden Lösungsmitteln verlangt. Vf. empfiehlt, diese Forderung zu mildern, dafür aber eine Vorschrift zur Best. der physiologischen Wirksamkeit des Präparates aufzunehmen und eine Minimalgrenze der Wirksamkeit festzusetzen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 389—90. Juli. Nancy. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

A. Astruc und A. Juillet, *Einige Beobachtungen über die Löslichkeit der Bestandteile des Kirschlorbeerwassers.* Es wird angenommen, daß das Lösungsvermögen

des Kirschlorbeerwassers für Benzaldehyd mit steigendem HCN-Gehalt des W. zunimmt. Um die Richtigkeit dieser Angabe nachzuprüfen, haben Vf. wss. HCN-Lsgg. mit 0,9828, 1,944, bzw. 2,4516 g HCN pro l bei gewöhnlicher Temp. mit Benzaldehyd gesättigt und darauf die Menge des in Lsg. gegangenen Aldehyds nach dem Verf. von DENNER-HÉRISSEY (Journ. Pharm. et Chim. [6] 23. 60; C. 1906. I. 598) bestimmt. In der Tat scheint die Löslichkeit des Benzaldehyds mit steigendem HCN-Gehalt der Fl. zuzunehmen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 164 bis 166. 16/8.)
DÜSTERBEHN.

Agrikulturehemie.

Otto Rahn, *Die Bakterientätigkeit im Boden als Funktion der Nahrungskonzentration und der unlöslichen organischen Substanz.* In Fortsetzung seiner früheren Arbeit (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 35. 429; C. 1912. II. 2133) weist Vf. nach, daß die Bakterientätigkeit im Boden von der Korngröße, dem Wassergehalt und der Nährstoffkonzentration abhängt. Die Geschwindigkeit und der Endpunkt der Zers. wechseln mit diesen 3 Faktoren. Um physiologisch vergleichbare Resultate zu erhalten, muß die Bodenslg. bei allen Verss. die gleiche Nährstoffkonzentration enthalten, was aber nicht den Verhältnissen im Ackerboden entspricht. Bei gleicher Nährstoffkonzentration im Boden zeigt die Zers. einiger Stoffe unter allen Bedingungen annähernd einen gleichen Endpunkt; nur die Geschwindigkeit, nicht aber der Endpunkt der Zers. wird durch Korngröße u. Wassergehalt beeinflußt. Dies ist z. B. bei der Peptonzers. durch *Bac. mycoides* der Fall. Bei anderen Bakterien u. anderen Zerss. waren sowohl Geschwindigkeit wie Endpunkt der Zers. durch die physikalischen Eigenschaften des Bodens beeinflußt. Schwammartige organ. Stoffe, z. B. unzers. Cellulose, wirken im trocknen Boden wasserentziehend und verringern daher die Bakterientätigkeit. Im nassen Boden dagegen vergrößern sie die Durchlüftung und dadurch die Tätigkeit der aeroben Bakterien. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 38. 484—94. 9/8. Bakteriolog. Lab. d. Univ. Illinois.)
PROSKAUER.

Marston Lovell Hamlin, *Experimentelle Versuche über die Verwendbarkeit von Glucosaminhydrochlorid als Stickstoffquelle für Getreide (Zea mays) und Bohnen (Phaseolus multiflorus).* Aus den Verss. des Vfs., deren Einzelheiten im Original einzusehen sind, ergibt sich, daß Glucosaminhydrochlorid keine geeignete Quelle für Stickstoffdüngung ist, was entweder direkt auf den Eigenschaften dieser Substanz beruht oder aber auf indirekten Wrkgg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1046—49. Aug. [3/6.] New-York. ROOSEVELT Hospital. HARRIMANN Research Lab.)
STEINHORST.

W. Liedtke, *Über die Einwirkung des Alkoholgehaltes auf den Gehalt an Alkaloiden und Extraktivstoffen einiger Tinkturen.* Zur Herst. der Tinkturen arbeitet Vf. nach folgender Vorschrift: Die vom Arzneibuch für 100 Teile angegebene Menge Droge wird mit 20 Teilen 90%ig. A. durchfeuchtet u. ca. 2 Stdn. gut verschlossen stehen gelassen. Zugeben von 60 Tln. heißem W. unter möglichster Vermeidung von Verlusten an A. Unter Verschuß u. häufigem Schütteln auf ca. 30° abkühlen lassen u. Zufügen des noch fehlenden A. (20 Teile), 3 Tage unter häufigem Schütteln mazerieren. Ein Vergleich der so hergestellten Tinkturen mit solchen nach der Vorschrift des Arzneibuches ergab fast durchweg für erstere einen höheren Gehalt an Alkaloid u. Trockenrückstand, da der Zusatz des h. W. einen tadellosen Aufschluß der Droge bewirkt. (Pharmaz. Ztg. 58. 727—28. 10/9.)
GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. E. Ford und W. M. Bradley, *Pyroxmangit, ein neues Glied der Pyroxen-gruppe, und sein Umwandlungsprodukt, Skemmatit*. Die Mineralien stammen von Iva, Anderson County, Südcarolina. Der *Pyroxmangit*, ein manganhaltiger Pyroxen, muß trotz mancher Ähnlichkeiten mit dem Schefferit, Rhodonit u. Babingtonit als neues Glied der triklinen Pyroxenreihe betrachtet werden. Er findet sich nur in spaltbaren MM. ohne Andeutung einer Krystallform, die triklone Symmetrie ergibt sich aus dem Charakter seiner guten u. einer unvollkommenen Spaltbarkeit, sowie aus der optischen Beschaffenheit. Die Härte ist 5,5—6, D. 3,8. Der Glanz ist glas- bis harzartig, die Farbe bernsteinartig, gelbbraun, rötlichbraun bis dunkelbraun, wobei die dunklen Töne vorherrschen. Er ist durchscheinend bis opak, schmilzt ruhig zu einer schwarzen, magnetischen Kugel und gibt im Schmelzfluß die Manganfarben. In SS. ist er unl. Die optischen Eigenschaften sind im Original nachzulesen, erwähnt sei nur, daß sich das Mineral als zweiachsig und optisch positiv erwies. Innig verknüpft war er mit einem schwarzen Eisenmanganoxyd, dem unten beschriebenen Umwandlungsprod., welches sich in HCl löste, während der *Pyroxmangit* unverändert blieb. Hierdurch ließen sich beide Substanzen trennen und der in verd. HCl gereinigte *Pyroxmangit* hatte die Zus. 1. — Der den *Pyroxmangit* umgebende und aus ihm hervorgehende *Skemmatit* hat Metallglanz, dunkel-schokoladebraunen Strich, schmilzt zu einer schwarzen, magnetischen Kugel, seine Härte schwankt zwischen 5,5 u. 6. Er sieht schwarz aus, ist undurchsichtig, gibt im geschlossenen Rohr H_2O u. O ab, liefert beim Schmelzen die Manganrkk. und ist unter Freiwerden von Cl in HCl l. Die Analyse ergab die unter 2. stehenden Zahlen, aus denen die Formel $3MnO_2 \cdot 2Fe_2O_3 \cdot 6H_2O$ abgeleitet wird. Es erwies sich als unmöglich, dieses Manganoxyd mit irgend einem bereits beschriebenen zu identifizieren.

	SiO ₂	MnO	FeO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	O	Summe
1.	47,14	20,63	28,34	1,88	2,38	—	0,33	—	100,70
2.	—	31,84	—	—	1,96	43,95	15,56	6,53	99,84.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 36. 169—74. Aug. Sheffield Scientific School of YALE University.)
ETZOLD.

H. W. Foote und W. M. Bradley, *Feste Lösungen bei Mineralien*. IV. *Die Zusammensetzung der amorphen Mineralien erläutert am Chrysokoll*. Fast jedes gut bekannte Mineral hat seine bestimmte Formel. Soweit Analysen auf Abweichungen von derselben führen, lassen sich dieselben mit isomorpher Vertretung oder festen Lsgg. erklären. Anders verhalten sich die gewöhnlich amorph auftretenden Mineralien. Dieselben haben zwar auch meist bestimmte Formeln erhalten, doch zeigt die genauere Prüfung, daß die Befunde über deren Zus. meist sehr wenig mit den theoretischen Formeln übereinstimmen. So zeigen die Vff., daß von 62 Analysen des Chrysokolls nur 12 lediglich auf die theoretische Formel $CuSiO_3 \cdot 2H_2O$ führen, daß aber ebenso geringe Übereinstimmung auch bei jeder beliebigen anderen Formel vorhanden sein würde. Vff. analysierten nun 3 Chrysokollvorkommnisse, um einen genaueren Einblick zu bekommen. Die Schwierigkeit hierbei war, reines, d. h. homogenes Material zu bekommen. Sind verschiedene Chrysokollvorkommnisse homogen und nicht mechanische Gemische, und zeigen sie die Haupteigenschaften des Minerals, so müssen sie als Chrysokoll betrachtet werden, wenn auch die Analysen große, durch isomorphe Vertretung nicht erklärbare Abweichungen zeigen. Das Analysenmaterial wurde von besonders schönen Stücken genommen, konnte

aber durch schwere Lsgg. nicht einer Schlußreinigung unterworfen werden. Es zeigte sich nämlich, daß mit Kaliumquecksilberjodid chemische Rkk. eintraten, und daß Acetylentetrabromid absorbiert wurde und nicht wieder entfernt werden konnte. Infolgedessen konnte das Analysenmaterial nur aus gleich großen Bröckchen zusammengesetzt werden, die mit der Lupe und u. Mk. ganz gleichartig erschienen. Die Analysen (1. und 3. aus Arizona, 2. aus Montana) führen auf ebenso schlecht übereinstimmende Verhältnisse wie die früheren. Vf. sind geneigt, den Chrysokoll und viele andere amorphe Mineralien den künstlichen Hydrogelen oder gelatinösen Präcipitaten wie der Kieselsäure und dem Eisenhydroxyd an die Seite zu setzen. Nach VAN BEMMELEN und anderen ist die Dampfdichte eines Hydrogels eine Funktion seiner Zus., demnach ist ein Hydrogel nicht das mechanische Gemisch zweier bestimmter Hydrate, sondern eine homogene Phase von variabler Zus., vergleichbar in dieser Hinsicht mit einer Lsg. von Salz in W. VAN BEMMELENS Adsorptionsverbb. mögen wohl ebenso gut als feste Lsgg. von W. in dem Oxyd oder in einem niedrigeren Hydrat betrachtet werden können. Unter dem Einfluß dieser Erwägungen wird der Chrysokoll nicht als chemische Verb. mit bestimmter Formel, sondern als feste Lsg. von Kupferoxyd, Kieselsäure und W. als Hauptkomponenten betrachtet, deren Zus. von den Bildungsbedingungen abhängig ist. Diese Auffassung trägt den Tatsachen am besten Rechnung und mag auf zahlreiche andere Mineralien, z. B. die Eisenhydroxydmineralien passen.

	SiO ₂	CuO	H ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	Summe
1.	38,14	36,74	18,73	5,66	0,90	100,17
2.	50,45	37,94	11,11	—	—	99,50
3.	38,32	39,98	19,87	0,98	0,78	99,92.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 36. 180—84. August. Sheffield. Scientific School of YALE Univ.) ETZOLD.

Thomas L. Watson, *Ein Meteorstein von Paulding County*. Das Eisen, über dessen Fall und genaueren Fundort nichts bekannt wurde, ist oberflächlich durch Oxydation stark angegriffen und zerfällt infolgedessen in größere und kleinere bis staubfeine Partikel. Der frische Kern erweist sich als grober Oktaedrit und hat die untenstehende, nichts Ungewöhnliches aufweisende Zus. In der Analyse des oxydierten Teiles fällt der hohe Cl-Gehalt (ca. 2%) auf, für den sich eine Erklärung nicht finden ließ.

Fe	Ni	Co	Cu	P	Cl	S	Si	Summe	D.
93,26	6,34	0,50	Sp.	0,23	0,01	—	—	100,34	7,886.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 36. 165—68. August. BROOKS Museum, Univ. of Virginia.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

L. Barthe, *Jahresbericht über die analytische Chemie*. Bericht über die Publikationen des Jahres 1912 auf dem Gebiete der analytischen Chemie. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 415—23. Juli. 485—91. August.) DÜSTERBEHN.

Georges Ray, *Vervollkommnung der gravimetrischen analytischen Methoden, bei welchen das Glühen eines Niederschlags notwendig ist*. Die Bestst. der H₂SO₄, H₃PO₄ u. des Ca als BaSO₄, Mg₃P₂O₇ u. CaO werden dadurch wesentlich vervollkommen, daß man das Füllen, Auswaschen, Trocknen u. Glühen des Nd. in einem

und demselben, aus durchsichtigem Quarz hergestellten Zentrifugenröhrchen vornimmt. Derartige Röhren, welche für die Jouanzentrifuge, Modell C, u. die Turnilozentrifuge bestimmt sind, werden von der Firma POULENC, bezw. NEVEU für 12—23,30 Fr. geliefert. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 306—9. 15/8. Tunis.)

DÜSTERBEHN.

E. B. Hart und K. J. Woo, *Eine einfache Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff in organischen Substanzen*. Die einfache und schnell ausführbare Methode der Vf. besteht darin, daß dieselben je nach dem Kohlenstoffgehalt der zu untersuchenden Substanz 0,1—2 g mit 6 g Natriumperoxyd in einem 40—50 ccm großen Tiegel aus Eisen, Nickel oder Porzellan schmelzen. Der gesamte Kohlenstoff wird, wie eine Reihe von Analysen (Oxalsäure, Weinsäure, Zucker, Casein etc.) beweisen, in quantitativer Weise in Natriumcarbonat überführt. Die Methode ist besonders geeignet für Kohlenstoffbest. in Böden, Nahrungsmitteln und Harnen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1056—61. August. [26/6.] Univ. of Wisconsin. Lab. of Agric. Chem.)

STEINHORST.

A. G. Barladean, *Methoden der Wasserdestillation*. Im Anschluß an eine frühere Arbeit (vgl. S. 900) gibt Vf. eine Zusammenstellung von Methoden zur Herst. eines biologisch möglichst reinen destillierten Wassers. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 51. 485—88. 16/8. 497—500. 23/8. 513—17. 30/8. Bern. Botan. Inst. der Univ.)

GRIMME.

Hans Schmidt, *Quantitative Beziehungen in der Capillaranalyse*. Die von HOLMGREN (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 219; C. 1909. I. 55) angegebene Formel für die quantitativen Beziehungen der Capillarscheinungen von verd. SS. in Löschpapier zu ihren Konzentrationen ist vom Vf. aus theoretischen Bedenken geprüft worden. Vf. ließ verd. HCl in Konzentrationen von 2,0—0,05% auf mit einem Indicator gefärbten Löschpapier in einer durch das TRAUBESCHE Stalagmometer bestimmten Tropfengröße auftropfen und kommt zu folgenden Ergebnissen: Die verd. SS. rufen in Löschpapier beim Auftropfen ein System von Ringen hervor, in denen das W. hinter der S. zurückbleibt. Der Radius r des durch die S. im Papier hervorgebrachten gefärbten Kreises steht zu der Konzentration C der Säure durch die Exponentialfunktion: $r = \beta \cdot C^n$ in Beziehung. Der Radius R der wss. Zone ist unabhängig von der Konzentration und kann durch

die Gleichung $R = \sqrt{\frac{a}{k}}$ bestimmt werden, worin a das Volumen des Säuretropfens und k eine von der Qualität des Papiers abhängende Konstante ist. Die

Adsorption der Säure im Papier läßt die Konzentration steigen, die endliche Konzentration ist eine parabolische Funktion von r . Die Konzentrationszunahme variiert mit der Anfangskonzentration. HOLMGRENS Berechnung, welche behauptet, die Konzentrationszunahme sei eine nur von der Qualität des Papiers abhängige Konstante, ist theoretisch unkorrekt und wird um so ungenauer, je geringer die Konzentration ist. Sie ist jedoch für praktische Zwecke gut brauchbar, solange man über der Konzentration 0,1% bleibt. (Biochem. Journ. 7. 231—48. Mai. [20/3.]; Kolloid-Zeitschrift 13. 146—47. Septbr. [20/6.] Lister Institute of Preventive Medicine, London.)

FRANCK.

Th. Döring, *Metallanalyse*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1912. (Chem.-Ztg. 37. 961—62. 12/8. 1018—20. 26/8. 1046—49. 2/9.)

BLOCH.

F. H. Alcock, *Über die Bestimmung des Gesamtschwefels in Antimonium sulphuratum*. Wird rauch. HNO_3 zu Antimonium sulphuratum zugefügt, so wird ein

weißer Rückstand von Sb_2O_5 erhalten, welcher schwer zu filtrieren ist. Die Filtration wird sehr erleichtert durch Zusatz von Rocheller Salz (Kaliumnatriumtartrat). Man setzt anfangs gepulvertes KNO_3 zu (auf 0,5 g Antimonsulfid etwa 2,5 g), um die gebildete Schwefelsäure zu binden, gibt 10 g Rocheller Salz dazu, läßt portionenweise HNO_3 zufließen, erhitzt gelinde u. verfährt wie üblich. Durch Zusatz von wenig NH_3 (B. von NH_4Cl mit der zugesetzten HCl) wird der $BaSO_4$ -Nd. körniger. (Pharmaceutical Journ. [4] 37. 213. 2/8.)

BLOCH.

C. Dusserre und P. Chavan, *Versuche zur Bestimmung des Phosphors in den Dünge- und Futtermitteln*. (Vortrag auf der Sitzung der agrikulturechem. Fachgruppe des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Luzern am 29/5. 1913.) Bestimmung der Phosphorsäure. Die von MOLINARI empfohlene Abänderung des PEMBERTONSchen Verf., die in dem Zusatze PETERMANNscher Lsg. zu der zu fällenden Lsg. besteht, liefert bei Superphosphaten gute Ergebnisse, dagegen fanden Vf. beim Arbeiten in schwefelsaurer Lsg. (Thomasphosphat, Knochenmehl) zuweilen zu hohe Werte. Indem sie zur Molybdänlsg. $(NH_4)_2SO_4$ an Stelle des Nitrats setzten, erhielten sie auch in diesen Fällen genaue Werte. Die fragliche Lsg. wird hergestellt, indem man 25 g $(NH_4)_2SO_4$ in 400 ccm HNO_3 (D. 1,2) löst, ferner 75 g Ammoniummolybdat in 500 ccm w. W. Diese Lsg. wird nach dem Abkühlen mit jener vermischt und auf 1 l aufgefüllt. Das Verf. wird genau angegeben. — Phosphorhaltige Verbindungen im Futter von Naturwiesen. DUSSEKRE und TSCHEMY haben gezeigt, wie sich diese Verb. in Heu von ungedüngten und von mit Superphosphat gedüngten Wiesen verteilen; die Best. des P in Heu der Versuchswiese im Jura (Waadt) ergab (% Gesamt-P) die Resultate in Tabelle I.

Tabelle I.

	ungedüngt		gedüngt	
	%	auf 1 ha	%	auf 1 ha
P in Lecithin	4,0	0,157 kg	4,4	0,400 kg
P in mineralischer Verb. . .	55,8	2,169 „	58,3	5,284 „
P in Nucleinverb.	40,2	1,558 „	37,3	3,368 „
		3,884 „		9,052 „

Tabelle II.

	ungedüngt		gedüngt	
	%	auf 1 ha	%	auf 1 ha
P in Lecithin:				
äth. Auszug	2,83		2,78	
alkoh. Auszug	4,01	6,84	2,39	5,17
P in mineralischer Verb. . .	61,07	1,646 „	73,68	3,908 „
P in Nucleinverb.	32,09	0,865 „	21,15	1,122 „
		2,695 „		5,304 „

Diese Verss. sind von Tschumy im Jahre 1911 und von Vf. im Jahre 1912 mit dem gleichen Ergebnisse (vgl. Original) wiederholt worden. Die Best. des Lecithins geschah durch 1-stdg. Extraktion des Heus mit sd. Ä. (5-mal wiederholt) und Aufschließen des Rückstandes der äth. Lsg. mit Salpeterschwefelsäure (siehe unten), das mit Ä. erschöpfte Heu wurde nochmals während einer Stunde mit sd. absol. A. ausgezogen und der Rückstand der alkoh. Lsg. in gleicher Weise

aufgeschlossen. Zur *Best. des P in mineralischer Verb.* wurde das mit Ä. und A. erschöpfte Heu in der Kälte mit 1%ig. HCl ausgezogen, und zur *Best. des P in Nucleinverb.* das wie vorstehend angegeben behandelte Heu mit Salpeterschwefelsäure aufgeschlossen. Im Heu von der gleichen Wiese (vgl. DUSSERRE u. TSCHUMY) fanden Vf. die in Tabelle II. angegebenen Werte (% Gesamt-P).

Im übrigen vgl. Original. — Bestimmung der Phosphorsäure in organischen Substanzen. Der Aufschluß geschieht, indem 5–10 g der Substanz mit einem Gemische von 15 ccm H_2SO_4 und 15 ccm HNO_3 in einem KJELDAHL'schen Kolben von 300–400 ccm Inhalt erhitzt und nach dem Verswinden der salpetrigen Dämpfe wiederholt tropfenweise mit HNO_3 versetzt werden. Die erhaltene klare Fl. wird mit W. versetzt, gekocht und nach dem Erkalten die P_2O_5 unmittelbar durch Zusatz der eingangs angegebenen Molybdatlag. gefällt. Nach diesem Verf. werden die Verluste an P auf das geringstmögliche Maß zurückgeführt. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 261–67. August. Lausanne.) RÜHLE.

Th. von Fellenberg, *Nachtrag zu der Arbeit: Bestimmung und Nachweis von Methylalkohol.* Vf. teilt mit, daß ENZ ihn zuerst darauf aufmerksam machte, daß Tresterbrauntweine die DENIGÈS'sche Methylalkoholreaktion geben, und daß ihm ENZ einen besonders methylalkoholreichen Obsttresterbrauntwein und ein Weinfuselöl, die in genannter Arbeit (S. 309) verwendet wurden, lieferte. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 273. August.) RÜHLE.

Teizō Takahashi, *Über die Auffindung von Amylalkohol und anderen aliphatischen Alkoholen und ihren Estern.* Vf. gibt zur Verbesserung seiner Methode (Bulletin of the College of Agric. Tokyo 7. 437) und der von KOSHINO (Pharm. Soc. Jap. Nr. 351) zum Nachweis des Amylalkohols (Fuselöl) mit Vanillin und

	Angewandte Menge	Färbung
Absoluter Äthylalkohol	1 ccm	trübgrünblau—lichtgrün
Methylalkohol	1 Tropfen	dunkelrot—purpurn
Propylalkohol	do.	purpurrot—rot—purpurblau
Isopropylalkohol	„	purpurrot—rot—purpurn
n-Butylalkohol	„	gelb—rot—purpurn
Amylacetat	„	rot—zinnober—carmoisin
Amylformiat	„	klargelb—rot—purpurstichig
Amylbenzoat	„	gelb—purpurrot
Butylester	„	grün—rosa
Amylester	„	rot—lichtpurrot—purpurn
Butylisovalerianat	„	rot—rotgelb—zinnober—purpurrot
Propylvalerianat	„	lichtrot—carmoisin—purpurblau
Essigester	„	dunkelgelb—lichtrosarot
Methylisobutyrat	„	lichtrot
Methylpropionat	„	rot—purpurrot—purpurn
Methylacetat	„	grün—dunkelgrün—rot
Methylformiat	„	purpurrosigrot
Propionester	„	lichtrot
Capronester	„	gelb—carmoisinrot
Acetessigester	„	grün—grünrot—rot (blauer Nd.)

H_2SO_4 folgendes Verfahren an: 2 ccm einer Lsg. von 1 g Vanillin in 200 ccm H_2SO_4 vom D. 1,84 geben mit 0,5 ccm von 0,1% Amylalkohol (MERCK) in 15%ig. A. eine Rotfärbung, die immer intensiver und schließlich trübe wird. Tropfenweise Zugabe von W. klärt die Farbe wieder auf zu einem Purpur, das bei fort-

gesetzter Zugabe von W. (bis 4 ccm) bläulich wird. Die Lsg. läßt innerhalb von 10 Tagen einen Nd. von gleicher Farbe absitzen, während die überstehende Schicht von klarem Rosenrot ist.

Unter Verwendung derselben Menge Vanillinschwefelsäurelsg. und fortgesetzter Zugabe von W. erhielt Vf. bei anderen Alkoholen die in der Tabelle auf S. 1334 angegebenen Färbungen. — *Fuselöl* kann in einer Verdünnung von 2 : 100 000 nachgewiesen werden. *Aceton* gibt rot, dunkelrot, blau. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 167—77. 10/3.)

FRANCK.

A. Hämmelmann, *Zur Prüfung von Amylacetat*. Eine Nachprüfung der Methode WOLFFS (Farbenzeitung 16. 2056). Zum Nachweis von Bzn. oder Bzl. in Amylalkohol oder Amylacetat auf Grund ihrer Löslichkeit oder Unlöslichkeit in H_2SO_4 (D. 1,80) ergab nur recht wenig brauchbare Resultate, da Vf. nachweisen konnte, daß aus reinem Amylalkohol, resp. -acetat unter Einw. der S. sich unl. Alkylen- etc. Verb. bilden, welche leicht einen Gehalt an Bzn. oder Bzl. vortäuschen können. (Farbenzeitung 18. 2594—95. 30/8. Düsseldorf. Lab. der Firma CONR. WM. SCHMIDT.)

GRIMME.

H. Wolff und **B. Rosumoff**, *Zur Prüfung von Amylacetat*. Die von HÄMMELMANN (vgl. das vorst. Ref.) an der Methode WOLFFS gerügten Fehlerquellen lassen sich nach den Vf. auf folgende Weise so gut wie ganz eliminieren oder unschädlich machen: Die Mischung von Amylacetat mit dem $1\frac{1}{2}$ -fachen Vol. H_2SO_4 (D. 1,80) ist unter Kühlung durch Umschwenken zu bewerkstelligen. Jedes Schütteln ist zu vermeiden, da hierdurch lokale Erwärmungen und dadurch bedingte B. von KW-stoffen eintreten kann. Ist die Lsg. klar, so ist Bzn. höchstens bis zu 5% vorhanden. Ist eine Trübung oder Abscheidung da, so kann die Rk. nach 1 bis 2 Stdn. als beendet angesehen werden. (Farbenzeitung 18. 2641—42. 6/9. Berlin NW. Friedrichstädtes öffentl. chem. Lab.)

GRIMME.

H. T. B. Rasmussen, *Über Harnstoffbestimmungen*. Vf. vergleicht Harnstoffbest. die nach CHRISTENSEN (Nord. med. arkiv. 1886. 18) und nach HENRIQUES und GAMMELTOFT (Skand. Arch. f. Physiol. 25. 153; C. 1911. I. 1450) ausgeführt sind. Beide Methoden beruhen auf der Hydrolyse des Harnstoffs durch Erhitzen in wss. Lsg. unter Druck. CHRISTENSEN bestimmt die entstehende CO_2 , HENRIQUES und GAMMELTOFT bestimmen das gebildete NH_3 . CHRISTENSENS Verf. gibt zwar mit reinem Harnstoff genaue Werte, im genuinen Harn, der vorher durch $Ba(OH)_2$ ausgefällt wird, liefert es aber zweifellos zu hohe Werte. Die Methode von HENRIQUES u. GAMMELTOFT, bei der die Hauptmenge der N-haltigen Harnbestandteile durch vorhergehende Fällung mit Phosphorwolframsäure entfernt wird, gibt regelmäßig niedrigere Werte und scheint sichere Resultate zu liefern. (Skand. Arch. f. Physiol. 30. 191—95. 28/8. [20/6.] Kopenhagen. Pharmazeut. Anstalt. Lab. A.)

RIESSER.

Paul Nicholas Leech, *Eine Farbenreaktion der Hypochlorite mit Methylanilin und Äthylanilin*. *Methylanilin* wird entweder über Nitrosomethylanilin oder Methylacetanilid und nachherige doppelte Rektifikation gereinigt. 1 ccm einer $\frac{1}{100}$ -molekularen wss. Lsg. von Methylanilin, mit 3 Tropfen bis $\frac{1}{2}$ ccm einer 6-n. NaOH-Lsg. alkal. gemacht, gibt mit $\frac{1}{2}$ —2 ccm einer $\frac{1}{2}$ gesättigten Chlorkalklsg. eine Blaufärbung nach 12 Sek., das Maximum wird nach 30 Sek. erreicht. Nach 1 Min. beginnt die Lsg., unter Ausscheidung von $CaCO_3$ eine gelbe Färbung anzunehmen. 1 mg Methylanilin in 8 ccm W. kann noch leicht nachgewiesen werden. Ein Überschuß an Alkali, sowie an Chlorkalklsg. ist auf jeden Fall zu vermeiden.

— *Äthylanilin* wird mit Hilfe des GLINSKYschen App. zweimal rektifiziert und aus dem Rektifikat eine $\frac{1}{100}$ -molekulare Lsg. hergestellt. Man erhält mit Chlorkalklsg. nach Zusatz von Alkali eine Blaufärbung, die der mit Methylanilin erhaltenen sehr ähnlich ist. Die Blaufärbung geht in diesem Falle über Grün und Dunkelbraun in Gelb über. Auch in diesem Falle ist ein Überschuß an Alkali, bezw. Chlorkalk zu vermeiden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1042—44. August. [30/5.] Chicago. The KENT Chem. Lab. of the Univ.)
STEINHORST.

Th. von Fellenberg, *Die Praxis der Zuckerbestimmung nach Allihn*. (Vortrag auf der 26. Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Luzern am 29.—31/5. 1913.) Es werden die einzelnen Abschnitte der gewichtsanalytischen Zuckerbest. mit FEHLINGScher Lsg. unter besonderer Berücksichtigung der dabei in Betracht kommenden Fehlerquellen besprochen. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 239—53. August. Bern.)
RÜHLE.

A. Besson, *Die Reaktion nach Fiehe*. (Vortrag auf der 26. Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Luzern am 29.—31/5. 1913.) Um der Herst. der unbeständigen Resorcinsalzsäurelsg. überhoben zu sein, empfiehlt es sich, dem Honig beim Verreiben mit Ä. einige Tropfen einer Lsg. von Resorcin in Ä. zuzufügen; der Zusatz kann auch erst nach dem Abgießen des Ä. vom Honig erfolgen. Nach dem Verdunsten des Ä. ist der Rückstand nur mit konz. HCl zu befeuchten. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 216—17. August. Basel.) RÜHLE.

A. Besson, *Über Teeuntersuchungen*. (Vortrag auf der 26. Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Luzern am 29.—31/5. 1913.) Bei Gelegenheit früherer Unterss. (Chem.-Ztg. 35. 813; C. 1911. II. 1608) hat Vf. bewiesen, daß der Stengelgehalt des Tees für dessen Güte nicht maßgebend ist. Bei Fortführung dieser Unterss. an den damals geprüften Teemustern wurde festgestellt, daß der Wassergehalt bei den Tees, die 1911 über 6% Trockenverlust hatten, abgenommen hat (bis zu 1,31% als Höchstwert), daß er dagegen bei den Tees mit weniger als 6% W. zugenommen hat (bis zu 2,42% als Höchstwert); die Tees waren in ihrer Originalverpackung an einem Orte mit normalem Feuchtigkeitsgehalte aufbewahrt worden. Der Aschengehalt hat mit einer Ausnahme (Abnahme 0,07%) zugenommen, u. zwar um Beträge bis zu 0,45%. Das Verhältnis der wasserlöslichen Asche zur Gesamtasche hat abgenommen, die Alkalität der Asche zeigt fast stets eine Zunahme. Bei unverfälschten, nicht ausgelaugten Tees betrug die wasserlösliche Asche fast durchweg 50—69,2% der Gesamtasche, bei behandelten Tees 26,5—42,7%. Die wasserlösliche Alkalität betrug bei normalem Tee 25,2—42,4, bei extrahiertem Tee 7,6—12,8. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 213—16. August. Basel.)
RÜHLE.

G. Schütz und L. Wein, *Beiträge zur Beurteilung der Milchverfälschung auf Grund der Lichtbrechung des Serums*. Unterss. über die Tetraseren u. das Chlorcalciumserum (vgl. KAPPELLER, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 285; C. 1913. I. 1440 und ACKERMANN, nachf. Ref.) führten zu folgenden Ergebnissen: Die Genauigkeit der Best. der Lichtbrechung ist bei beiden Serumarten gleich. — Eine Erhöhung der Refraktometerzahl des Chlorcalciumserums tritt außer bei der Säuerung der Milch auch auf, wenn das Serum längere Zeit mit dem Koagulum in Berührung bleibt. Als Ursache wurde in beiden Fällen die Wiederauflösung beim Kochen ausgeschiedener Kalksalze erkannt; es sollte deshalb die Kühldauer bei Herst. des Chlorcalciumserums nicht über $\frac{1}{2}$ Stde. ausgedehnt werden. — Die Erhöhung der Refraktometerzahl des Chlorcalciumserums durch das Altern der Milch

läßt sich durch Zusatz von 3—4 Tropfen Formalin zu 100 ccm Milch bis zu 12 Tagen zurückhalten; ein solcher Zusatz ist ohne Einfluß auf die Lichtbrechung, verhindert aber die Säuerung. — Die Tetraseren besitzen größeren wissenschaftlichen Wert u. weitere Verwendbarkeit; für den Nachweis eines Wasserzusatzes bieten sie für die allgemeine Milchkontrolle keinen wesentlichen Vorteil vor dem Chlorcalciumserum, dessen Herst. außerdem rascher u. handlicher ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 177—84. 15/8. [30/5.] Beuthen, O.-S. Kgl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

E. Ackermann, *Der Wert der neueren Methoden zur Herstellung des Milchserums.* (Vortrag auf der 26. Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Luzern am 29.—31./5. 1913.) (Vgl. vorst. Ref.) Nach Erwähnung des Asaprol- u. des Kupfersulfatverf. (vgl. ACKERMANN u. VALENCIEN, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 612; C. 1913. I. 128) bespricht Vf. seine Erfahrungen mit dem Tetraserum I u. II (vgl. PFYL u. TURNAU, Arb. Kais. Gesundh.-Amt 40. 245; C. 1912. II. 960). Danach ist das Tetraserum I für den Nachweis eines Wasserzusatzes unbrauchbar, weil es beim Vorliegen ganz oder teilweise gekochter Milch eine zu tiefe Refraktionszahl gibt; Tetraserum II gibt Refraktionszahlen, die etwas höher liegen als die des CaCl_2 -Serums, aber damit vergleichbar sind. Gegen die Anwendung beider Seren spricht der Umstand, daß ihre Herst. doppelt soviel Zeit erfordert, als die des CaCl_2 -Serums, und ferner, weil bei Massenunterss. an ein Filtrieren u. langes Zentrifugieren nicht zu denken ist. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 211—13. August. Genf.) RÜHLE.

O. Allemann, *Zur Bestimmung des Fettgehaltes im Käse.* (Vortrag auf der 26. Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Luzern am 29. bis 31/5. 1913.) Dem RÖSE-GOTTLEBSchen und dem SCHMID-BONDZYNSKISchen Verf. (vgl. KOOPER, S. 458) haften gewisse Mängel an, deshalb hat Vf. auf das alte SOXHLETSche Extraktionsverf. zurückgegriffen, weil bei diesem die Entfettung selbsttätig geschieht, u. es dabei keiner Ablesung u. Abmessung bedarf. Um das Umfüllen der aufgeschlossenen Käsemasse zu umgehen, verwendet Vf. zum Aufschließen eine gläserne Einsatzhülse von der Größe der SOXHLETSchen Papierhülsen, in der die M. auch extrahiert wird. Die Hülse ist mit einem kurzen, weiten Halse versehen, der mehrere Bohrungen zum Ausfließen des fettgesättigten Ä. enthält. Auf dem Halse der Hülse sitzt ein trichterförmiger Einsatz lose auf, mit bis auf den Boden reichender Röhre, durch die der Umlauf des in den Trichteraufsatz aus dem Kühler tropfenden Ä. erreicht wird. Der in die Hülse hineingewogene Käse (1—5 g je nach der Sorte) wird mit 20 ccm 20—25%ig. HCl durch Erhitzen in Lag. gebracht. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 253—57. August. Bern.) RÜHLE.

W. Müller, *Über Erfahrungen bei der Anwendung des Mai-Rheinbergerschen Wasserbestimmungsverfahrens auf Käse.* (Vortrag auf der Sitzung der agrilkulturchem. Fachgruppe des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Luzern am 29/5. 1913.) Zu dem Verf. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 125; C. 1912. II. 962) wurde über CaCl_2 , getrocknetes Brennpetroleum, und zwar dessen von 100—200° übergende Anteile verwendet. Es wurden etwa 8 g Käse mit 200 ccm Petroleum übergossen u. 100 ccm davon übergetrieben; die Temp. stieg dabei im Mittel auf 150°, ohne daß je eine Zers. des Käses eintrat. Es zeigte sich, daß das Wasservolumen nicht bereits nach $\frac{1}{2}$ Stde. nach beendigter Dest. abgelesen werden darf, wie MAI u. RHEINBERGER (l. c.) angeben, sondern erst nach etwa 16 Stdn. (vgl. auch KREIS, Chem.-Ztg. 32. 1042; C. 1908. II. 1831). Aber auch dann sind die erhaltenen Werte zu klein im Vergleiche mit den nach dem Trockenschrankverf. erhaltenen Werten; sie stimmen auch unter sich nicht in wünschenswerter Weise

überein. Das gleiche gilt auch für das Verf. nach MICHEL (Chem.-Ztg. 37. 353; C. 1913. I. 1543). Bei dem Trockenschrankverf. (nach STUTZER, Ztschr. f. anal. Ch. 35. 493; C. 96. II. S14) werden 5–8 g Käse mit geglühtem Quarzsand gemischt, im Vakuum über H_2SO_4 vorgetrocknet und dann im SOXHLETschen Trockenschrank bei 105–107° bis zum gleichbleibenden Gewichte getrocknet. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 268–72. August. Bern.) RÜHLE.

G. D. Elsdon und Herbert Hawley, *Mitteilungen über die Polenskeschen und Reichert-Meißelschen Zahlen einiger Öle*. Aus den Verss. der Vff., die an mehreren Tabellen erläutert sind, ergibt es sich, daß mit fortschreitendem Alter die POLENSKEsche Zahl relativ konstant bleibt, während die REICHERT-MEISZLSche Zahl beträchtlich steigt. (Pharmaceutical Journ. [4] 37. 145–46. 26/7. Birmingham. Städt. Unters.-Amt.) GRIMME.

H. Kreis, *Zum Nachweise des Rüböls*. (Vortrag auf der 26. Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Luzern am 29.–31/5. 1913.) Besprechung des zusammen mit Roth ausgearbeiteten Verf. (S. 818). Es gründet sich auf die Abscheidung der *Erucasäure*; es ist zunächst nur auf den *Nachweis des Rüböls in Olivenöl* bestimmt, wird sich aber auch auf den Nachweis des Rüböls in anderen Ölen und Fetten (Cocosfett, Schweinefett) verwenden lassen. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 201–5. August. Basel.) RÜHLE.

A. Besson, *Zur Untersuchung von Bodenwischse*. (Vortrag auf der 26. Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Luzern am 29.–31/5. 1913.) Zur Trennung der Lösungsmittel von den festen Bestandteilen hat sich Wasserdampfdest. als sehr geeignet bewährt; letztere finden sich in völlig unverändertem Zustande vor, u. auch das Destillat enthält keine Zersetzungsprodd. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 217. August. Basel.) RÜHLE.

M. Duboux, *Neue Anwendungen der Leitfähigkeitstitation in der Weinanalyse*. (Vortrag auf der 26. Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Luzern am 29.–31/5. 1913.) Es wird eingehend die Best. der Weinbestandteile nach dem Verfahren der Leitfähigkeitstitation besprochen. Es sind bis jetzt ausgearbeitet Verff. zur Best. der Sulfate, Chloride, Phosphate, des Kalkes, der Asche, der Acidität und Alkalität, der Weinsäure und des Ammoniak; sie sind enthalten in: DUTOIT und DUBOUX „L'analyse des vins par volumétrie physico-chimique“ (C. 1913. I. 579). Neuerdings sind noch hinzugekommen die Bestst. des K, Mg u. ein Verf. zur Trennung der Wein-, Apfel- u. Bernsteinsäure; auch sind die Bestst. der Sulfate und der Weinsäure nochmals durchgearbeitet worden aus Anlaß der Kritik, die BRUNO u. TURQUAND D'AUZAY (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 24; C. 1913. I. 660) daran geübt haben. Die Wiedergabe der Einzelheiten der besprochenen neueren Verff. ist in einem kurzen Referate nicht möglich (vgl. nachfolgend. Ref.). (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 229–37. August. Lausanne.) RÜHLE.

P. Dutoit, *Die Rolle der Leitfähigkeitstitation bei der Untersuchung und Beurteilung des Weines*. (Vortrag auf der 26. Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Luzern am 29.–31/5. 1913.) (Vgl. vorsteh. Ref.) Kurze zusammenfassende Besprechung der Vorteile dieses Verf. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 237–39. August. Lausanne.) RÜHLE.

F. Schaffer, *Über Farbenreaktionen mit Weinbestandteilen*. (Vortrag auf der 26. Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Luzern am 29.

bis 31/5. 1913.) (Vgl. v. FELLEBERG, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 228; C. 1912. II. 1850.) I. *Tryptophol* = β -Indoläthylalkohol (vgl. EHRLICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 883; C. 1912. I. 1721) gibt in wss. Lsg. auf Zusatz von Dimethylaminobenzaldehyd, von so viel A. als zur Lsg. des Aldehyds erforderlich ist und von einigen Tropfen 25%ig. HCl langsam bei gewöhnlicher Temp., sofort bei Wasserbadwärme eine violette, noch bei Verdünnungen 1:10000 wahrnehmbare violette Färbung. Es findet sich unter den Eiweißspaltungsprodd. der Hefe und es sollte festgestellt werden, ob es im Wein vorkommt. Verwendet wurden zur Rk. je 10 ccm Wein. Es geben Tresterweine meist eine ziemlich deutliche rote bis rotviolette Färbung, Trockenbeerweine nur eine schwache u. weiße Naturweine meist gar keine. Rotweine wurden zuvor mit einem Gemisch von 8 Tln. Ä., 1 Tl. Amylalkohol und 3 Tln. PAe. ausgezogen; die Auszüge können unmittelbar oder nach dem Verdunsten und Aufnehmen der Rückstände mit W. geprüft werden. Rotweine geben fast sämtlich eine mehr oder weniger deutliche Rk. Es ist deshalb anzunehmen, das Tryptophol hauptsächlich bei der Gärung auf den Trestern entstehe. — II. Die Rk., die Destillate von mit S. versetzten Weinen auf Zusatz von A. und salzsaurem Phloroglucin geben, und die auf V. von Pentosanen oder Pentosen in Wein zurückgeführt wird, hat Vf. an zahlreichen Weinen ausprobiert. Es wurden 10 ccm des wenn nötig vorher mit W. verd. Weines mit 10 ccm konz. HCl (D. 1,18) abdestilliert, bis das Destillat etwa 16 ccm betrug; dann wurden 10 ccm des Destillates mit 6—8 ccm A. (85—98%ig.) und 1—2 ccm einer kaltgesättigten Lsg. von Phloroglucin in HCl (D. 1,06) versetzt und gemischt. Nach einigen Stunden (bis 9) ist zu beobachten, ob Violettfärbung eingetreten ist. Bei Naturweinen wurde die Rk. ohne Ausnahme erhalten, ebenso bei gallisierten Weinen; Trockenbeer- und Tresterweine geben fast gar keine oder keine ausgesprochene Rk. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 206—11. August. Bern.)

RÜHLE.

H. Willeke und W. Schellens, *Beiträge zur Kenntnis und Beurteilung der Obst- und Beerenweine, besonders des Apfelweines*. Vf. besprechen die Grundlagen für die Beurteilung solcher Weine, insbesondere eines Zusatzes von Zuckerwasser. Weiterhin werden Analysen gegeben, die den Säurerückgang in Apfelwein erkennen lassen u. in ihren Ergebnissen sich im allgemeinen mit den von BECKER (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 325; C. 1912. II. 1486) erhobenen decken; zum Zwecke der Schaffung einer Obstmoststatistik werden noch 8 Analysen einiger Beerenweine und 31 Analysen von Apfelmosten gegeben. Die Analysen müssen im Original eingesehen werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs- u. Genußmittel 26. 188—94. 15/8. [15/6.] Frankfurt a. M. Chem. Lab. d. Kgl. Auslandfleischbeschaustelle.) RÜHLE.

René Ledent, *Nachweis von Saccharin im Bier*. Vf. benutzt eine Modifikation des von DUYK (Ann. Chim. analyt. appl. 11. 82; C. 1906. I. 1769) beschriebenen App., bestehend aus einer 90 cm langen, 15 mm weiten Röhre, die oben einen Tropftrichter und unten eine nach oben gerichtete, S-förmig gebogene, enge Glasröhre (vgl. die Abbildung l. c. und im Original) trägt. Tropftrichter und Röhre sind mit Hilfe eines durchbohrten Stopfens in der Hauptröhre befestigt. Man bringt in die letztere ca. 50 ccm Bier u. sofort so viel Ä., daß einige Tropfen des Bieres durch die S-förmige Röhre auszutreten beginnen. Hierauf läßt man durch den Tropftrichter das zu untersuchende Bier in den Ä. eintropfen und wiederholt diese Operation nötigenfalls ein- bis zweimal. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 314. 15/8.)

DÜSTERBEHN.

A. Verda, *Beitrag zum Studium der Verfälschungen des Safrans*. (Vortrag auf der 26. Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Luzern am

29.—31/5. 1913.) Vf. bespricht den Nachweis der Verfälschung gepulverten Safrans mit vegetabilischen Stoffen, die bei Betrachtung u. Mk. dem Safran sehr ähnlich sind, wie *Carthamus tinctorius*, *Calendula officinalis* u. a. Zum Nachweis des Safrans wird die Blaufärbung benutzt, die das *Crocin* mit konz. H_2SO_4 gibt. Diese Färbung ist aber sehr vergänglich; es gelingt, sie beständig zu machen, wenn der H_2SO_4 etwa 40 Raum-% einer 5—10%ig. Lsg. von Na-Phosphormolybdat zugesetzt werden. Die Phosphormolybdänsäure selbst gibt mit dem *Crocin* eine grüne Färbung. Die Lsg. dieser S. wird dargestellt, indem einer 10—20%ig. Lsg. von Na-Phosphormolybdat in W. 5—10% einer Mineralsäure zugefügt werden; einige Tropfen dieser Lsg. werden mit etwa 0,1 g Safran sehr sorgfältig verrieben. Bei Betrachtung u. Mk. sind dann die Einzelheiten der mkr. Struktur des Safrans und der zu dessen Verfälschung gewöhnlich benutzten Drogen sehr deutlich zu erkennen. Wegen aller Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 222—28. August. Lugano.) RÜHLE.

O. v. Spindler, *Über eine wichtige Fehlerquelle bei Kjeldahlschen Bestimmungen im Harn*. Auf Grund eingehender Verss., betreffs derer auf das Original verwiesen wird, kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: Unter gewöhnlichen Verhältnissen, d. h. bei gemischter oder vegetabilischer Kost, enthält der Harn fast ausnahmslos Nitrate, welche störend bei der Best. des Gesamtstickstoffs nach KJELDAHL wirken. Die freiwerdende HNO_3 , resp. HNO_2 macht aus dem Harnstoff oder anderen Amiden gasförmigen N frei, der entweicht und für die Analyse verloren geht. Die N-Verluste sind der Menge der HNO_3 nicht proportional, wachsen aber mit steigendem Nitratgehalte. Um die Verluste zu vermeiden, ist es zu empfehlen, die zur N-Best. dienende Substanzmenge so zu bemessen, daß der Nitratgehalt 0,01 g HNO_3 nicht übersteigt, u. die Oxydation in einem anfangs nicht zu kleinen Flüssigkeitsvolumen auszuführen. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 51. 517—21. 30/8. Zürich.)

GRIMME.

Christo D. Manzoff, *Mittel zur Entfernung der Flecke, welche bei der Analyse des Leders nach dem Balandschen Verfahren auf den Platingegenständen erzeugt werden*. Man bringt ein Gemisch von ca. 1 g $NaHCO_3$ oder Na_2CO_3 u. 0,5 g Borax auf den betreffenden Platingegenstand u. erhitzt es zuerst mit dem Bunsenbrenner, dann mit dem Gebläse bis zum Schmelzen. Man richtet die Gebläseflamme auf den Flecken u. neigt gleichzeitig den Platingegenstand derart, daß die geschm. M. mit der zu reinigenden Stelle in Berührung kommt. Event. ist diese Behandlung noch ein- oder zweimal zu wiederholen. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 316—17. 15/8. Sofia.) DÜSTERBEHN.

L. Bourdier, *Über das braune Scammoniumharz*. Vf. beschäftigt sich mit den Ausführungen von P. GUIGUES (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 641; C. 1913. I. 336), wobei er geltend macht, daß wesentliche Gegensätze zwischen diesen und seinen eigenen Beobachtungen (Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 97; C. 1912. I. 1153) nicht beständen. Seine früheren Schlußfolgerungen aufrecht erhaltend, weist Vf. darauf hin, daß es notwendig sei, auch die Arbeitsweise genau zu beachten, da z. B. bei der Best. der ätherlöslichen Anteile ganz verschiedene Resultate erzielt würden, je nachdem ob das Harz durch Maceration in Ä. gel. oder im Soxhletapp. mit Ä. extrahiert würde. Im letzteren Falle werden weit niedrigere Resultate erhalten, als nach dem Macerationsverf. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 151—58. 16/8.) DÜSTERBEHN.

A. Besson, *Beitrag zur Beurteilung des Petroleums*. (Vortrag auf der 26. Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Luzern am 29.—31/5. 1913.)

Die von Jungkunz ausgeführten Unterss. wurden an zahlreichen Proben verschiedenster Herkunft vorgenommen. Es wird empfohlen, der Feststellung des Siedebeginns vermehrte Aufmerksamkeit zu widmen; dieser soll nicht unter 110° liegen. Die Schwefelsäureprobe gab nur ausnahmsweise kein ganz einwandfreies Ergebnis. Die ARRAGONSche Rk., zumal in der Abänderung von KREIS (Verwendung des bis 300° übergehenden Anteils), erwies sich als zuverlässig. Das Aussehen der Grenzlinie im Refraktometer, die Jodzahl und die Refraktionszahl geben neben der ARRAGONSchen Probe die besten Anhaltspunkte zur Feststellung der Herkunft eines Petroleums, insbesondere zur Unterscheidung amerikanischer und europäischer Öle von einander. Es empfiehlt sich auch, die genannten Bestst. in dem durch Wasserdampfdest. übergehenden Anteil auszuführen. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 217—20. August. Basel.) RÜHLE.

K. Holdermann, *Über Hydrargyrum oxycyanatum*. Vf. weist darauf hin, daß die in der Mitteilung von E. SCHMIDT (S. 317) erwähnte maßanalytische Methode zur Wertbest. des Quecksilberoxycyanids seinerzeit von ihm zuerst vorgeschlagen worden sei. — Hierzu bemerkt die Schriftleitung der Apoth.-Ztg., daß es sich in der fraglichen Mitteilung, mit der E. SCHMIDT direkt nichts zu tun habe, nicht um eine neue, sondern um die zuerst vom Vf. angegebene, dann von E. RUPP praktisch angewandte Methode handle. (Apoth.-Ztg. 28. 630. 13/8.) DÜSTERB.

G. Meillère, *Wertbestimmung der Kermespräparate*. (Vgl. S. 83.) Zur Wertbest. der Kermestabletten übergießt man 10—20 der grob zerkleinerten Tabletten in einem Kolben aus Jenaer Glas von 1,5 l Rauminhalt mit 25 ccm reiner, konz. H_2SO_4 und 25 ccm reiner HNO_3 , gibt, sobald sich die Rk. etwas gemäßigt hat, weitere 25 ccm HNO_3 hinzu und erhitzt die M., bis vollständige Lsg. erfolgt ist. Man verfährt weiter, wie dies bei der Zerstörung der organischen Substanz in der Toxikologie üblich ist, verjagt die gesamte HNO_3 u. den größten Teil der H_2SO_4 , nimmt den Rückstand in W. auf und fällt aus der Lsg. das Sb durch H_2S aus. Das Gewicht des so erhaltenen Sulfids wird in bekannter Weise durch Überführung des Sulfids in Sb_2O_3 kontrolliert. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 193—97. 1/9.) DÜSTERBEHN.

Budde, *Zur Prüfung des Chloroforms zu Betäubungen*. Zur Erwiderung auf die Bemerkungen ENZ' (vgl. S. 1172) über die Benzidinprobe zum Nachweis von Chlor, HCl u. Phosgen in Narkosechl. bringt Vf. neue Belege für die Brauchbarkeit seiner Methode. Vorbedingung zum guten Gelingen der Rk. sind reinstes Benzidin und Stehenlassen der Reaktionsflüssigkeit im Dunkeln. (Apoth.-Ztg. 28. 709. 6/9. Frankfurt a/M.) GRIMME.

Giuseppe Venturoli, *Über einen Fall von Veronalvergiftung*. Vf. hat nachstehenden Gang zur Isolierung und Identifizierung des Veronals eingeschlagen: Auskochen der zu untersuchenden Objekte mit sehr viel absol. A., Auszug filtrieren, A. abdestillieren, wss. Fl. nach dem Filtrieren zur Sirupskonsistenz abdampfen. Rückstand durch abermaliges Aufnehmen in absol. A. reinigen (wie oben) und wss. Fl. dreimal mit Ä. ausschütteln. Nach dem Abdestillieren hinterblieb eine weißliche Krystallmasse, welche keine Alkaloid- u. Glucosidrk. gab, dagegen folgende charakteristischen Veronalrkk.: Kochen mit HCl, Alkalisieren mit NaOH, auf Zusatz von NESSLERS Reagens roter Nd. — Kochen mit konz. H_2SO_4 , Braunfärbung. Verd. mit W., alkalisieren. Auf Zusatz von NESSLERS Reagens rotbrauner Nd. — Lösen in sd. W., Zugeben von 2 Tropfen HCl und darauf MILLONS Reagens. Weißer, käsiger Nd., l. im Überschusse des Fällungsmittels. Lösen in W. und Zugeben von $Hg_2(NO_3)_2$. Grauweißer Nd. — Der Rest des krystallinischen Rückstandes

wurde nach näher beschriebenen Verf. gereinigt und bildete dann farblose, dünne, spitze Nadeln, F. 191°. Die angestellten physiologischen Verss. ergaben ebenfalls Identität mit Veronal. — Zur *quantitativen Best. von Veronal in Leichteilen* gibt Verfasser nachstehende Methode: a) In Harn: Abdampfen auf dem Wasserbade zur Sirupkonsistenz, Versetzen mit wenig Weinsäure und wiederholt mit absol. A. ausziehen. Vereinigte alkoh. Auszüge stark konz., mit W. auskochen und Lsg. filtrieren. Filtrat dreimal mit dem doppelten Vol. Ä. ausschütteln. Äth. Lsgg. abdampfen, Rückstand in sd. W. aufnehmen, in gewogene Schale filtrieren und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfen. Rückstand = Veronal. — b) Bei Mageninhalt etc. trocknet man auf dem Wasserbade, vermischt mit Weinsäure, zieht mehrmals mit absol. A. aus u. verarbeitet die vereinigten Auszüge wie bei a) (Giorn. Farm. Chim. 62. 345—49. August. [Juli.] Bologna.) GRIMME.

G. Heyl und P. Kneip, *Der mikrochemische Nachweis der Embeliasäure*. Die Embeliasäure, der wirksame Bestandteil der als Bandwurmmittel verwendeten Früchte der in Indien heimischen Myrsinacee *Embelia ribes* Burm. läßt sich als Oxychinonderivat leicht durch Mikrosublimation isolieren und mikrochemisch identifizieren. Die von den Vf. nach der Methode TUNMANN'S gewonnenen Mikrosublimat bildeten teils drusenähnliche, teils tafelförmige, von einer gelblichen M. umgebene Krystallgebilde (Abbildung siehe im Original) und gaben folgende Rkk.: Unl. in W., gehen auf Zusatz von stark verd. NaOH (1 Tropfen 15%ig. NaOH auf 10 ccm W.) mit rötlichvioletter Färbung in Lsg. Auf Zusatz stärkerer NaOH (15%ig.) beginnt bald die Abscheidung von violetten, glänzenden Täfelchen, nach einiger Zeit gemischt von gleichgefärbten Nadelchen. Zusatz von HCl scheidet hieraus die Embeliasäure flockig aus. Alkalicarbonat wirkt wie NaOH. Verd. NH₃ löst mit hellrötlicher Farbe, beim Verdunsten der Lsg. scheiden sich allmählich kleine Drusen ab. Die verd. alkal. Lsg. der Sublimat gibt mit verd. CuSO₄-Lsg. eine olivbraune, mit verd. BaCl₂-Lsg. eine graubraune, mit verd. NiSO₄-Lsg. eine grünbraune, mit Co(NO₃)₂-Lsg. eine grünbraune, mit MgSO₄-Lsg. eine flockige, bräunliche Fällung. Die alkoh. Lsg. der Sublimat gibt mit FeCl₃ einen rotbraunen, mit Cu(NO₃)₂ einen schmutziggrünen, mit Pb-Acetat einen dunkelgrünen, mit ZnCl₂ einen violetten Nd. HgCl₂ u. AgNO₃ rufen keine Fällungen hervor. Die violette Färbung, die beim Erwärmen reiner Embeliasäure mit konz. H₂SO₄ eintritt, trat mit den Sublimaten nur undeutlich ein. (Apoth.-Ztg. 28. 699. 3/9. [Juli.] Darmstadt. Pharmakognost. Inst. der Hochschule.) GRIMME.

F. Lehmann, *Über eine direkte Eisenbestimmung in Chininum ferrocitricum und Extractum Ferri pomati*. Die vom Vf. früher (Apoth.-Ztg. 26. 125; C. 1911. I. 845) mitgeteilte Methode zur Zerstörung des Lactatmoleküls im Ferrum lacticum mit H₂O₂ + H₂SO₄ läßt sich mit gutem Erfolge auch zur Zerstörung der organischen Substanz im Chininum ferrocitricum und im äpfelsauren Eisenextrakt anwenden. Vf. gibt nachstehende Arbeitsweisen: 1. Chininum ferrocitricum. 0,4 g in einem Jodzählkolben in 10 ccm W. gel., Lsg. zum Sieden erhitzen, mit 30 ccm H₂O₂ (4%) versetzen, kräftig umschütteln und bis zum Verschwinden der Gasentw. unter öfterem Umschwenken stehen lassen. Nach Zusatz von 5 ccm konz. H₂SO₄ aufkochen, überschüssigen H₂O₂ durch tropfenweises Zugeben von KMnO₄-Lsg. entfernen, 2 g KJ hinzufügen und 1 Stde. im verschlossenen Kolben stehen lassen. Alsdann Jod mit 1/10-n. Thiosulfatlsg. zurücktitrieren. Indicator Stärke. 1 ccm 1/10-n. Thiosulfat = 0,0056 g Fe. — 2. Extractum Ferri pomatum. Best. in analoger Weise wie bei 1 unter Anwendung von 1 g Extrakt. (Apoth.-Ztg. 28. 708—9. 6/9. Königsberg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Franz Erban, *Zur Frage der Nachbehandlung der Verbandwatte*. Der Vf. schließt sich vollständig den Ausführungen von ALFRED SCHMIDT (S. 908) an. Er hat bereits 1908 („Die Baumwollindustrie“, Wien) auf den Widerspruch aufmerksam gemacht, welcher zwischen der Forderung nach einem chemisch reinen indifferenten u. aseptischen Verbandmaterial u. der Mode des krachenden Griffes besteht. Dahingehende Bemühungen des Vfs. blieben bisher ohne Erfolg. Die aus den Seifen durch SS. abgeschiedene Ölsäure unterliegt weiteren Oxydationsprozessen. Wenn man mit Weinsäure arbeitet, gibt diese S. und deren Salze einen vortrefflichen Nährboden für Schimmelpilze ab. (Färber-Ztg. 24. 343. 15/8. Wien.) BLOCH.

A. Wahl und P. Bagard, *Mikroskopische Prüfung der Steinkohlen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1094; C. 1912. I. 2089.) Das Verf. besteht darin, die polierte Oberfläche der betreffenden Kohle u. Mk. zu untersuchen, die Kohle darauf mehr oder weniger lange in erhitztes Pyridin zu tauchen und die Oberfläche von neuem u. Mk. zu betrachten. So zeigte z. B. eine Kohle von Frankenholtz, Stollen 10, welche 2,40% Asche, 39,85% flüchtige Stoffe enthielt u. 19,3% Pyridinextrakt lieferte, nach der Behandlung mit h. Pyridin sehr deutliche, körnige Streifen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 380—81. [11/8.]) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

A. Fraenkel, *Neuere Verwertungsarten von Carbid und Acetylen und deren Rückwirkung auf die Entwicklung anderer Industrien*. Es werden die neueren Anwendungsverf. des Carbids u. Acetylens zum autogenen Schweißen u. Schneiden, für die Herst. von Äthan, für die Verwertung des Luftstickstoffs zur Gewinnung von Kalkstickstoff und Ammoniak, für die Darst. von Kohlenstoff (Graphit) und Wasserstoff, von chlorierten KW-stoffen, von Acetaldehyd, von carbo- und heterocyclischen Verbb. (Thiophen) und von Kautschuk geschildert. Ferner werden die Resultate einer vom Vf. in Gemeinschaft mit V. Ehrlich vorgenommenen Berechnung über die mit verschiedenen Heizstoffen maximal zu erreichenden *Flammentemp.* mitgeteilt. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 16. 202—6. 1/8. Wien.) BLOCH.

F. Friedensburg, *Kaligewinnung aus Silicaten*. Bericht über die Verss., kalireiche, verbreitete Silicate (Kalifeldspat [Orthoklas und Mikroklin], Kaliglimmer [Muscowit], Leucit u. Glaukosit) entweder direkt zu Düngezwecken zu verwerten oder durch Aufschließen das Kali derselben in einer für die Düngung oder zu anderem Gebrauch wirksamen Form zu erhalten. Dabei wird auch der Verss. der *Kaligewinnung aus Alunit* ($3\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) gedacht. (Chem. Ind. 36. 467—70. August. Breslau.) BLOCH.

L. Wunder, *Über Ultramarin*. Bei den Substitutionsverss. (vgl. auch Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 209; 79. 343; C. 1913. I. 71. 858) zeigte sich, daß die Lsgg. dreiwertiger Metalle (Fe, Cr, Al) nicht substituierend, sondern zersetzend auf das Ultramarinmolekül wirken, u. zwar schon in der Kälte, vielleicht weil die substituierenden Atome dieser Metalle ihre drei Valenzen in ungleicher Bindung gesättigt haben. Die mangelhafte *Alaunfestigkeit des Ultramarins* ist danach nicht auf den Säurecharakter des Alauns, sondern auf die Dreiwertigkeit des Al-Atoms u. seine Unfähigkeit, das Na-Atom zu substituieren, zurückzuführen. Auch „neutralere“ [mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ neutralisierter] Alaun zerstört das Ultramarinblau sofort. — Das *Mercurultramarin* ist graublau u. enthält, neben 20,34% SiO_2 , 15,04% Al_2O_3 und 3,91% S, 51,27% Hg u. 5,99% Na. Das bestätigt die von HEUMANN angegebene

Tatsache, daß das letzte Drittel des Na im Ultramarin schwerer beweglich ist als die beiden ersten. Es unterscheidet sich von allen bisher bekannten Ultramarinen dadurch, daß es beim Erhitzen gelb u. beim Erkalten stets wieder blau, u. daß es von kochendem Königswasser in 12 Stdn. noch nicht völlig zerstört wird. — *Gewöhnliches Ultramarinblau* geht beim Erhitzen mit gelbem P und CCl_4 auf 180° in eine *Leukoverb.* mit auffallend hohem Wassergehalt, 30,37% SiO_2 , 26,88% Al_2O_3 , 7,43% S, 7,36% Na und 18,63% H_2O über, in welche vielleicht P eingetreten ist. Diese Leukoverb. gibt an der Luft oder mit alkal. H_2O_2 wieder ein Blau von heller, leuchtender Tönung. Der Phosphor entzieht bei dieser Rk. dem CCl_4 Chlor u. das Blau gibt O ab, so daß *Phosgen*, OCCl_2 , aus dem Rohr herauskocht. Auch Chlorschwefel verwandelt unter diesen Bedingungen Ultramarin in die Leukoverb. Mit PCl_5 im Autoklaven erhitzt, geht blaues Ultramarin in ein rötliches Prod. über, welches, an der Luft erhitzt, wieder blau wird. — Erhitzt man *Ultramarinrot* auf höhere Glut, so bildet es ein mattes Blau, welches mit SS. lebhaft H_2S entwickelt und ein neues Ultramarin vorstellt.

Der Vf. widerspricht der Ansicht, daß die blaue Farbe des Ultramarins auf eine feste Lsg. von Schwefel zurückzuführen sei; eine solche Lsg. müßte in der Glühhitze das färbende Schwefelol durch Verdampfung verlieren. Die Eigenschaften der neuen Ultramarinderivate sprechen dafür, daß der blaue Farbcharakter dadurch bedingt ist, daß gleichzeitig wenigstens ein niedrig oxydiertes u. ein mit Alkalimetall verbundenes S-Atom vorhanden ist. Entzieht man dem Blau $\frac{1}{5}$ des Gesamt-Na, so wird es violett, entzieht man ihm die Hälfte, so wird es rot. Diese beiden Ultramarine enthalten keinen direkt an Metall gebundenen S, da beide — im Gegensatz zu allen Blaus — von SS. ohne H_2S -Entw. zers. werden. (Chem.-Ztg. 37. 1017—18. 26/8. Sendelbach b. Lohr a. Main.) BLOCH.

Paul Uebbing, *Versuche zur Verarbeitung zinkhaltiger Kiesabbrände*. Es wird über Verss. berichtet, das für die Verschmelzung der Kiesabbrände im Hochofen sehr störende Zink auf trockenem Wege aus ihnen zu entfernen. Dazu wurden Schmelzverss. im elektrischen Ofen angestellt und die Rk. der Kiesabbrände mit Kohle im Vakuum studiert. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 607 bis 609. 22/7. Inst. f. Metallhüttenwesen u. Elektrometallurgie Techn. Hochsch. Aachen.) BLOCH.

E. v. Pickardt und W. Angermann, *Zur Aluminium-Quecksilberfrage. II.* (Vgl. S. 548.) Die Amalgambildung wird verhindert, resp. verzögert, wenn das Al-Blech mit Schutzschichten (Lack, Bierstein) versehen ist. Gefährdete Stellen lassen sich durch Behandeln mit konz. HNO_3 und nachheriges Abwaschen beseitigen. (Wechschr. f. Brauerei 30. 440—42. 9/8.) SCHÖNFELD.

Albert Reichard, *Über die Alkalität eines Carbonatwassers*. Bei stufenweisem Erhitzen eines Münchner Brauwassers zeigten sich folgende Alkalitätsveränderungen (gegen Phenolphthalein). Die Rotfärbung des sodafreien Rohwassers nahm beim Erhitzen bis zur beginnenden Carbonatauscheidung zu, um dann wieder zu verblassen. Es handelt sich, da Soda nicht vorhanden war, um Hydroxyilverbb. des Ca. Weiter erhitzt, trat die Färbung wieder auf, verschwand wieder etc. Erst bei einem hohen Enthärtungsgrade blieb die Färbung längere Zeit bestehen. Der Alkalitätsgrad des W. fällt also mit der Höhe der Carbonathärte nicht zusammen. Gipszusatz beschleunigt in der Hitze das Verschwinden der Rötung, was auf Dissoziation des CaSO_4 zurückzuführen ist. Bei der Ausscheidung von CaCO_3 wird auch eine alkal. OH-Verb. der alkal. Erden mitgerissen, indem CaCO_3 als Adsorbens für OH^- -Ionen dient. Nach Filtration bleibt die alkal. Rk. länger bestehen, weil

das Adsorbens fehlt. Diese Erscheinungen sind für den Mälzungsprozeß von großer Bedeutung, indem freie OH-Ionen, verglichen mit Bicarbonat, einen energischeren, direkten Angriff auch auf schwache SS. ermöglichen, und beeinflussen die Verseifung, Quellung etc. Sie wirken auch oxydierend, worauf Farbenvertiefungen während des Mälzungsprozesses zurückgeführt werden können. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 36. 309—12. 21/6. 333—36. 28/6.) SCHÖNFELD.

Eberhard Heimann, *Der Einfluß der Carbonate im Brauwasser auf die Ausbeute*. Es wurde Malzmehl mit destilliertem W., mit $MgCO_3$ - oder $CaCO_3$ -haltigem W., bezw. unter Gipszusatz vermaischet. Die Verss. ergaben, daß zwischen der Wrkg. von $CaCO_3$ und $MgCO_3$ auf die Ausbeute kein Unterschied besteht. $MgCO_3$ verschlechtert das Abläutern. Gipszusatz erhöht die Ausbeute und verbessert das Abläutern von magnesiumhaltigem W. (Wehschr. f. Brauerei 30. 424—26. 26/7. Schloßbrauerei Schöneberg A.-G.) SCHÖNFELD.

E. Weinwurm, *Die Einwirkung von Ammoniak auf die Keimfähigkeit der Gerste und auf Grünmalz*. Die Verss. wurden mit einer guten Gerste des Jahres 1911 und mit einer verregneten 1912 derartig ausgeführt, daß dieselben unter Glasglocken, in denen sich kleine Schalen mit NH_3 befanden, gebracht wurden. Gesunde Gerste besaß gegen die giftige Wrkg. des NH_3 größere Widerstandsfähigkeit, als eine verregnete. Nach der gleichen Behandlung des aus diesen Gersten gewonnenen Grünmalzes zeigten sich auch an letzterem Vergiftungserscheinungen. Eine untere Grenze für die giftige Wrkg. des NH_3 wurde nicht ermittelt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 36. 369—72. 19/7.) SCHÖNFELD.

Edm. Weinwurm, *Die Mißfarbe beregneter Gerste*. Beregnete Gersten besitzen einen größeren Gehalt einer Gerbstoffverb. Durch den Luftsauerstoff werden solche Gersten mißfarbig; die Mitwrkg. einer Oxydase konnte nicht festgestellt werden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 36. 401—3. 9/8. 409—10. 16/8.) SCHÖNFELD.

F. Schönfeld und **S. Sokolowski**, *Die Gersten des letzten und vorletzten Jahres in ihrem Gehalt an Mineralbestandteilen. I.* Die Gersten des Jahres 1912 sind durch hohen Mineralstoffgehalt gekennzeichnet (8% mehr als im Jahre 1911). Auffällig ist der hohe Gehalt an Phosphorsäure und Alkaliphosphorsäure. (Wehschr. f. Brauerei 30. 417—20. 26/7.) SCHÖNFELD.

F. Schönfeld und **R. Brodmerkel**, *Die diesjährigen Würzen*. Das Verhältnis von Zucker zu Dextrin ist in diesem Jahre ungünstiger, als im Jahre 1911. Infolgedessen ist die Endvergärung niedriger (73% gegen 76—77%). Der Stickstoffgehalt ist hoch (0,0955 g bezogen auf Würze von 12% Balling). Der Prozentsatz an assimilierbarem N beträgt für helle Würzen 61%, für dunkle 56,7%. (Wehschr. f. Brauerei 30. 397—99. 12/7.) SCHÖNFELD.

Hans Wolf, *Über Firnistörungen*. Firnistörungen können durch die verschiedensten Ursachen bedingt sein. In Betracht kommen: 1. Mangelhafte Lsg. des Trockenstoffes. Ein solcher Firnis ist selbstverständlich von Anfang an trübe. — 2. Ein Übermaß von Trockenstoff, namentlich von Resinaten. Der Firnis war in der Wärme bei der Herst. klar, die Trübung erfolgt meistens erst nach einiger Zeit. — 3. Chemische Umsetzungen der einzelnen Komponenten untereinander, oft unter Einfluß des Luftsauerstoffes; B. von harzsauren Metallsalzen u. Verb. der Metalle mit oxydierten SS. des Leinöles. Je mehr Luft und Feuchtigkeit Zutritt zu einem Resinatfirnis haben, je mehr also Oxydations-

vorgänge möglich sind, um so wahrscheinlicher werden nachträgliche Trübungen. Zusätze von Verdünnungsmitteln (Terpentinöl etc.) bewirken oftmals eine Volumverringernng der meistens kolloidalen Trübungen. (Farbenzeitung 18. 2587—89. 30/8. Berlin NW. 6. Friedrichst. öffentl. chem. Lab.) GRIMME.

A. Miethe und E. Stenger, *Über die mögliche Steigerung der Lichtstärke photographischer Objektive durch Verwendung ultraviolettdurchlässiger Materialien.* Es wurde ein etwa gleichdickes Paar — die Hälfte eines Unofocals von STEINHEIL — aus gewöhnlichem Glas mit einem zweilinsigen Quarzobjekt von STEINHEIL verglichen, wobei beide Objektive mit ungefähr gleicher Öffnung benutzt und vor ein Doppelröhrchenphotometer geschaltet wurden. Es ergab sich, daß aus der Verwendung von Quarz in einem Doppelobjektiv an Stelle von Glas für die gewöhnliche hochempfindliche Platte nur ein sehr geringer Nutzen, im Mittel etwa 10% Helligkeitsgewinn, erwächst. Bei einer Diapositivplatte, deren Empfindlichkeitsmaximum mehr im Ultraviolett liegt, ist dagegen der Gewinn im Durchschnitt 27%. Letzteres Material kommt aber für Aufnahmen kaum in Frage, da der Lichtgewinn, der etwa durch Verwendung von ultraviolettdurchlässigen Objektiven erreicht werden könnte, durch die außerordentlich verringerte Plattenempfindlichkeit mehr als ausgeglichen werden würde. Ein Lichtgewinn von 10% aber ist für praktische Arbeiten völlig bedeutungslos. (Photogr. Rundschau u. Mitt. 1913. Nr. 8. 4 SS. [12/3.] Charlottenburg. Photochem. Lab. d. Techn. Hochschule; Sep.) DÜSTERBEHN.

Textilchemie, *Fortschritte seit 1912.* Kritischer Bericht. (Chem. Ztschr. 12. 123—30. 15/7. 133—37. 1/8. 145—52. 15/8. 157—61. 1/9. 169—71. 15/9.) BLOCH.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 264915 vom 15/3. 1913. [23/9. 1913].

August Lederer und Emil Lederer, Wien und Raab, *Verfahren zur Herstellung von Färbebädern, welche tierische und pflanzliche Faserstoffe direkt orange oder rotbraun färben.* Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, daß Körper der Furfurangruppe, insbesondere *Furfurol*, beim Erhitzen mit Alkali eine lebhaftere rotbraune Färbung annehmen. Ton u. Stärke der Färbung hängen von der Dauer des Erwärmens, von der Konzentration der Lsg. u. von der Natur des verwendeten Alkalis ab. Der sich bildende Farbstoff kann durch Zusatz von SS. aus der Lsg. ausgefällt werden. Er färbt in der Wärme Wolle und Seide ohne Beize, Baumwolle schwieriger.

Kl. 8m. Nr. 264916 vom 30/7. 1912. [24/9. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von echten gelben Nuancen auf der Faser.* Es wurde gefunden, daß man lebhaftere gelbe Nuancen, die nicht sublimieren u. eine sehr gute Wasch- und Lichtechtheit besitzen, erhalten kann, wenn man die mit *1-Aryl-3-methylpyrazolon* imprägnierte Ware mit diazotiertem *4-Chlor-3-amino-1-toluol* behandelt.

Kl. 10b. Nr. 264783 vom 13/2. 1912. [24/9. 1913].

Emil Pollacsek, Mailand, Ital., *Verfahren zur Herstellung eines witterungs- und formbeständigen Kohlenbrennstoffes unter gleichzeitiger Unschädlichmachung des in der Kohle vorhandenen Schwefels durch Kalk*, dadurch gekennzeichnet, daß man

Kohle mit einer Stärke, Leim oder Sulfitcelluloseablauge enthaltenden Kalkmilch vermengt, das erhaltene Gemenge trocknet, verformt u. die Formstücke in eine M. taucht, die durch Erhitzen von paraffin- oder ozokeritartige Stoffe enthaltendem Petroleumrohöl mit Bitumen u. Phenolen auf Siedetemp. unter kräftiger Luftzufuhr bis zur B. einer beim Erkalten erstarrenden Mischung erhalten wird.

Kl. 12i. Nr. 264920 vom 16/10. 1912. [23/9. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln u. Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Schwefel und Sulfaten aus Schwefelsauerstoffverbindungen*. Es wurde gefunden, daß man die Gewinnung von Schwefel und Sulfaten aus Laugen, die Sulfit, Bisulfit oder auch diese Verbb. zugleich mit Thiosulfaten enthalten, in einfacher Weise dadurch bewirken kann, daß man diesen Laugen *Polythionate* zusetzt. Es gelingt dann schon durch Erhitzen in offenen Gefäßen, eine glatte Umsetzung in Schwefel und Sulfate herbeizuführen. Wendet man Laugen an, die von vornherein schon Polythionate enthalten, so erübrigt sich ein weiterer Zusatz. Die Menge der zuzusetzenden Polythionate kann in den weitesten Grenzen schwanken; doch empfiehlt es sich nicht, unter 3—4% des Gesamtgewichts des Salzgemenges herunterzugehen.

Kl. 12k. Nr. 264898 vom 7/9. 1911. [24/9. 1913].

Fritz Müller, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak bei dem Betrieb von Gasgeneratoren*. Bei der Ammoniumsulfatherst. muß das Gas bei seinem Eintritt in den Sättiger eine Temp. von 80—85° haben. Das Gas aus der ersten Zone (Schwefelgas) ist nach seiner Reinigung kalt u. muß deshalb erwärmt werden. Diese Erwärmung wird in einfacher Weise durch die Zusammenführung des kalten Gases mit dem heißen Gas der zweiten Zone (Klargas) erreicht.

Kl. 12i. Nr. 264899 vom 8/7. 1911. [22/9. 1913].

Friedr. Krupp, Akt.-Ges., Grusonwerk, Magdeburg-Buckau, *Verfahren und Vorrichtung zum Ausscheiden von Salzen mit voneinander verschiedenen Ausscheidungstemperaturen aus Salzlösungen*. Die einzelnen zu gewinnenden Salzarten oder Salzgemenge werden nacheinander entsprechend ihren Ausscheidungstemp. bei stufenweiser Kühlung der Lsg. kontinuierlich in einem aus mehreren Zellen bestehenden Behälter voneinander getrennt ausgeschieden und dann aus den einzelnen Zellen oder Zellengruppen in an sich bekannter Weise ununterbrochen und getrennt voneinander abgeführt.

Kl. 12i. Nr. 264900 vom 7/3. 1912. [23/9. 1913].

Chemische Fabrik Rhenania, Aachen, und **Anton Messerschmitt**, Stolberg, Rhld., *Verfahren zur Verwertung von natürlichen Gesteinen und zur Gewinnung von Alkalien durch Glühen der Gesteinsarten mit Kalk*. Übergießt man das Glühprod. mit einer beschränkten Menge W. so wird dieses von dem harten, aber porösen Material sofort aufgesaugt. Nach einiger Zeit beobachtet man eine allmählich verlaufende, immer stärker werdende Erhitzung des Materials. Anscheinend geht eine Hydratisierung vor sich, welche bewirkt, daß die Klinker unter starker Aufblähung zu einem feinen Pulver zerfallen. Aus diesem können durch Auslaugen die in dem Gestein vorhandenen Alkalien gewonnen werden. Weiterhin hat sich gezeigt, daß die Abspaltung der Alkalien weiter getrieben werden kann u. nahezu die Gesamtmenge der vorhandenen Alkalien erreicht, wenn das wasserhaltige Pulver, welches zu diesem Zwecke event. noch besonders angefeuchtet werden kann, mit gespanntem Dampf behandelt wird. Zur Verarbeitung der Rückstände auf Zement werden dieselben bis zur Sinterung erhitzt. Erforderlichenfalls wird die Zus. der

Rückstände durch entsprechende Zuschläge korrigiert und die Zementmischung einer nochmaligen Vermahlung und Mischung unterworfen.

Kl. 12m. Nr. 264901 vom 15/6. 1912. [24/9. 1913].

Kunheim & Co., Berlin-Niederschöneweide, *Verfahren zur Anreicherung und Trennung von Radium und Mesothorium zugleich enthaltenden radioaktiven Substanzen*. Es wurde gefunden, daß sich die Anreicherung der radioaktiven Substanz und bei Gemengen z. B. von Radium und Mesothorium zugleich eine Verschiebung des Verhältnisses zwischen den einzelnen radioaktiven Stoffen dadurch erreichen läßt, daß von einem gewissen Konzentrationsgrade ab an Stelle der verhältnismäßig leicht löslichen Chloride und Bromide andere ungleich schwerer lösliche Salze der aktiven Substanzen oder deren Gemenge mit Bariumsals der fraktionierten Krystallisation unterworfen werden. Insbesondere haben sich die Pikrate, Bromate und Ferrocyanide als brauchbar erwiesen. Das Lösungsmittel wird zweckmäßig dem Einzelfall angepaßt, so daß außer W. auch Alkohol, Essigsäure und dergleichen in Anwendung gebracht werden.

Kl. 12o. Nr. 264503 vom 14/9. 1910. [22/9. 1913].

Dynamit-Aktien-Gesellschaft, vorm. Alfred Nobel & Co., Hamburg, *Verfahren zur Gewinnung eines zur Herstellung von Sprengstoffen geeigneten flüssigen Gemisches aromatischer Nitroverbindungen aus den bei der Reindarstellung von Trinitrotoluol verbleibenden Destillationsrückständen*. Die bei der Reindarst. von Trinitrotoluol durch Umkrystallisieren aus A. oder anderen geeigneten organ. Lösungsmitteln und Gemischen solcher verbleibenden Destillationsrückstände werden mit einer an Schwefelsäure reichen und an Salpetersäure armen Nitriersäure behandelt. Der Stickstoffgehalt des Prod. beträgt je nach der Qualität des Ausgangsmaterials 16,6—17,2%, die Bleiblockausbauchung 250—280 cem netto. Das gewonnene, aus einem Gemisch von Isomeren bestehende fl. Trinitrotoluol besitzt Sprengstoffeigenschaften und bildet mit Kollodiumwolle eine gute Gelatine.

Kl. 12o. Nr. 264785 vom 2/4. 1912. [23/9. 1913].

Grigori Petroff, Nowo-Girejewo b. Moskau, *Verfahren zur Herstellung von Sulfosäuren aus Mineralölen und Naphthadestillaten*, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfosäuren aus den Kohlenwasserstoffen, welche beim Digerieren von Mineralölen oder Naphthafractionen mit Schwefelsäure oder deren Anhydrid unangegriffen bleiben, mit A., Aceton oder irgendeinem anderen neutralen und wasserlöslichen organ. Lösungsmittel extrahiert werden, während sie aus den sich absetzenden Säureabfällen mit Naphthadestillaten oder Mineralölen ausgezogen u. aus letzteren auch durch A. oder Aceton ausgeschieden werden. Die Prodd. haben die Form einer gelblichen harten oder halbweichen, im W. l., unkrystallinischen M., bestehend aus einem Gemisch von Sulfosäuren der cyclischen Reihe, enthalten eine Sulfogruppe im Molekül und besitzen ein hohes Molekulargewicht (über 250). Die Wasser- und Alkalilsgg. der Sulfosäuren besitzen eine bedeutende Emulsionsfähigkeit und Waschkraft und können in verschiedenen Gebieten der Technik Anwendung finden. Derjenige Teil der Sulfosäuren, welcher nach der Sulfurierung der Naphthakohlenwasserstoffe in die saure Gudronschiebt (saure Abfälle) übergeht, kann auch mittels Bearbeitung der letzteren mit Naphthadestillaten oder Mineralölen ausgeschieden werden. Die Sulfosäuren gehen dabei in die Kohlenwasserstoffe über und können aus denselben mittels Alkohol oder Aceton extrahiert werden.

Kl. 12o. Nr. 264922 vom 26/2. 1913. [24/9. 1913].

Karl Schmitz, Breslau, *Verfahren zur Darstellung von Methylrhodanid*, da-

durch gekennzeichnet, daß man das bei der Rk. von Dimethylsulfat auf Rhodankalium als Nebenprod. auftretende methylschwefelsaure Kalium mit einem weiteren Molekül Rhodankalium unter Zusatz eines Moleküls eines wasserlöslichen Erdalkalisalzes in der Wärme in Rk. treten läßt, oder daß man Dimethylsulfat mit einer wss. Lsg. von Erdalkalirhodanid erhitzt. Bei dieser Arbeitsweise werden beide Methylgruppen des Dimethylsulfats für die Erzeugung des Methylrhodanids ausgenutzt.

Kl. 12o. Nr. 264925 vom 16/4. 1912. [23/9. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Polymerisationsprodukten aus Butadien und seinen Homologen.* Es wurde die Beobachtung gemacht, daß *Butadien* und seine Homologen in sehr kurzer Zeit zu neuen Prodd. polymerisiert werden können, wenn man sie der Einw. der Haloide des Bors aussetzt. Die gebildeten Körper sind je nach den dabei angewandten Temp. und Mengenverhältnissen dickfl., zähfl., weich, plastisch bis zerreiblich spröde. Die Farbe variiert von fast farblos bis tief dunkelbraun. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Polymerisation von *Isopren* durch Borfluorid oder Bortrichlorid und von *Dimethylerythren* durch Bortrifluorid oder Bortrichlorid.

Kl. 12q. Nr. 264528 vom 14/12. 1912. [20/9. 1913].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Verfahren zur Darstellung von Methylamin.* Es wurde gefunden, daß die Reduktion der *Blausäure* zu *Methylamin* glatt gelingt, wenn man die Reduktion in saurer Lsg. bei Ggw. kolloidaler Metalle der Platingruppe durch molekularen Wasserstoff bewirkt, was nicht vorauszusehen war, da nach BREDIG die *Blausäure* ein heftiges Katalysatorgift ist. Ein weit besseres Ergebnis erzielt man aber, wenn man statt der *Blausäure* die weit billigere *Ferrocyanwasserstoffsäure* in saurer Lsg. hydriert. Auch diese Beobachtung ist überraschend, nachdem PAAL und AMBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1404) zwar unter Anwendung von kolloidalem Palladium Ferricyankalium in neutraler Lsg. in Ferrocyankalium überführen, eine weitere Reduktion aber nicht bewerkstelligen konnten.

Kl. 12q. Nr. 264654 vom 3/4. 1912. [22/9. 1913].

Karl Joh. Freudenberg, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Verbindungen der Zuckerarten mit den Monooxybenzoesäuren und ihren Carboalkyloxy-, Acetyl- und Alkylderivaten,* dadurch gekennzeichnet, daß man die Chloride von Monocarboalkyloxy-, -acetyloxy- oder Alkyloxybenzoesäuren bei Ggw. von tertiären Basen in unterschiedenen Lösungsmitteln, wie Chloroform, auf die Zuckerarten einwirken läßt u. gegebenenfalls die entstandenen Carboalkyloxyverbb. durch nachträgliche vorsichtige Verseifung in die Derivate der Oxybenzoesäuren selbst überführt. Aus *Traubenzucker* und *p-Carbomethoxyoxybenzoylchlorid* in Chlf. bei Ggw. von Chinolin erhält man die *Penta-[carbomethoxyoxybenzoyl]-glucose*, ll. in Chlf., Aceton und Essigester, wl. in A., unl. in W. Durch Verseifung mittels verd. Natronlauge in der Kälte entsteht *Pentaoxybenzoylglucose*, ll. in A., Aceton, Essigester, wl. in w. Chlf., Bzl. und W. Sie dreht das polarisierte Licht stark nach rechts. Aus *Traubenzucker* u. *Carbomethoxysalicylsäurechlorid* erhält man die *Salicyloylglucose*, schwach gelbes, geschmackloses Pulver von ähnlicher Zus. und Eigenschaften wie die *Pentaoxybenzoylglucose*. Die *Acetylsalicyloylglucose*, aus *Traubenzucker* und *Acetylsalicylsäurechlorid*, ist ein amorphes, farbloses, geschmackloses Pulver, swl. in W., ll. in Essigester und Chlf. Die *Anisoylglucose*, aus *Traubenzucker* u. *Anisoylchlorid*, ist ein amorphes, farbloses, geschmackloses Pulver, swl. in W. Die neuen Verbb. sollen als Heilmittel Verwendung finden.

Kl. 12g. Nr. 264786 vom 14/8. 1912. [23/9. 1913.]

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Sulfochloriden der Phenol-o-carbonsäuren und ihrer Derivate.* Es wurde gefunden, daß die technisch äußerst wertvollen Sulfochloride der Phenol-o-carbonsäuren in sehr einfacher und technisch leicht ausführbarer Weise dadurch erhalten werden, daß man Schwefelsäurechlorhydrin auf Phenol-o-carbonsäuren oder deren Derivate einwirken läßt. Es ist dazu erforderlich, daß ein großer Überschuß von Schwefelsäurechlorhydrin angewandt wird. Die Temp., bei der die Sulfochloride entstehen, ist in den einzelnen Fällen verschieden. Während bei manchen Phenol-o-carbonsäuren schon in der Kälte die entsprechenden Sulfochloride entstehen, muß man bei anderen schwach anwärmen, doch konnte in allen Fällen die Rk. unter 100° zu Ende geführt werden. *p-Salicylsulfochlorid*, weiße Nadeln aus Bzl., F. 171—172° unter Aufschäumen, ll. in Ä., wl. in Bzl., durch Verseifen entsteht die bekannte *p-Sulfosalicylsäure*. *Salicylsäuremethylester-p-sulfochlorid*, weiße Krystalle aus Lg., F. 82—83°. *o-Kresotinsäuresulfochlorid*, derbe Krystalle aus Toluol, F. 179—180°. *m-Kresotinsäuresulfochlorid*, derbe Prismen aus Toluol, F. 172—173°. *p-Kresotinsäuresulfochlorid*, Prismen aus Toluol, F. 189 bis 190°. *Oxyisophthalsäuresulfochlorid*, weißes, krystallinisches Pulver aus Ä., F. 251°. *o-Chlorosalicylsäuresulfochlorid*, Krystalle aus Chlf., F. 163—164°. *p-Chlorosalicylsäuresulfochlorid*, glasglänzende Prismen aus Eg., F. 206—207°. *1-Oxynaphthalin-2-carbonsäure-4-sulfochlorid*, derbe, weiße Krystalle aus Eg., F. 200°. *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-1-sulfochlorid*, gelbe Nadeln aus Aceton, F. 219°.

Kl. 22a. Nr. 264684 vom 13/4. 1912. [23/9. 1913.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 252916; C. 1912. II. 1759.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines roten Wollfarbstoffs*, darin bestehend, daß man an Stelle der Tetrazoverb. aus 4,4'-Diamino-2,2'-dimethyldiphenylmethan diejenige aus 4,4'-Diamino-2,2',5,5'-tetramethyldiphenylmethan auf zwei Moleküle 1,5-Naphtholsulfosäure einwirken läßt. Der so gewonnene Farbstoff zeichnet sich durch eine sehr schöne, klare Nuance und durch gutes Egalisierungsvermögen aus.

Kl. 22b. Nr. 264290 vom 2/8. 1912. [12/9. 1913.]

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man Monoketone auf o-Diaminoanthrachinone bei Ggw. oder Abwesenheit von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln einwirken läßt. Das Kondensationsprod. aus 1,2,4-Triaminoanthrachinon und Aceton bei Ggw. von Zinkchlorid krystallisiert aus Nitrobenzol, l. in Pyridin mit gelber, in H₂SO₄ mit roter Farbe. Durch Sulfieren erhält man eine Sulfosäure, die Wolle rot färbt. Das Kondensationsprod. aus 1,2,4-Triaminoanthrachinon und Acetophenon krystallisiert in metallisch glänzenden Nadeln, l. in organischen Fl. mit roter, in H₂SO₄ mit violetter Farbe. Die Sulfosäure färbt Wolle rot. Das Kondensationsprod. aus 1,2,4-Triaminoanthrachinon u. Benzophenon bildet metallisch glänzende Nadeln, l. in Pyridin mit roter, in H₂SO₄ mit kirschroter, bald schmutziggelblich werdender Farbe. Die Sulfosäure färbt Wolle blauviolett. Das Prod. aus 1,2-Diaminoanthrachinon und Benzophenon liefert in H₂SO₄ eine tiefblaue, rasch braun werdende Lsg. Die Sulfosäure färbt Wolle violettrot. Das Prod. aus 1,2,4-Triaminoanthrachinon und Anthron bildet metallisch glänzende Nadeln, l. in Pyridin und H₂SO₄ mit roter Farbe. Die Sulfosäure färbt Wolle rotviolett. Aus 1,2,4,5,6,8-Hexaminoanthrachinon und Anthron erhält man ein analoges Prod., das l. in H₂SO₄ mit blauer

Farbe u. dessen Sulfosäure Wolle blau färbt. Die neuen Verbb. sind wahrscheinlich Imidazolderivate.

Kl. 22b. Nr. 264940 vom 25/1. 1912. [23/9. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Überführung der gemäß Patent 256667 erhältlichen Produkte in Selenophenole*. Es wurde gefunden, daß die nach dem Verf. des Pat. 256667 (C. 1913. I. 973) erhältlichen Selencyanide der Anthrachinonreihe durch alkalisch wirkende Mittel, wie z. B. alkoh. oder wss. Alkali, zu Selenophenolen aufgespalten werden können: $C_{14}H_7O_4 \cdot SeCN + H_2O = C_{14}H_7O_2 \cdot SeH + CN \cdot OH$. In Anbetracht der großen Neigung der Selencyanwasserstoffsäure zur Abspaltung von elementarem Selen mußte die Spaltbarkeit der Anthrachinonselencyanide zu Selenophenolen des Anthrachinons, deren Existenzfähigkeit in keiner Weise vorauszusehen war, überraschen. Als Farbstoffe zeichnen sich die Selenophenole des Anthrachinons vor den Anthrachinonmercaptanen durch eine erhebliche Vertiefung der Nuance aus. Während z. B. das Anthrachinon-1-mercaptan und dessen Sulfosäure Wolle gelb färben, färben die entsprechenden Selenverbb. intensiv orangerot. — *Anthrachinon-1-selenophenol*, aus *1-Selenocyananthrachinon* und alkoh. Kali, orangerote Blättchen aus Eg., F. 212°, l. in alkoh. Kali mit grüner Farbe, beim Stehen an der Luft scheidet sich das gelbrote Diselenid ab. — *Anthrachinon-1-selenophenol-5-sulfosäure*, aus dem Na-Salz der *1-Selencyananthrachinon-5-sulfosäure*, färbt Wolle gelbrot, das Na-Salz ist ein amorpher, roter Nd., der beim Erwärmen krystallinisch wird und aus verd. HCl in roten Nadeln krystallisiert. Die blau alkal. Lsg. wird beim Erwärmen gelbrot unter B. einer Diseleniddisulfosäure. Die neuen Verbb. sollen auch zur Herst. von Heilmitteln verwendet werden.

Kl. 22b. Nr. 264941 vom 27/7. 1912. [25/9. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Selenophenolen und Diseleniden der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man negativ substituierte Anthrachinonderivate mit Alkaliseleniden oder Polyseleniden umsetzt. — *2-Chloranthrachinon* gibt beim Kochen mit *Selennatrium* in verd. A. *2-Selenoanthrachinon* (*Anthrachinon-2-selenophenol*), gelbe Nadeln aus Eg. oder Pyridin, die Lsg. in H_2SO_4 ist violettrot. Mit konz. HNO_3 findet Oxydation zu einer farblosen, krystallisierten Seleninsäure statt. — *Anthrachinon-1-selenophenol*, aus *1-Chloranthrachinon* u. Selenkalium, krystallisiert aus Eg. in orangeroten Blättchen, F. 212°, es färbt Wolle aus saurem Bade orangefarben. — *Anthrachinon-1-diselenid*, gelbe Rhomben aus Nitrobenzol, die bei 300° noch nicht schmelzen. Die Lsg. in H_2SO_4 ist. Aus dem K-Salz der *1-Chloranthrachinon-4-nitroanthrachinon-8-sulfosäure* und Selenkalium erhält man einen Farbstoff, der Wolle violett färbt. Die neuen Prodd. sollen zur Herst. von Farbstoffen und Heilmitteln verwendet werden.

Kl. 22a. Nr. 264292 vom 12/10. 1912. [19/9. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 253934; C. 1913. I. 86.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß man zu ähnlichen wertvollen, echten Farbstoffen wie gemäß dem Hauptpatent gelangt, wenn man an Stelle der Nitro-, bzw. Aminoperimidine und ihrer Derivate das Perimidin selbst, seine Homologen und Derivate, so insbesondere die Perimidinsulfosäuren, mit Polysulfiden verschmilzt. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *Perimidin*, *Perimidinmonosulfosäure* (hergestellt durch mehrstündiges Kochen von 1,8-Naphthylendiamin-4-sulfo-

säure mit Ameisensäure; in W. wl., in Alkalien ll., in A. unl.; hellgelbes, kristallinisches Pulver aus W.) und von *Perimidin-5,8-disulfosäure* (durch mehrstündiges Kochen von 1,8-Naphthylendiamin-3,6-disulfosäure mit Ameisensäure hergestellt; in W. l., in Alkalien ll., in A. unl.; gelbe, feine Kryställchen aus W.). — *Äthylperimidin* entsteht durch Kondensation von Äthyl-1,8-naphthylendiamin mit Ameisensäure; es ist in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften dem Perimidin analog.

Kl. 22a. Nr. 264293 vom 20/10. 1912. [19/9. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 253934; früheres Zus.-Pat. 264292; s. vorst. Ref.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß man auch zu ähnlichen Farbstoffen gelangt, wenn man an Stelle der Perimidine und Perimidinderivate *Perinaphthylentharnstoff*, bezw. *-thioharnstoff* und deren Substitutionsprodd., wie insbesondere ihre Nitro-, bezw. Amidoverbb., Sulfosäuren oder Nitrosulfosäuren, der Schwefelschmelze unterwirft. Die Farbstoffe färben Baumwolle in satten braunen bis schwarzbraunen Tönen von sehr guter Kochechtheit an. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *Perinaphthylenthioharnstoff* und von *Perinaphthylenthioharnstoff-3,6-disulfosäure*; diese kann durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf 1,8-Naphthylendiamin-3,6-disulfosäure in wss.-alkoh. Lsg. erhalten werden. Sie kristallisiert aus W. in gelblichweißen Blättchen; ll. in h. W. und Alkalien, swl. oder unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie A., Eg., Bzl.

Kl. 39b. Nr. 264568 vom 25/2. 1913. [23/9. 1913].

Isidor Traube, Charlottenburg, *Verfahren zur Härtung plastischer Massen aus wasserfreiem Leim, Glycerin und pulverförmigen Füllmitteln* dadurch gekennzeichnet, daß man diese Massen nach erfolgter Formung der Einw. wasserlöslicher u. leimfällender Fl., wie Methylalkohol, Aceton o. dgl., aussetzt.

Kl. 39b. Nr. 264959 vom 21/7. 1912. [24/9. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Kautschuk, seinen Homologen und Analogenen*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß kolloidale Metalle befähigt sind, die Polymerisation von *Butadien* oder seinen Homologen u. Analogenen zu *Kautschuk*, bezw. seinen Homologen und Analogenen zu beschleunigen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Polymerisation von *Isopren* in Ggw. von kolloidalem Quecksilber oder Silber und von *Erythrin* in Ggw. von kolloidalem Platin.

Kl. 40c. Nr. 264071 vom 15/3. 1911. [17/9. 1913].

(Die Priorität der Anmeldung in Japan vom 19/3. 1910 ist anerkannt.)

Kunigoro Namekawa, Jishichiro Miyazawa, Shotaro Emura, Shitaya b. Tokio, und Kumazo Miyabara, Nezu, Hongo b. Tokio, Japan, *Verfahren zum elektrolitischen Ausscheiden von Zink aus einer Zinkvitriollösung, bei welchem Bleielektroden als Anoden benutzt werden, die von Zeit zu Zeit elektrolitisch gereinigt werden, indem sie als Kathoden in einen Stromkreis eingeschaltet werden*. Sobald sich ein polarisierter Gegenstrom bemerkbar macht, werden die Anoden im Bade selbst vorübergehend als Kathoden benutzt.