

## Apparate.

**C. H. Mc Charles**, *Eine automatische Pipette*. Beschreibung eines praktischen, leicht herstellbaren App. an der Hand von 2 Abbildungen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 755—56. September. [7/7.] Berkeley. Nahrungsmittellab. der California-Univ.) GRIMME.

**Lorin H. Bailey**, *Praktischer Halter für Goochtiigel*. Die Einrichtung des aus einem gewöhnlichen Glasrichter und zwei Gummistopfen leicht herstellbaren Halters ergibt sich aus der Abbildung, betreffs derer auf das Original verwiesen wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 756. [30/6.] Washington. Bureau of Chemistry.) GRIMME.

**C. A. Browne**, *Eine Kombination eines Pyknometers und eines Dilatometers*. Vf. hat eine Kombination von *Pyknometer* und *Dilatometer* geschaffen; die Einzelheiten der Konstruktion u. Anwendung sind aus der nebenstehenden Fig. 28 ersichtlich. Vf. hat in dem App., dessen Fassungsvermögen nach Einsatz des Thermometers 23 cm beträgt, direkt die Kontraktion von *Zuckerlsgg.* während der Hydrolyse bestimmt. Desgleichen läßt sich die Kontraktion, die eine *Zuckerlsg.* beim Mischen mit *W.* erleidet, demonstrieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 955—58. August. [12/6.] New York City. New York Sugar Trade Laboratory.)

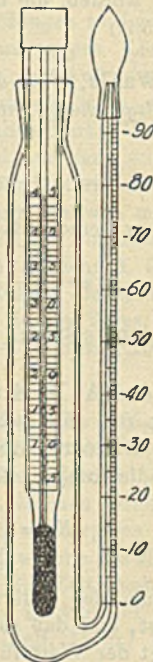


Fig. 28.



Fig. 29.

**A. A. Besson**, *Apparat zur Bestimmung des Siedepunktes*. Der App. (Fig. 29) und seine Verwendung ist aus der Abbildung ersichtlich. Die Herst. des App. hat die Firma Dr. HEINR. GÜCKEL & Co., Berlin N.W. 6, übernommen. (Chem.-Ztg. 37. 1035. 28/8. Basel.) JUNG.

**Andren R. Johnson und Bernard W. Hammer**, *Neue Entwürfe für Apparate zur Bestimmung der spezifischen Wärme*. An der Hand von Zeichnungen werden zwei Apparate zur Best. der spezifischen Wärme von *Flüssigkeiten* besprochen. Beide benutzen den elektrischen Strom zur Heizung, der eine aber mit veränderlicher,



der andere mit konstanter Spannung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 945—48. August. [10/6.] Ames, Iowa. Iowa State College.) LEIMBACH.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**Robert H. Bradbury**, *Kolloide und Krystalle, zwei Welten der Materie*. Zusammenfassender Vortrag über das in der Überschrift genannte Thema. (Journ. Franklin Inst. 176. 319—28. Sept. [10/4.\*].) SACKUR.

**Mitteilung des A. E. F.** (Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen). Einige der früher vorgeschlagenen Abkürzungen für Wechselstromgrößen (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 757; C. 1909. II. 1517) haben Widerspruch hervorgerufen u. sind daher durch andere ersetzt worden, die nunmehr mitgeteilt werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 720—27. 15,9.) SACKUR.

**J. D. van der Waals**, *Über die Formel, welche angibt, wie sich der Wert der Größe  $b$  der Zustandsgleichung mit der Abnahme des Volumens vermindert*. Für die Formel:

$$b = b_0 - \alpha \frac{b_0^2}{v} + \beta \frac{b_0^3}{v^2} - \gamma \frac{b_0^4}{v^3}$$

wird ein neuer Wert  $\alpha$  berechnet:

$$\frac{b}{b_0} = 1 - \frac{b_0}{v} \cdot 0,2838 \dots \dots \text{etc.}$$

(Chemisch Weekblad 10. 628—34. Juni. [12/7.] Amsterdam.)

LEIMBACH.

**G. M. Bennett** und **A. D. Mitchell**, *Totale Oberflächenenergie und chemische Konstitution*. Es ist für eine sehr große Anzahl von Verbb. aus Daten, welche RAMSAY, WALDEN, DUTOIT, RENARD, KISTIAKOWSKY, HOMFRAY, GUYE u. a. veröffentlicht haben, die totale molekulare Oberflächenenergie:

$$K = \left( \gamma - t \frac{d\gamma}{dt} \right) (Mv)^{2/3}$$

berechnet worden.

Das Hauptergebnis der Unters. ist, daß  $K$  in nichtassozierten Fll. von der Temp. unabhängig ist, und daß es eine atomische Funktion ist:  $K = \Sigma(\alpha)$ . In assoziierten Fll. steigt der Wert für  $K$  mit der Temp., der Wert für:

$$K' = \left( \gamma - t \frac{d\gamma}{dt} \right) (Mxv)^{2/3}$$

sollte konstant sein. Der Assoziationsfaktor  $\alpha$  ist gegeben durch  $\alpha = (K' : K)^{3/2}$ . (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 475—79. Juni. [26/8.] Univ. of London. East London College.) LEIMBACH.

**Wolfgang Ostwald**, *Bemerkungen zur Theorie der Trübung höchstdisperser Systeme*. (Auszug aus einigen Abschnitten über den „Tyndallkegel“ eines größeren Werkes über „Licht und Farbe in Kolloiden“.) Vf. diskutiert an der Hand der vorhandenen Literatur Auftreten, Verhalten, Wesen und Ursache des „Tyndallkegels“ in Fll. Ein Tyndallkegel läßt sich auch in chemisch homogenen Systemen erwarten, z. B. bei „Isodispersoiden“ (vgl. WO. OSTWALD, Grundriß, 3. Aufl., S. 128 ff.), ferner in molekulardispersen Lsgg. von „konzentrationsvariablen“ Dis-



persoiden (Rohrzucker, hochhydratisierten oder stark komplexen Salzen etc.). Mittels des Tyndallkegels können auch in molekulardispersen Systemen zeitliche Änderungen festgestellt werden. Für das Zustandekommen des Tyndalleffektes gelten dieselben allgemeinen optischen Prinzipien wie für die gewöhnlichen Trübungserscheinungen. Daraus folgt, daß jeder makroskopisch sichtbare Tyndallkegel unter allen Umständen vorwiegend kurzwellige (blaue, violette und ultraviolette) Strahlen enthalten muß. Theoretisch ergibt sich daraus die Möglichkeit der Existenz von ultravioletten Tyndallkegeln ohne sichtbare Strahlen und der Verwendung derselben zur *Untersuchung der Heterogenität der isodispersen Systeme und der Übergangserscheinungen zwischen kolloiden und molekulardispersen Systemen*. Weiter besteht theoretisch die Möglichkeit, auch Röntgenstrahlen für Tyndallkegel zu verwenden und auf diese Weise sogar *molekulare Diskontinuitäten zu ermitteln*. (Kolloid-Zeitschrift 13. 121—28. August. [5/8.])  
GROSCHUFF.

Tadensz Oryng, *Über die Adsorption in Lösungen und die dabei vorkommenden chemischen Vorgänge. Blutkohleadsorption in wässerigen Lösungen von  $K_2Cr_2O_7$  und  $K_2CrO_4$* . (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 167; C. 1913. I. 12.) Die Bichromate reagieren mit der Blutkohle chemisch; außerdem wird etwas Salz, und zwar der saure Bestandteil stärker absorbiert. Die Chromate reagieren nicht merklich; auch der saure Bestandteil wird nur ganz schwach oder gar nicht absorbiert. Die absorbierte  $Cr_2O_7$ -Menge wechselt stark mit der Anfangskonzentration. Die Adsorption des K variiert nur ganz schwach mit der Konzentration. Zusatz von S. vermehrt die  $Cr_2O_7$ -Absorption, Zusatz von Alkalien vermindert sie. Zum Schluß kritisiert Vf. die Verss. von ESTRUP (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 8; C. 1912. II. 2008); da von diesem die chemische Rk. zwischen Chromsäure und Kohle übersehen wurde, sind dessen Verss. für die Adsorptionstheorie nicht brauchbar. (Kolloid-Ztschr. 13. 9—14. Juli. [13/5.] Dublany b. Lemberg. Chemisch-landwirtsch. Versuchsstation.)  
GROSCHUFF.

Tadensz Oryng, *Über negative Adsorption*. (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. vorst. Ref.) Die Verss. von ESTRUP (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 8; C. 1912. II. 2008) sind für den Nachweis der negativen Adsorption nicht ausreichend, da sich die Größe derselben in den Grenzen seiner Beobachtungsfehler bewegt. Vf. teilt verschiedene Verss. über die *Adsorption von Kaliumdichromat durch Blutkohle bei Zusatz von Natronlauge* mit, welche die Existenz der negativen Adsorption sicherstellen. Da der Vorgang von der Zeit unabhängig ist, liegt kein Quellungsvorgang vor. Die negative Adsorption ist von der Chromatkonzentration unabhängig. (Kolloid-Zeitschrift 13. 14—16. Juli. [13/5.] Dublany b. Lemberg. Chemisch-landwirtsch. Versuchsstation.)  
GROSCHUFF.

Arthur Willis Goodspeed, *Die Beziehung zwischen Materie und Elektrizität*. Zusammenfassender Vortrag über das in der Überschrift genannte Thema. (Journ. Franklin Inst. 176. 303—18. Sept. [6/3.\*])  
SACKUR.

Phillipps Thomas, *Die dielektrischen Eigenschaften von Nichtleitern*. An Glimmer, paraffiniertem Papier, Celluloid u. Eis wurden die folgenden elektrischen Eigenschaften bestimmt: *Leitungswiderstand*, Durchschlagsfestigkeit, *Dielektrizitätskonstante* u. ihre Abhängigkeit von der angelegten Spannung. Es ergab sich, daß eine allgemeine Beziehung zwischen den elektrischen Eigenschaften dieser Stoffe besteht; hohe Dielektrizitätskonstante ist mit kleiner Durchschlagsfestigkeit u. geringem Widerstande verbunden. Eine Abhängigkeit der D. E. von der Spannung konnte nicht beobachtet werden. (Journ. Franklin Inst. 176. 283—301. Sept. [Juni.] PALMER Physical Lab., Princeton Univ.)  
SACKUR.



**Lüppe-Cramer**, *Neue Untersuchungen zur Theorie der photographischen Vorgänge*. (Vgl. Photograph. Korrespondenz 1913. 17; C. 1913. I. 1808.) Die sogen. *Liesegangschen Ringe in Entwicklungsschalen* kommen dadurch zustande, daß eine Lsg. an einer schadhafte Stelle der Glasur eindringt und, nachdem diese sich verbreitet hat, eine andere Lsg., mit der man gelegentlich später die Schale gefüllt hat, mit der ersten einen Nd. bildet. Vf. diskutiert ferner die *Beschleunigung der Entw. durch Pb-Salze*, die Analogien mit der Beeinflussung des Ag-Spiegels auf Glas durch Cu-Salze bietet, kann aber vorläufig noch keine Erklärung für diese Erscheinung geben. (Photograph. Korrespondenz 1913. 179—82. April. 311—21. Juli. Frankfurt a. M. Sep. v. Vf.) BYK.

**M. Volmer**, *Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn J. Stark: Über den Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Ionisierung*. (S. 741.) Vf. hält im Gegensatz zu STARK seine früheren Feststellungen über die Elektronenabspaltung bei Benzolderivaten aufrecht, da sie auch von anderen Forschern bestätigt werden. (Ann. der Physik [4] 42. 485—86. 23/9. [30/7.] Leipzig. Physik.-Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

**W. E. Pauli**, *Erklärung zu der Veröffentlichung des Herrn J. Stark: „Notiz zu Abhandlungen des Herrn M. Volmer und des Herrn W. E. Pauli“*. (S. 741.) Vf. lehnt eine Diskussion mit STARK ab u. hält den Inhalt seiner früheren Abhandlung aufrecht. (Ann. der Physik [4] 42. 487. 23/9. [31/7.] Jena.) SACKUR.

**H. A. Lorentz**, *Über das Wärmetheorem von Nernst*. Eine rechnerische Ergänzung der Ableitung des NERNST'schen Wärmetheorems. (Chemisch Weekblad 10. Erinnerungsnummer. 621—27. 12/7.) LEIMBACH.

**W. Nernst**, *Über den maximalen Nutzeffekt von Verbrennungsmotoren*. In der Technik bezeichnet man gewöhnlich als den Nutzeffekt einer Arbeitsmaschine das Verhältnis der geleisteten Arbeit zu der bei der Verbrennung des Brennstoffes frei werdenden Wärme. Dies ist jedoch theoretisch nicht einwandfrei; man müßte vielmehr in den Nenner des Bruches die Änderung der freien Energie setzen, die bei der Verbrennung auftritt. Tatsächlich ist jedoch bei den praktisch wichtigen Brennstoffen der hierdurch entstehende Fehler sehr klein. Der Vortragende bespricht kurz die bekannten Methoden, die zur Berechnung der freien Energie, insbesondere seit Aufstellung seines Wärmetheorems, gangbar sind, u. skizziert zum Schluß eine hypothetische Maschine, die fast die gesamte freie Energie eines Brennstoffes in Arbeit umzuwandeln gestattet:  $H_2$  u.  $O_2$  werden getrennt so stark komprimiert, daß infolge der hierbei entstehenden extrem hohen Temp. bei nachheriger Vermischung keine erhebliche Wasserbildung auftritt. Dann wird das Gemisch adiabatisch expandiert, die Temp. sinkt, so daß Vereinerung zu Wasserdampf eintritt. Die hierbei auftretende Wärmemenge bewirkt, daß die Temp. u. der Druck viel langsamer sinken, als bei der Kompression der einzelnen Gase, so daß bei dieser adiabatischen Expansion viel mehr Arbeit geleistet werden kann als zur Kompression benötigt wurde. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 699—702. 15/9. [4/8.]\* Vortrag. Hauptversamml. Deutsche Bunsengesellschaft Breslau-Berlin.) SACKUR.

**K. Neumann**, *Die Arbeit der Gasmotoren*. Der Vortragende bespricht ausführlich die thermodynamisch-chemischen Vorgänge, die in den Gasmotoren ausgenutzt werden, sowie die konstruktiven Anordnungen, die zur Erzielung eines guten Nutzeffektes angewendet werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 702—11. 15/9. [4/8.]\* Vortrag. Hauptversamml. Deutsche Bunsengesellschaft. Breslau-Dresden.) SACKUR.



H. von Jüptner, *Betrachtungen über die spezifischen Wärmen fester Körper*. Da der Vf. durch die quantentheoretische Erklärung des Verschwindens der spezifischen Wärme bei tiefen Temp. nicht befriedigt wird, so sucht er eine neue Vorstellung zu gewinnen, die die Beobachtungen erklären soll. Er gelangt hierbei zu der Annahme, daß bei allen Atomen eine bestimmte Energiemenge als Anstoß erforderlich ist, um sie überhaupt in Schwingungen zu versetzen, daß also erst der Überschuß über diese Energiemenge als Schwingungsenergie aufgenommen werden kann, die sich dann aber zwischen den einzelnen schwingenden Atomen nach dem MAXWELLSchen Gesetz verteilt. Dann erhält man für die spez. Wärme fester Stoffe

eine Formel:  $c_v = 3 R e^{-\frac{\beta v}{T}} \left[ 1 + \frac{\beta v}{T} - \left( \frac{\beta v}{T} \right)^2 \right]$ , die wenigstens in einem gewissen Temperaturintervall durch die Beobachtungen befriedigend bestätigt wird. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 711—20. 15/9. [21/7.]) SACKUR.

## Anorganische Chemie.

H. Leitmeier, *Bemerkungen über die Unterschiede in den Angaben von Schmelzpunkten der Silicate*. Vf. stimmt NACKEN (S. 122) darin bei, daß Zersetzungserscheinungen wohl zu den abweichenden Angaben über die FF. von Silicaten beitragen könnten, sieht aber, wie er an anderer Stelle (S. 337) bereits ausgeführt hat, die Hauptursache in der Korngröße des für die Bestst. verwendeten Materials und in der zu raschen u. kurzen Erhitzung. Rasche Erhitzung von relativ reichlichem Material gibt bei der thermischen Methode stets zu hohe FF. Von Adular wurden schlammfeines Pulver und eben durch ein Sieb mit 4 mm Maschenweite gehende Körner 32 Stdn. lang auf 1145° erhitzt; dabei zeigte sich, daß das Pulver vollständig geschmolzen, die Körner aber kaum zusammengesintert waren. In Pulver von künstlichem Anorthit fanden sich nach 6-stdg. Erhitzung auf 1390° glasige Partien, natürlicher Anorthit vom Vesuv zeigte den Schmelzbeginn bei 1285° u. war vollständig geschmolzen, als innerhalb 80 Minuten die Temp. weiter bis auf 1340° gestiegen war. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 513—16. 1/9. Wien.) ETZOLD.

W. Oechsner de Coninck, *Bestimmung des Atomgewichtes des Bariums*. Die Best. erfolgte durch Zers. von reinem BaCO<sub>3</sub> mit HNO<sub>3</sub> und Wägen der sich entwickelnden CO<sub>2</sub>. Gefunden wurde im Mittel für BaCO<sub>3</sub> der Wert 197,36, für BaO der Wert 153,36, für Ba der Wert 137,36. (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 245. 10/8. Montpellier. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

Richard Lorenz, A. Jabs und W. Eitel, *Beiträge zur Theorie der Aluminiumdarstellung*. (Vgl. FEDOTIEW u. ILJINSKY, Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 113; C. 1913. I. 1396; PASCAL u. JOUNINAUX, S. 124; PUSCHIN u. BASKOW, S. 204.) I. *System Kryolith-Aluminiumoxyd*. Zur thermischen u. optischen Unters. schmolzen Vf. reinen natürlichen Kryolith und reines Aluminiumoxyd zusammen in Gemengen mit 0 bis 50 Mol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Kryolith* (F. 999°) bildet mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mischkristalle von 0 bis ca. 20 Mol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Der gesättigte Mischkristall kristallisiert mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eutektisch bei 937—938° und 32,5 Mol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Oberhalb der Umwandlungstemp. 560—570° ist der Kryolith regulär und isotrop, unterhalb doppeltbrechend; bei den Mischkristallen nimmt die Doppelbrechung mit dem Gehalt an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ab und ist bei 20 Mol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht mehr vorhanden.



II. *System Kryolith-Natriumfluorid*. Die Resultate stimmen mit denen von FEDOTIEV und ILJINSKY (l. c.) überein; das Eutekticum fanden Vff. bei 23 Mol.-% Kryolith und 886°. (Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 39—50. 21/8. [5/7.] Frankfurt a. M. Lab. für physik. Chemie des Physikal. Vereins.) GROSCHUFF.

Raphael Ed. Liesegang, *Umsetzungen zwischen Natriumsilicat- und Eisenchloridlösungen*. Die von JORDIS (Journ. f. prakt. Ch. [2] 81. 289; C. 1910. I. 1576) als außerordentlich kompliziert nachgewiesene Umsetzung zwischen Natriumsilicat- und Eisenchloridslsgg. verläuft sehr einfach, wenn man nicht beide Lsgg. rasch verührt, sondern Wasserglas von 40° Bé. mit 20%iger Eisenchloridslg. überschichtet. Unter diesen Bedingungen kann die B. von Ferrisilicat vollkommen ausbleiben, und nur Kieselsäure u. Eisenhydroxyd entstehen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 358 bis 360. 14/8.) POSNER.

W. Herz und W. Paul, *Die Löslichkeit der Quecksilberhaloide in Haloidsalzlösungen*. Überschüssiges Quecksilberhaloidsalz wurde mit Alkali- und Erdalkali-haloidsalzlsgg. 8-mal 24 Stdn. im Thermostaten bei 25° geschüttelt; dann wurde bei der gleichen Temp. absitzen gelassen u. in einem gemessenen Vol. der klaren Lsg. Hg u. Halogen bestimmt. Als Bodenkörper waren keine Komplexsalze vorhanden. Es wurden folgende Löslichkeiten untersucht: *Mercurichlorid* in Lsgg. von LiCl, NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>; *Mercuribromid* in Lsgg. von NaBr, KBr, CaBr<sub>2</sub>, SrBr<sub>2</sub>, BaBr<sub>2</sub>; *Mercurijodid* in Lsgg. von NaJ, KJ, CaJ<sub>2</sub>, SrJ<sub>2</sub>, BaJ<sub>2</sub>. Zur Vergleichung der Resultate wurden die Quotienten berechnet einerseits aus den in Lsg. befindlichen Alkali- oder Erdalkalisalzkonzentrationen u. den Konzentrationen der Quecksilberhaloide und andererseits aus den ersteren Konzentrationen und den Quecksilbersalzlöslichkeitserhöhungen gegenüber der Löslichkeit in reinem W. Die Quotienten Alkali-(Erdalkali)-haloid : Quecksilberhaloid erscheinen ziemlich konstant; nur das 1. Glied (bei geringster Konzentration) fällt manchmal etwas heraus. Der Quotient liegt in den verschiedenen Fällen nahe bei 0,5, 0,75, 1 oder 2. Auch die Quotienten mit der Erhöhung der Quecksilbersalzkonzentration weisen zweifellos Beziehungen zur Konzentration auf. — Diese Ergebnisse können vielleicht in dem Sinne gedeutet werden, daß die Tendenz zur B. einfacher Typen von Alkali- u. Erdalkali-quecksilberkomplexsalzen ausschlaggebend ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 431—37. 12/8. [15/6.] Breslau. Pharmazeut. Inst. d. Univ.) HÖHN.

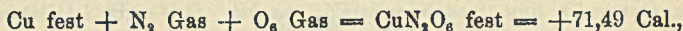
de Forcrand, *Untersuchungen über die Kupferhydrate und über die Bildungswärme des Kupfernitrats; Vergleich mit dem Uranyl-nitrat*. (Vgl. S. 660.) Das blaue PELIGOTSCHES Hydrat, CuO·H<sub>2</sub>O, ist im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 30° wochenlang, im Trockenschrank bei 80° stundenlang beständig. Bei 85° geht das blaue Hydrat dagegen in wenigen Augenblicken, zunächst ohne Gewichtsverlust, in das grüne Hydrat über, worauf eine langsame u. fortschreitende Entwässerung beginnt. Bei 100° zeigt das Hydrat eine olivgrüne Farbe und annähernd die Zus. CuO·0,8H<sub>2</sub>O, weiterhin eine braune Farbe und annähernd die Zus. CuO·0,35H<sub>2</sub>O. Bei 140—150° erhält man rasch ein schwarzes, nahezu wasserfreies Oxyd. Löst man die verschiedenen Hydrate in der zur B. des neutralen Nitrats notwendigen Menge verd. HNO<sub>3</sub>, so erhält man bei 18—20°:

Blaues Hydrat, CuO·H <sub>2</sub> O . . . . .	+ 14,721 Cal.
Grünes Hydrat, CuO·H <sub>2</sub> O . . . . .	+ 14,460 „
Olivgrünes Hydrat, CuO·0,8H <sub>2</sub> O . . . . .	+ 14,851 „
Braunes Hydrat, CuO·0,35H <sub>2</sub> O . . . . .	+ 15,758 „
Schwarzes Oxyd, CuO . . . . .	+ 16,381 „

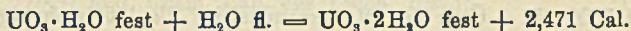


Der Übergang des blauen in das grüne Hydrat ist also ein exothermischer Vorgang, welcher  $-0,261$  Cal. entspricht. Aus den Beobachtungen von SABATIER u. JOANNIS, wonach die Auflösung eines bei  $440^\circ$  gewonnenen Oxyds  $+16,200$  Cal. und diejenige eines bei Rotglut gewonnenen Oxyds nur  $+14,200$  Cal. erzeugt, ergibt sich, daß sich zwischen  $140^\circ$  und Rotglut noch weitere exothermische Isomerisationsvorgänge abspielen. Wahrscheinlich bewirken die zwischen  $85$  u.  $140^\circ$  auftretenden Modifikationen gleicher Richtung eine Verringerung der Hydratationswärme, welche demnach größer als die gefundene von  $1,921$  Cal. sein dürfte. Immerhin ist der gefundene Wert positiv und entspricht einem Hydrat von dem annähernden Kp.  $120^\circ$ . Die Hydratationswärme des  $\text{CuO}$  würde nur dann negativ erscheinen, wenn man das grüne Hydrat mit einem bei Rotglut gewonnenen, wasserfreien Oxyd vergliche, was deshalb inkorrekt wäre, weil man dann die sich zwischen  $150^\circ$  und Rotglut vollziehenden Polymerisationsvorgänge außer acht ließe.

Die Bildungswärme des wasserfreien Kupfernitrats ergibt sich bei Berücksichtigung der obigen Werte und der von GUNTZ u. MARTIN gefundenen Lösungswärme des wasserfreien Salzes zu:



entsprechend  $+81,96$  Cal. im gel. Zustande. Diese beiden Werte sind den entsprechenden des Uranyl-nitrats (ausgehend von  $\text{UO}_2$ ), nämlich  $+67,25$  und  $+86,25$ , sehr ähnlich. Die Analogie ist noch größer, wenn man die Lösungswärmen der beiden Oxydmonohydrate in  $\text{HNO}_3$  miteinander vergleicht:  $+14,84$  Cal. für  $\text{UO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $+14,72$  Cal. für blaues  $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $+14,46$  Cal. für grünes  $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Die Beobachtung von MAILHE, wonach aus der Lsg. des blauen  $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  in einer Lsg. von Uranyl-nitrat Uransäure ausfällt, ist so zu erklären, daß der Nd. in Wirklichkeit aus dem Dihydrat,  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , besteht, dessen Bildungswärme:



den Ersatz des  $\text{CuO}$  durch  $\text{UO}_3$  hervorruft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 441 bis 444. [8/9.\*]) DÜSTERBEHN.

S. H. C. Briggs, *Kaliumhydroxopentafluorostannat*. MARIGNAC hat durch Lösen von Kaliumstannat in HF zwei verschiedene Salze erhalten, denen er die Formel  $\text{K}_2\text{SnF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zugeschrieben hat. Vf. fand, daß zwar das oktaedrische Salz wirklich als *Kaliumhexafluorostannat*,  $\text{K}_2\text{SnF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , zu betrachten ist, daß das blättrige Salz jedoch *Kaliumhydroxopentafluorostannat*,  $\text{K}_2(\text{SnF}_5\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ist und zu einer bisher unbekanntem Reihe komplexer Fluoride gehört. — *Kaliumhexafluorostannat* entsteht nach EMICH (Monatshefte f. Chemie 25. 907; C. 1904. II. 1199) aus  $\text{SnCl}_4$  und KF; Oktaeder, bei  $18^\circ$  l. in 29,3 Tln. W. Gibt mit W. eine saure Lsg.; bei Zusatz von KOH fällt ein weißer Nd., der beim Schütteln wieder in Lsg. geht, bis bei Zusatz von genau 1 Mol. KOH die Fl. neutral wird und weiteres Alkali eine dauernde Fällung bewirkt. Die neutrale Lsg. enthält *Kaliumhydroxopentafluorostannat*,  $\text{K}_2(\text{SnF}_5\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , das zweckmäßig aus 20 g Kaliumhexafluorostannat in 540 ccm W. mit 4,2 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 50–60 ccm W. dargestellt wird; dünne, stark glänzende Blättchen, bei  $18^\circ$  l. in 14,2 Tln. W. Die wss. Lsg. zers. sich leicht beim Erhitzen unter B. eines gelatinösen Nd. Mit k. Bariumacetatlsg. entsteht ein hauptsächlich aus Bariumhydroxopentafluorostannat bestehender Nd. — Bei  $160$ – $170^\circ$  verliert *Kaliumhydroxopentafluorostannat* W., wahrscheinlich nach der Gleichung  $2\text{K}_2\text{SnF}_5\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{K}_4[\text{SnF}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{SnF}_5]$ ; aus der Lsg. des Prod. in w. W. scheiden sich beim Abkühlen wieder die charakteristischen Blättchen des *Kaliumhydroxopentafluorostannats* ab. — Verss., mehr als 1 Fluoratom in dem Hexafluorostannatkomplex durch OH zu ersetzen, waren



erfolglos. (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 441—44. 12/8. [21/6.] Cleckheaton, England. Lab. des Vfs.) HÖHN.

Irving Langmuir, *Chemische Reaktionen bei sehr niedrigen Drucken*. II. *Das chemische Verschwinden von Stickstoff in einer Wolframlampe*. (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 105; C. 1913. I. 1756.) Es ist festgestellt, daß Stickstoff in einer entzündeten Wolframlampe auf dreierlei Weise verschwindet: 1. chemisch, 2. elektrochemisch, 3. elektrisch. Das chemische Verschwinden beruht auf der B. einer Verb. mit Wolframdampf,  $WN_2$ . Vom Druck Null bis ca. 0,001 mm ist der Grad dieses Verschwindens dem Prod. aus der verdampfenden Menge u. dem Stickstoffdruck proportional, von etwa 0,003 mm bis zu ca. 1 mm ist er direkt proportional der verdampfenden Menge u. vom Druck unabhängig, bei Drucken über 2 mm ist er zwar noch der verdampften W-Menge proportional, diese aber ist vermindert durch die Ggw. des Gases. Mit festem Wolfram reagiert N bei keiner Temp. bemerkbar. Der Verdampfungsgrad des Wolframs im Vakuum bei jeder Temp.  $T$  (KELVIN) ist durch die Gleichung gegeben:

$$\log_{10} M = 15,402 - \frac{47\,444}{T} - 1,4 \log_{10} T,$$

wo  $M$  ausgedrückt ist in Gramm W pro Sekunde u. qcm Oberfläche. Der Dampfdruck für W in mm Quecksilber ist durch die Gleichung gegeben:

$$\log_{10} p = 15,502 - \frac{47\,444}{T} - 0,9 \log_{10} T.$$

Die Verdampfungswärme ist sehr hoch:  $\lambda = 218,000 - 1,8 T$  Grammcaldorien pro Grammatom. Der Dampfdruck von Wolfram beim F.  $3540^\circ K$  ist 0,080 mm, der Kp. liegt bei  $5000^\circ K$ . — Über den Mechanismus der Rk. läßt sich sagen, daß der W-Dampf einatomig ist, daß jedes Atom W beim Zusammenstoßen nicht nur mit N-Atomen, sondern auch mit  $N_2$ -Molekülen die braune Verb.  $WN_2$  bildet, welche im Vakuum bei  $400^\circ$  beständig ist, sich bei  $2400^\circ K$  zers. u. mit  $H_2O$  Ammoniak und  $WO_3$  liefert.

Auf elektrochemischem Wege verschwindet der Stickstoff bei viel niedrigerer Temp. ( $1900^\circ K$ ) als auf chemischem Wege, wenn Potentiale weit über 40 Volt angewandt werden, und eine merkliche Entladung durch das Gas hindurch erfolgt. Eine Ermüdungswrkg. wird nicht beobachtet, und es verbindet sich der Stickstoff auch in diesem Falle mit W zu  $WN_2$ . Auf elektrischem Wege verschwindet  $N_2$  unter Drucken von 0,005 mm u. weniger bei 250 Volt Spannung u. hohen Faden-temp.; doch ist der Vorgang unsicher u. zeigt Ermüdungserscheinungen; mitunter mit wechselnder Entw. und Verschwinden von  $N_2$ , wenn Temp. oder Spannung wechseln. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 931—45. 6/6. [Aug.] Schenectady, N. Y. Research Lab. General Electric Company.) LEIMBACH.

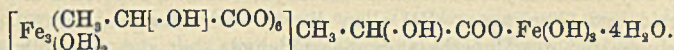
## Organische Chemie.

G. Calcagni, *Studien über die Fähigkeit der Alkoholhydroxyle, Komplexe zu bilden*. II. Mitteilung. (I. Mitt. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 333; C. 1910. II. 1882.) Die analogen Fe-Verbb. sind viel schwieriger darzustellen wegen der großen Neigung des  $Fe(OH)_3$ , sich in seinen Salzen kolloidal zu lösen. Es gelang, diesen Übelstand zu vermeiden durch fraktionierte Fällung der wss. Lsgg. mit A. und Ä., die Ausbeuten waren jedoch sehr klein. Von der Benzoe-



säure und von der Salicylsäure wurden Cr-, sowie Fe-Salze erhalten, in denen das Metall als zweiwertig gefärbte.

1. *Basisches Glykolat der Hexaglykolattriferritbase*,  $\left[ \text{Fe}_3(\text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{COO})_6 \right] \text{CH}_3 \cdot (\text{OH}) \cdot \text{COO} \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$ . B. durch Lösen von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in einer konz., wss. Lsg. von Glykolsäure, Versetzen mit A. und fraktionierte Fällung der wss.-alkoh. Lsg. mit Ä. Orangegelbe, amorphe M., beim Behandeln mit W. tritt Hydrolyse ein, die beim Erwärmen zunimmt. Ist stark hygroskopisch. — 2. *Basisches Nitrat der Hexaglykolattriferritbase*,  $\left[ \text{Fe}_3(\text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{COO})_6 \right] \text{NO}_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$ . B. durch Lösen des Salzes 1. in rauchender  $\text{HNO}_3$ . Stark hygroskopisches Salz, tiefer gelb gefärbt als das vorhergehende. — 3. *Basisches Lactat der Hexalactotriferritbase*,



B. wie das Salz 1. Sehr hygroskopisches, orangegelbes Salz, l. in W. und A., unl. in Ä.; W. hydrolysiert unter Abscheidung eines Nd. von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . — *Chrombenzoat*,  $\text{Cr}(\text{OOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . B. aus Natriumbenzoat und Chromalaun in W. Amorphe M., unl. in W., zers. sich mit A. — *Ferrosalicylat*,  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COO} \end{smallmatrix} \right\rangle)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ . Amorphes, rotvioletttes Salz. — *Chromosalicylat*,  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COO} \end{smallmatrix} \right\rangle)_2$ . B. durch Fällen einer mäßig verd. Lsg. von Na- oder K-Salicylat mit Chromalaun in der Kälte. Identisch mit dem aus Salicylsäure und  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  erhaltenen Salz. Graugrüne M., zers. sich beim Waschen mit W. oder konz. A. — Demnach scheint von den untersuchten Substanzen nur das Hydroxyl der aliphatischen Säuren salzbildende Eigenschaften zu besitzen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 157—62. 24/8. [7/8.\*] Asti. Chem. Lab. des Techn. Inst.) CZENSNY.

A. Arbusow und A. Iwanow, *Über den Isobutylester der phosphorigen Säure*. (I. Mitteilung.) Vf. hatten bei früheren Verss. zur Darst. des Isobutylesters der phosphorigen S. neben dem neutralen Ester noch ein konstant sd. Gemisch desselben mit dem sauren Ester erhalten. Die Ursachen dieser Erscheinung, gleiche Siedepunkte, sollten nun aufgeklärt werden. — *Verb.*  $P(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3 \cdot P(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{OH}$ , aus Natriumisobutylat und  $\text{PCl}_3$  in äth. Lsg. unter Kühlung;  $\text{Kp}_{15}$  116—117°,  $\text{D.}^\circ$  0,9257. — *Verb.*  $P(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{OH}$ , aus Isobutylalkohol und  $\text{PCl}_3$  in der Kälte;  $\text{Kp}_{14}$  117,5°,  $\text{Kp.}$  235—236°,  $\text{D.}^\circ$  0,9943,  $\text{D.}^{20}$  0,9759; farblose, angenehm riechende Fl. —  $P(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{OAg}$ , amorphes Pulver oder Nadeln aus A. — Das Natriumsalz ist amorph, das Bariumsalz krystallinisch. — *Verb.*  $P(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3$ , aus dem konstant sd., oben beschriebenen Gemisch durch Entfernung des sauren Esters mittels Natrium über Salzbildung;  $\text{Kp}_{4,5}$  100,5°,  $\text{Kp.}$  234—235°,  $\text{D.}^\circ$  0,9184,  $\text{D.}^{20}$  0,9036; farblose, leichtbewegliche Fl. — *Verb.*  $P(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{CuJ}$ , aus dem Ester mit CuJ bei 150°, Krystalle aus Ä. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 681—90. 20/7. Kasan. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

A. Arbusow und A. Iwanow, *Über die Isomerisation von  $P(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3$  in  $PO(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{C}_4\text{H}_9$* . (2. Mitteilung.) *Isobutylester der Monoisobutylphosphorsäure*,  $PO(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{C}_4\text{H}_9$ , aus dem Isobutylester der phosphorigen S. durch Erwärmen mit Isobutyljodid auf 150—160° 5 Stdn. lang;  $\text{Kp}_{10}$  133,5—134°,  $\text{D.}^\circ$  0,9631,  $\text{D.}^{20}$  0,9459; farblose, bewegliche Fl. — Durch Verseifen des Esters mit rauchender Salzsäure bei 150—160° im Rohr entsteht die *Isobutylphosphorsäure*,  $2PO(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , F. 124°, Blättchen aus Ä.-Lsg. —  $PO(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})(\text{OAg})_2$ . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 690—94. 20/7. Kasan. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.



**Alexander Killen Macbeth**, *Über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Tetranitromethan.* (Eine Warnung.) Bei der Ausführung dieser Rk. (mit 30 g Tetranitromethan) ereignete sich eine äußerst heftige Explosion, deren verheerende Wrkg. Vf. im Original schildert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2537—38. 27/9. [19/6.]) JOST.

**Wilhelm Schepss**, *Elektrolytische Reduktion von Aldehyden.* TAFEL u. SCHEPSS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2148; C. 1911. II. 607; vgl. auch Ztschr. f. Elektrochem. 17. 973; C. 1912. I. 213) haben an dem Anisaldehyd gezeigt, daß sich durch elektrolytische Reduktion an Cadmiumkathoden die CHO-Gruppe glatt in  $\text{CH}_2$  überführen läßt. Das Verf. wird auf Propionaldehyd, Önanthol, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Protocatechualdehyd, Vanillin, Piperonal u. p-Dimethylaminobenzaldehyd übertragen. Bei allen diesen Verbindungen, mit Ausnahme des Salicylaldehyds und des Dimethylaminobenzaldehyds, hat sich die vollständige Reduktion der Aldehydgruppe nachweisen lassen, die aber bei den einzelnen Aldehyden in verschiedenem Maße eintritt. So ist das Benzaldehyd nur schwer reduzierbar. — Bei der Reduktion von aromatischen Aldehyden an Bleikathoden werden unl., rotgefärbte Bleiverbb. nicht beobachtet. Ebenso wenig gibt der Propionaldehyd solche Bleiverbb. Auch die B. von Quecksilberalkylen ließ sich bei der Reduktion des Propionaldehyds an Quecksilberkathoden nicht nachweisen. — Die elektrolytische Apparatur ist die gleiche wie früher.

Zur Reduktion des *Propionaldehyds* an Cadmiumkathoden werden 2 g Aldehyd verwendet, die mit 6 ccm 30%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und mit A. zu 16 ccm gelöst werden. Stromstärke 2,5 Amp., Temp. 17—18°. — Der Nutzeffekt u. die *Propanbildung* sind gering, während *Aceton* unter gleichen Bedingungen weit bessere Ausbeuten an Propan liefert. Noch geringer erweisen sich Nutzeffekt u. Propanbildung bei der Reduktion des Aldehyds an Quecksilberkathoden. Dagegen ergibt ein Versuch an Blei den auffallend hohen Propangehalt des Kathodengases von 35%. — Die Reduktion des *Önanthols* wird in alkoh.-schwefelsaurer Lsg. bei verschiedenen Strom- und Temperaturbedingungen durchgeführt. Die Überführung in Heptan ist eine unvollständige u. wächst mit steigender Temp. u. Stromdichte. — *Heptan*,  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ . Kp.<sub>754</sub> 97,7—98,9° (vgl. TAFEL, JÜRGENS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2555; C. 1909. II. 510).

Bei der Reduktion des *Benzaldehyds* in alkoh.-schwefelsaurer Lsg. wird *Toluol* nur in geringer Menge gebildet. Daneben treten Benzylalkohol, Hydrobenzoin u. Stilben auf (vgl. KAUFFMANN, Ztschr. f. Elektrochem. 4. 461; C. 98. I. 1232). *Benzol*, das nach LAW (Journ. Chem. Soc. London 91. 755; C. 1907. II. 325; vgl. auch TAFEL, SCHEPSS, l. c.) bei der elektrolytischen Reduktion des Aldehyds entsteht, konnte unter den Reaktionsprodd. nicht nachgewiesen werden. — *p-Oxybenzaldehyd* gibt bei der Reduktion an Cadmiumkathoden *p-Kresol*. Auch hier bewirken Steigerung der Temp. u. der Stromdichte eine Erhöhung der Ausbeute. — Salicylaldehyd u. m-Oxybenzaldehyd ergeben an Cd-Kathoden einen Wasserstoffverbrauch von 2 Atomen. — *Protocatechualdehyd* liefert in alkoh.-schwefelsaurer Lsg. an Cd-Kathoden (Temp. 50°, Stromdichte 50 Amp., Stromkonzentration 390 Amp.) 35% der theoretischen Ausbeute an rohem *Homobrenzcatechin*. — *Vanillin* gibt in alkoh.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an Cd-Kathoden bis zu 28% *Kresol* (Kp.<sub>17</sub> 108,8—109,8°, Kp.<sub>749</sub> 222,2 bis 223°). — *Pikrat des Kresols*. Krystalle aus wss. A., F. 111—111,5°. Nach v. GOEDICKE schmilzt das Pikrat bei 96°; wahrscheinlich ist das von diesem Autor benutzte Kresol nicht einheitlich gewesen. — Bei der Reduktion des *Piperonals* in alkoh.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an Cd-Kathoden wird neben *Hydropiperoin* [F. 203,5—204° (korr.)] der *Homobrenzcatechinmethyläther*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ , erhalten. Aromatisch riechendes Öl, Kp.<sub>11</sub> 81—83°; Kp.<sub>741,5</sub> 197—198° (korr.);  $D_{16}^{15}$  1,1353;  $n_D^{10}$  = 1,53165; färbt sich



bei längerem Stehen am Sonnenlicht schwach gelb. — Bei der Reduktion des *p*-Dimethylaminobenzaldehyds in alkoh.  $H_2SO_4$  an Cd-Kathoden (Temp. 55°; Stromdichte 45 Amp.; Stromkonzentration 415 Amp.) entsteht als Hauptprod. der *p*-Dimethylaminobenzyläthyläther,  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . Fast farblose Fl.,  $Kp. 177,47$  269—271°. — Jodmethylat,  $C_{12}H_{20}OJ$ . Krystalle aus A., F. 141,5—143°; sl. in W. — Führt man die Reduktion des Dimethylaminobenzaldehyds in 50%ig.  $H_2SO_4$  ohne Zugabe von A. aus, so erhält man als Hauptprodukt den *p*-Dimethylaminobenzylalkohol, der sich indes, wie es scheint, nicht in ganz reinem Zustand isolieren ließ. — Dimethyltoluidin entsteht weder bei der Reduktion in alkoh. Lsg., noch bei der in alkoholfreier Lsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2564—74. 27/9. [15/7.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

**K. Brand**, *Über die Zersetzung von Trichloressigsäure durch Mercurioxyd*. Fügt man zu einer wss. Lsg. von Trichloressigsäure gelbes oder rotes Quecksilberoxyd, so löst sich dieses unter B. von Mercuritrichloracetat auf. Erhitzt man aber diese Lsg., so tritt heftige Gasentw. und Abscheidung von Quecksilberchlorür auf. Vf. zeigt durch eingehende Verss., daß bei 60° zunächst Zerfall zu Kohlendioxyd, Mercurichlorid und Kohlenstoffdichlorid eintritt. Letzteres geht unter dem Einfluß von W. in Kohlenoxydhydrat über, das sich bei 60° fast vollständig in Ameisensäure umlagert, während es bei 100° neben Ameisensäure auch Kohlenoxyd liefert. Die entstandene Ameisensäure wird zu  $CO_2$  oxydiert, wobei aus einem Teil der vorhandenen Mercuriverbb. und der gebildeten Salzsäure Mercurchlorid entsteht. Außerdem zerfällt bei 100° eine gewisse Menge von freier Trichloressigsäure, die durch Hydrolyse oder durch das Auftreten von freier Salzsäure gebildet wird, in Chlf. und  $CO_2$ . (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 342—57. 14/8. Gießen. Physik.-chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

**B. Kremann und H. Klein**, *Zur Synthese der natürlichen Fette vom Standpunkt der Phasenlehre*. (II. Mitteilung.) *Das ternäre System Tripalmitin-Stearinsäure-Palmitinsäure*. (Vgl. KREMANN und SCHOUZ, Monatshefte f. Chemie 33. 1063; C. 1913. I. 16.) Im binären System Stearinsäure-Tripalmitin geben Stearinsäure (F. 67,5°) und Tripalmitin (F. 61,9°) nur ein Eutekticum bei 57,1° und etwa 65% Tripalmitin, ebenso im binären System Palmitinsäure-Tripalmitin Palmitinsäure (F. 61°) und Tripalmitin bei 54° und ca. 50% Tripalmitin. Binäres System Stearinsäure-Palmitinsäure s. CARLINFANTI und LEVI-MALVANO (Gazz. chim. ital. 39. 313; C. 1910. I. 421). Im ternären System hat man eine ternäre eutektische Linie (mit einem Minimum bei 49,5°, einem Temperaturwendepunkt bei 52° und einem Konzentrationswendepunkt bei 54°), in welcher Tripalmitin mit ternären Mischkrystallen eutektisch krystallisiert. (Monatshefte f. Chemie 34. 1291—1311. 20/8. [8/5.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

**Hans Meyer, L. Brod und W. Soyka**, *Über die Lignocerinsäure*. Von den in der Literatur beschriebenen Fettsäuren der Formel  $C_{24}H_{48}O_2$  — Carnaubasäure, Lignocerinsäure, Pisangcerylsäure, Gingkosäure, Cerosinsäure und Paraffinsäure — sind nur die beiden erstgenannten genau untersucht; die Pisangcerylsäure ist wahrscheinlich mit Carnaubasäure identisch, die übrigen SS. sind nicht scharf genug charakterisiert. Die Vf. haben nachgewiesen, daß die Lignocerinsäure nicht die normale Tetracosansäure ist; dies ergab sich sowohl aus der Synthese der normalen S. mit 24 Kohlenstoffatomen, als auch daraus, daß die beim Abbau der Lignocerinsäure entstehende S. mit 22 Kohlenstoffatomen sich als von Behensäure verschieden erwies.

Lignocerinsäure aus Braunkohlenteerparaffin, durch wiederholte Überführung



in das Lithiumsalz und Auskochen desselben mit PAe. gereinigt, ist identisch mit der S. aus Arachisöl; Blättchen (aus A. u. Eg.), F. 80—80,5°. — *Äthylester*, mittels Thionylchlorid dargestellt, F. 56° (aus PAe. vom Kp. 60—70°, wobei die schwerer l. Verunreinigungen zuerst krystallisieren); fast unl. in Essigsäureanhydrid. — *α-Bromlignocerinsäure*,  $C_{22}H_{45} \cdot CHBr(CO_2H)$ , aus 3 Mol. Lignocerinsäure mit etwas mehr als 11 Mol. trockenem Br und 1 At. rotem P auf dem Wasserbad (6 Stdn.); weiße, glänzende Rhomboederchen (aus Eg., über Li- u. Mg-Salz gereinigt), F. 68,5°; auch im Sonnenlicht resistent gegen weitere Einw. von Br. Das Br sitzt sehr fest, so daß es erst bei wiederholtem, je 5-stdg. Kochen mit 2 Mol. Na-Äthylat u. absol. A. vollständig durch Äthoxyl ersetzt wird. — *α-Äthoxylignocerinsäure*,  $C_{22}H_{45} \cdot CH(OC_2H_5)(CO_2H)$ , weiße Nadelchen (aus Eg.), F. 61—62°, ll. in organischen Mitteln. — *α-Bromlignocerinsäuremethylester*,  $C_{22}H_{45} \cdot CHBr(CO_2CH_3)$ , mittels Thionylchlorid dargestellt; weiße Kryställchen (aus  $CH_3OH$ ), F. 46—47°. — *α-Jodlignocerinsäure*,  $C_{22}H_{45} \cdot CHJ(CO_2H)$ , aus Bromlignocerinsäure in A. mit wss.-alkoh. KJ bei 5-stdg. Kochen; kleine, farblose Prismen (aus Eg. und PAe.), F. 74°.

*α-Oxylignocerinsäure*,  $C_{24}H_{48}O_3$ , entstand als Hauptprod. bei allen Verss. zur Abspaltung von HJ aus Jodlignocerinsäure, z. B. bei 6-stdg. Kochen mit der gleichen Menge KOH in A.; weiße Kryställchen (aus hochsd. PAe. nach Extraktion mit tiefsd. PAe.), F. 92°. Der tiefsd. PAe. enthält die ungesättigte Säure  $C_{24}H_{46}O_2 = C_{21}H_{43} \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ ; farblose Krystallmasse, F. 59°. — Die Überführung der ungesättigten Säure in die dihydroxylierte Säure u. deren weitere Oxydation wird am besten in einer Operation ausgeführt; man löst in etwas überschüssiger KOH, rührt nach dem Erkalten langsam die doppelte Menge 2%ig. Permanganatlsg. ein, erwärmt nach 1-stdg. Stehen in der Kälte 2 Stdn. auf 80° u. reinigt durch wiederholte Überführung in Lithiumsalz, Chlorid und Methylester. Oxydation mit  $HNO_3$  führt nicht zum Ziel; dagegen gelingt es, die Doppelbindung der in Chlf. gelösten ungesättigten S. mittels Ozon zu lösen. Es entsteht eine Substanz von Aldehydcharakter, F. 54—55°, die bei der Weiteroxydation die entsprechende S. liefert. Das Abbauprod., *Isobehensäure*,  $C_{22}H_{44}O_2$ , bildet perlmutterglänzende Blättchen (aus Eg. oder PAe.), F. 75°. Das Lithiumsalz ist wl. in A., nicht unbeträchtlich l. in sd. PAe., F. 210° unter Zers. — *Isobehensäuremethylester*,  $C_{21}H_{43} \cdot CO_2CH_3$ , weiße Blättchen (aus  $CH_3OH$ ), F. 54°.

Zur Darst. von *Behensäure*,  $C_{22}H_{44}O_2$ , läßt man geschm. Erucaensäure langsam im Wasserstoffstrom über auf 200—210° erhitzten Nickelbimsstein fließen, so daß je 25 g S. 8—10 Stdn. mit dem Katalysator in Berührung bleiben, u. krystallisiert 2—3-mal aus A. um; F. 82—84°. Hat indes der Katalysator schon 4—5 Tage funktioniert, oder war die Erucaensäure nicht genügend rein, so gelingt es auch durch Fraktionierung des Lithiumsalzes etc. nicht, den F. auf die richtige Höhe zu bringen; anscheinend hält die Behensäure unter Umständen geringe, durch die Analyse kaum mehr nachzuweisende Verunreinigungen so hartnäckig fest, daß ihr F. dadurch andauernd erniedrigt bleibt. — Mit Thionylchlorid erhält man *Behensäurechlorid*,  $C_{21}H_{43}COCl$ ; farblose Blätter (aus PAe.), F. 73—75°, destilliert bei 738 mm fast unzers. bei 315—319°. — *Behensäuremethylester*,  $C_{21}H_{43}CO_2CH_3$ , aus dem Chlorid durch längeres Kochen mit  $CH_3OH$ ; Schuppen, F. 55°. — Verwendet man zur Darst. des Chlorids kein farbloses Thionylchlorid, so erhält man mit  $NH_3$  ein bräunliches, nicht zu reinigendes Amid. *Behensäureamid*, aus dem geschm. Chlorid mit k., konz.  $NH_3$  (2 Tage); farblose, mkr. Krystalle (aus A. und Aceton), F. 111°, im Vakuum nicht unzers. destillierbar.

Durch Kochen von Behensäureamid mit Amylalkohol u. Na erhält man *Dokosylalkohol*; die Ausbeute wird beträchtlich besser, wenn man, entgegen den Angaben von SCHEUBLE und LOEBL (Monatshefte f. Chemie 25. 346; C. 1904. I. 1399) das 10-fache der theoretisch erforderlichen Menge Na verwendet. Der Alkohol bildet



Krystalle (aus A.), F. 71°. — *Dokosyljodid*,  $C_{32}H_{65}J$ , aus Dokosylalkohol mit 8 Tln. HJ (D. 1.7) und etwas rotem P in sd. Eg. (6 Stdn.); farblose Schuppen (aus PAe.), F. 46°. — Vor der Synthese der n-Tetracosansäure wurde zur Ermittlung der günstigsten Arbeitsbedingungen die Arachinsäuresynthese aus Octodecyljodid und Malonsäureester studiert. — *Octodecyljodid* hat rein F. 34°. — Die Abspaltung des einen Mol.  $CO_2$  aus den hochmolekularen Malonsäuren verläuft nicht glatt; die in dieser Rk. entstehenden Monocarbonsäuren werden infolge der erforderlichen hohen Temp. zum Teil weiter verändert und liefern Substanzen vom Ketoncharakter. — *Arachinsäure*, aus Octodecylmalonsäure bei 150—180°, bildet nach Reinigung über das Lithiumsalz perlmutterglänzende Schuppen, F. 76°. — *Dokosylmalonsäureester*,  $C_{32}H_{65} \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ , aus Dokosyljodid und Malonsäureester mit Natriumäthylat in sd., absol. A. (3 Stdn.). Die freie, nicht zu reinigende *Dokosylmalonsäure* schm. nicht auf dem Wasserbad; durch Erhitzen auf 160—180° entsteht die über das Lithiumsalz (das mit sd. PAe. vom Kp. 60—80° extrahiert wird) zu reinigende *Tetracosansäure*,  $C_{24}H_{47} \cdot CO_2H$ ; perlmutterglänzende Blättchen (aus Eg.), F. 85,5 bis 86°. — Das durch Extraktion des Lithiumsalzes mit PAe. erhaltene Nebenprod. besteht wahrscheinlich zur Hauptsache aus dem Keton  $C_{47}H_{94}O$ . Lithiumsalz, F. 210—218° unter Braunfärbung, merklich l. in sd. Lg. — *Tetracosansäuremethyl-ester*,  $C_{24}H_{47} \cdot CO_2CH_3$ , weiße Schüppchen, F. 59,5—60°. —  $\alpha$ -*Bromtetracosansäure*, weißes, krystallinisches Pulver (aus PAe.), F. 73,5°. —  $\alpha$ -*Bromtetracosansäuremethyl-ester*, mittels Thionylchlorid dargestellt, Blättchen (aus  $CH_3OH$ ), F. 57°. — Im Original sind schließlich die Mischungsschmelzpunktsdiagramme der obigen isomeren SS. und Ester, sowie die der Gemische von Lignocerin- u. Arachinsäure,  $\alpha$ -Bromtetracosan- und  $\alpha$ -Bromlignocerin-säure, Lignocerin- u. Stearinsäure und Lignocerin- u. Palmitinsäure aufgezeichnet. (Monatshefte f. Chemie 34. 1113—42. 14/8. [24/4.\*] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.)

HÖHN.

**Hans Meyer und Leo Brod, Zur Kenntnis der Montansäure.** Die in den vegetabilischen u. tierischen Fetten vorkommenden gesättigten SS. bilden 2 homologe Reihen, deren Kohlenstoffzahl durch die Formeln:  $C_{4n}$  und  $C_{4n+2}$  ausgedrückt werden kann, und zwar scheint die erstere, nach ihrem wichtigsten Vertreter als Palmitinsäurereihe zu bezeichnende (Butter-, Capryl-, Laurin-, Palmitin-, Arachin-, Lignocerin-, bzw. Carnauba- und Paraffinsäure), hauptsächlich dem Pflanzenreich, die zweite, die Stearinsäurereihe (Capron-, Caprin-, Myristin-, Stearin-, Behen-, Cerotin- und Melissinsäure), in erster Linie dem Tierreich anzugehören. Das letzte Glied der Palmitinsäurereihe bildet die *Montansäure*,  $C_{28}H_{56}O_2$ , deren Charakterisierung der Zweck der vorliegenden Arbeit war. — Ausgangsprod. für die Darst. ist das aus dem Bitumen, dem Extrakt der Braunkohle mit Pyridin, Benzin etc., mittels hochgespannten Dampfes gewonnene Montanwachs, eine weißliche, harte, bei 70° oder höher schm., krystallinische M., deren Hauptbestandteil die Montansäure ist. Je 1 kg Montanwachs wurde durch 10-stdg. Erhitzen mit 560 g KOH, 7 l A. u. 3 kg Xylol unter Rückfluß verseift; die Reinigung der S. erfolgte durch Extraktion des Kaliumsalzes mit sd. Bzl., öfteres Umkrystallisieren der freien S. aus  $CCl_4$ , Bzl. u. Eg., fraktioniertes Fällen des immer durch Extraktion mit PAe. gereinigten Lithiumsalzes, Darst. des Chlorids aus dem Lithiumsalz mit Thionylchlorid, des Methyl-esters, des Magnesium- und Lithiumsalzes aus dem Verseifungsprod. und wiederholte Überführung in Lithiumsalz u. Ester. Liegen nicht allzu große Mengen von Rohmontansäure (scheinbares Mol.-Gew. ca. 450) vor, so reinigt man besser durch 1-stdg. Verrühren mit konz.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbad, Kochen des dann mit W. ausfallenden Prod. mit konz. KOH und 2%ig.  $KMnO_4$ , schließliches Umschmelzen u. Umkrystallisieren aus Eg.; größere Mengen S. müssen dann zur völligen Entfernung der neutralen Verunreinigungen nochmals über das



Chlorid verestert werden. Die Verseifung des Esters erfolgt am besten mit S., da die Entfernung der letzten Spuren Alkalisalz sehr mühsam ist; man läßt zu der sd. Lsg. in Eg. konz. HCl fließen, bis Trübung eintritt.

Reine *Montansäure* bildet seidenglänzende Schuppen (aus Eg.), F. 86°, Mol.-Gew. gef. 425,4, ber. 424,4; bei 100° beständig, zers. sich allmählich bei höherem Erhitzen unter Bräunung und Kohlensäureabspaltung. 18-stdg. Erhitzen auf 300° ergab ein amorphes, braunes Prod. von der Zus. eines Montansäureketons, F. 70 bis 80°. Diese Rk. ist die Hauptursache, weshalb die Extraktion der Montansäuresalze mit hochsd. Lösungsmitteln nicht zu einer völligen Reinigung führt, da immer neue Mengen der Zersetzungsprodd. entstehen. — Das Kalium-, Magnesium- und Lithiumsalz sind nicht völlig unl. in hochsd. PAe., Bzl. oder Xylol. — *Montansäuremethylester*,  $C_{28}H_{58}O_2$ , aus der S. mittels Thionylchlorid u.  $CH_3OH$ ; seidenglänzende, farblose Schuppen (aus  $CH_3OH$  u. PAe.), F. 68,5°, wl. in h.  $CH_3OH$ , ll. in hochsd. PAe. — *Montansäurechlorid*,  $C_{28}H_{56}OCl$ , mit Thionylchlorid dargestellt; weiß, blättrige Krystalle (aus hochsd. PAe.), F. 67,5—68,5°, wl. in Ä. und tiefsd. PAe., ll. in hochsd. PAe. und Bzl. — *Amid*,  $C_{28}H_{57}ON$ , aus dem geschm. Chlorid mit k. konz.  $NH_3$ ; weißes, krystallinisches Pulver (aus A.), F. 112°, wl. in Aceton u. hochsd. PAe., etwas leichter in A.

Daß die Montansäure nicht die normale Fettsäure mit 28 Kohlenstoffatomen ist, geht sowohl aus ihrem F. als auch aus dem Verhalten ihres Monobromderivates hervor, das für eine  $\alpha$ -Bromfettsäure normaler Struktur eine unwahrscheinlich große Beweglichkeit des Halogens zeigt. — *Brommontansäure*,  $C_{28}H_{56}O_2Br$ , aus Montansäure mit überschüssigem Br und rotem P auf dem Wasserbad (6 Stdn.); weiße Schuppen (aus Eg. u. PAe.), F. 77°, ll. in h. A. u. hochsd. PAe., schwerer in Eg. — *Äthoxymontansäure*,  $C_{30}H_{60}O_3$ , aus Brommontansäure mit 2 Mol. Natriumäthylat in sd. absol. A. (5 Stdn.); weiße Schüppchen (aus Eg.), F. 71—72°, ll. in sd. A., PAe. und Eg. — Während also die Brommontansäure beim Erwärmen mit alkoh. Lauge das Halogen leicht u. quantitativ gegen Äthoxyl austauscht, gelingt es bei Anwendung einer nur 25% A. enthaltenden Lauge auch durch vielstdg. Kochen nicht, die entsprechende Oxyssäure zu erhalten, sondern die Brommontansäure bleibt dann im wesentlichen unverändert. Durch sd. mineral säurehaltigen A. wird Brommontansäure ohne Austausch des Br verestert. — *Brommontansäureäthylester*,  $C_{30}H_{60}O_2Br$ , aus dem bei der Darst. der Brommontansäure entstehenden rohen Brommontansäurebromid (nach dem Verjagen des überschüssigen Br durch einen trockenen  $CO_2$ -Luftstrom) mit A.; farblose Blättchen (aus A.), F. 62—63°, sill. in k. PAe. — Reduktion der Brommontansäure mit Zn und etwas konz. HCl in sd. Eg. (20 Stdn.) ergibt reine Montansäure. — Versuche, die Montansäure zu bekannten Spaltungsprodd. abzubauen, hatten noch keinen Erfolg. (Monatshefte f. Chemie 34. 1143—57. 14/8. [24/4.\*] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) HÖHN.

**Hans Meyer und Walther Soyka, Über das Candelillawachs.** Der Bestandteil des Candelillawachses, der die LIEBERMANN-STORCHESCHE Rk. der Phytosterine und Harze (mit Essigsäureanhydrid und Chlf. auf Zusatz von konz.  $H_2SO_4$  violettrote Färbung und dunkelgrüne Fluorescenz) verursacht, läßt sich durch 4-maliges Auskochen von je 100 g des fein gepulverten Prod. mit je 3 l 96%ig. A. in Lsg. bringen. Der gelbe, harzige Abdampfrückstand des alkoh. Extraktes liefert weder bei der Oxydation mit  $KMnO_4$ , noch mit  $HNO_3$  krystallisierte Spaltungsprodd. und ist nicht acetylier- oder benzoylierbar; durch Zinkstaubdest. entsteht daraus ein Öl, das nach Dest. mit Wasserdampf ohne sichtbare Zers. fast vollständig zwischen 235 und 245° dest. und die Eigenschaften eines Sesquiterpens zeigt. Das Harz, welches sich im Candelillawachs findet, dürfte wohl nur durch die Bereitungsweise des letzteren hineinkommen, nicht aber ein integrierender Bestandteil desselben



sein. Es macht ca.  $\frac{1}{8}$  des Handelsprod. aus und bedingt dessen JZ. und SZ. — Das vom Harz befreite Wachs gibt an Ä. im Soxhlet ca.  $\frac{3}{4}$  vom Gewicht des Rohwachses ab; aus der Lsg. erhält man durch Kochen mit Thionylchlorid zu reinigendes normales Dotriacontan,  $C_{32}H_{66}$ , farblose Krystalle (aus Chlf., Essigester oder Ä.), F.  $71^\circ$ , Kp.<sub>15</sub>  $310^\circ$ . Zur Synthese des KW-stoffs erhitzt man Cetyljodid mit Na zunächst in Ä., dann nach Wegkochen des Ä., bis die Hauptmenge des Na verbraucht ist. — *Hentriacontan*,  $C_{31}H_{64}$ , ist in den letzten Jahren auffallend oft in Pflanzenextrakten etc. gefunden worden, namentlich von POWER und TUTIN; die Vff. zeigen, daß seine Identifizierung in allen publizierten Fällen ungenügend war, so daß also für das Vorkommen von *Hentriacontan* in Naturprodd. bisher kein Beweis erbracht worden ist. Es ist viel wahrscheinlicher, daß das vermeintliche *Hentriacontan* entweder *Dotriacontan* oder das auch schon in Pflanzen signalisierte *Triacontan* oder aber ein Gemisch dieser beiden KW-stoffe mit gerader Kohlenstoffzahl ist.

Der Rückstand von der Extraktion des Candelillawachses mit Ä. bildet nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Bzl., Essigester u. Eg. eine farblose, krystallinische M. der Zus.  $C_{30}H_{58}O_2$ , F.  $88^\circ$ ; offenbar identisch mit dem Prod., das FRAPS und RATHER (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 454; C. 1911. I. 764) als KW-stoff vom F.  $85^\circ$  beschrieben haben. Reagiert neutral, ist nicht benzoylierbar, ist in alkoh. Lsg. beständig gegen  $KMnO_4$ , gibt weder mit Essigsäureanhydrid und Katalysatoren, noch mit Phthalsäureanhydrid ein Derivat. Nach mehrstdg. Kochen mit alkoh. KOH unter Rückfluß krystallisiert beim Erkalten ein hochschmelzendes Kaliumsalz in Blättchen, l. in W.; beim Ansäuern erhält man den ursprünglichen neutralen Körper zurück. Die Substanz ist demnach ein Oxylacton, und zwar ist sie, wenn nicht identisch, so doch jedenfalls isomer mit dem von DARMSTAEDTER u. LIFSCHÜTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1474; C. 96. II. 219) aus dem Wollfett isolierten *Lanocerin säurelacton*. Eine wenn auch nur partielle Methylierung der Verb. gelingt durch mehrstdg. Kochen mit  $CH_3OH$  und konz.  $H_2SO_4$ . Das Methylierungsprod. bildet Krystalle (aus  $CH_3OH$ ), F.  $70-72^\circ$ , wl. in  $CH_3OH$ ; gibt durch Verseifen mit methylalkoh. Lauge und Zers. mit HCl das ursprüngliche Lacton, F.  $88,5^\circ$ . Durch Verseifung erhält man daraus das Lithiumsalz, das nach Entfernung neutraler Substanzen mit PAe. ein Gemisch von Lacton und S. gibt. — Dasselbe Lacton wird auch erhalten, wenn man das ursprüngliche Wachs oder das von Harz und KW-stoff teilweise durch Auskochen mit A. befreite Prod. nach der Methode von HELL mit Natronkalk behandelt. — Das Candelillawachs setzt sich demnach aus 18–20% Harz, 74–76% *Dotriacontan* u. 5–6% Oxylacton  $C_{30}H_{58}O_2$  (*Lanocerin säurelacton*?) zusammen. (Monatshefte f. Chemie 34. 1159–72. 14/8. [24/4.\*] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HÖHN.

Spencer Umfreville Pickering, *Notiz über Cuprimalat und -citrat*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 101. 1625; C. 1912. II. 2060.) Beim Eindampfen kleiner Mengen einer Lsg. von  $CuCO_3$  in Äpfelsäure unter vermindertem Druck erhält man all., dem Cuprimalat isomeres kupferäpfelsaures Kupfer in blauen Schuppen, das die Gruppe  $O : C(-)Cu^{IV}OC(-)O_2$  enthält. Aus dieser Lsg. scheidet sich langsam das basische Salz  $(C_4H_4O_2Cu)_4 \cdot CuO$  ab; fügt man aber noch 0,25–0,5 Mol. Äpfelsäure auf jedes Cu hinzu, so entsteht normales Cuprimalat, harte, rhombische Krystalle, unl. in W. — Aus einer Lsg. von  $CuCO_3$  in Citronensäure fällt A. eine Emulsion, die nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  die Zus. des normalen Citrats,  $(C_6H_5O_7)_2Cu_2 \cdot 2H_2O$ , hat u. sl. in W. ist; ihre wss. Lsg. scheidet grüne Krystalle der Zus.  $(C_6H_5O_7)_2Cu_3 \cdot CuO \cdot 5H_2O$ , event. wasserfrei, ab, die auch in Ggw. von viel freier S., allerdings in geringerer Menge, entstehen, so daß das normale Salz so nicht erhalten werden kann. — Eine Lsg. von 1,5 g getrockneter Emulsion in



10 ccm W. scheidet bald weiche, hellblaue Nadeln ab, die sich in  $\frac{1}{2}$  Stunde in kleine Tafeln umwandeln, wobei die Löslichkeit von 0,45 g auf 0,006 g Cu in 100 ccm W. zurückgeht; beide Salze haben die Zus.  $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{Cu}_3 \cdot \text{CuO}$  mit vielleicht  $1\text{H}_2\text{O}$ . Die Nadeln werden beim Aufbewahren grün u. unl.; aus ihrer schnell bereiteten wss. Lsg. krystallisieren die Tafeln oder das basische Salz; einmal wurde eine blaue, amorphe Substanz der Zus.  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{Cu}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Die getrocknete Emulsion wird beim Aufbewahren zum Teil unl.; das unl. Prod. könnte das normale Cupricitrat sein. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1354—57. Juli. Harpenden.)

FRANZ.

Spencer Umfreville Pickering, *Organische Ferrisalze*. Die Annahme des vierwertigen Kupfers, durch welche zahlreiche Kupferverb. (vgl. das vorstehende Ref.) erklärt werden konnten, findet eine wichtige Stütze in der Ähnlichkeit dieser Cu-Verb. mit denen des vierwertigen Eisens. Die sogenannten Ferrisalze organischer SS., ausgenommen das Oxalat, bilden tiefgefärbte Lsgg., aus denen A. zu Schuppen eintrocknende Emulsionen fällt; sie enthalten das Fe völlig im elektro-negativen Teil der Molekel und geben die gewöhnlichen Fe-Rkk. nicht. Ihre Zus. läßt sich bei  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  durch  $\cdot\text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}[(\text{CO}_2)_2 : ] \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{Fe}[(\text{CO}_2)_2 : ] \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot$ , bei  $\text{Fe}^{\text{VI}}$  durch  $\cdot\text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{FeO}[(\text{CO}_2)_2 : ] \cdot \text{FeO}[(\text{CO}_2)_2 : ] \cdot \text{C}(\text{OH})_2$  ausdrücken. Die aus den wss. Lsgg. des *Tartrats* u. *Malats* durch A. gefällten Emulsionen haben die Zusammensetzung:  $\text{R}^{\text{II}}_3\text{Fe}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; sie sind anfangs sl. in W., verwandeln sich aber beim Trocknen in unl. basische Salze; ähnlich verhält sich das Citrat  $\text{R}^{\text{II}}_3\text{Fe}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6(?)\text{H}_2\text{O}$ . Von wss. Lsgg. der Wein-, Äpfel- u. Citronensäure werden äquivalente Mengen  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  unter B. klarer Lsgg. aufgenommen; diese Lsgg. können noch weiter  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  auflösen, wengleich in viel geringerem Maße als anorganische Ferrisalze, bis sich die entstehenden labilen Verb. in unl. basisches Salz umwandeln. Alkali fällt diese Eisenslgg. nicht; es sind 4—6 Mol. KOH für jedes  $\text{Fe}_2$  aufzuwenden, ehe die Lsg. alkalisch wird. Die den Cu-Verb. entsprechenden Eisenverb. aus organischen Ferrosalzen u. Alkali konnten nicht erhalten werden. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1358—68. Juli. Harpenden.)

FRANZ.

Hartwig Franzen und Walter Ryser, *Über die Einwirkung von Cyaniden auf Aldehyde und Ketone*. Vorliegende Arbeit bildet eine Ergänzung zu den früher veröffentlichten Beobachtungen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3293; C. 1909. II. 1227 und Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 133; C. 1912. II. 706). Die Vf. haben gefunden, daß die *Ketonsäureester* und *Diketone* beim Schütteln mit wss. Lsgg. der Erdalkalicyanide Blausäure und die betreffenden Erdalkalisalze der Ketonsäureester und Diketone liefern.

*Acetessigsäure*. Erdalkalisalze:  $\text{CaC}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8$ . Gelbliche Fällung. Farblose Nadeln aus A. —  $\text{SrC}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8$ . Farblose Nadeln aus A. —  $\text{BaC}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8$ . Farbloses, krystallinisches Pulver. —  $\text{MgC}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8$ . Heller Nd. — *Acetylaceton*. Erdalkalisalze.  $\text{CaC}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Farblose Nadeln. —  $\text{SrC}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Farblose Kryställchen aus A., swl. in A. —  $\text{MgC}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Farblose Kryställchen aus verd. A.

Analog liefert *Mandelsäurenitril* u. analoge Verb. mit Calciumcyanid die Calciumsalze der betreffenden Oxynitrile. — *Mandelsäurenitril*. Ca-Salz.  $\text{CaC}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{Ca}[\text{O} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5]_2$ . Hellorangefelbes Pulver. Liefert mit Benzoylchlorid Benzoylmandelsäurenitril. — *o-Chlormandelsäurenitril*. Ca-Salz.  $\text{CaC}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2 = \text{Ca}[\text{O} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}]_2$ . Hellgelbes Pulver. — *p-Methylmandelsäurenitril*. Ca-Salz.  $\text{CaC}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{Ca}[\text{O} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3]_2$ . Orangegelbe, krystallinische M. Intensiv blau l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — *p-Methoxymandelsäurenitril*. Ca-Salz.  $\text{CaC}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{Ca}[\text{O} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3]_2$ . Lachsfarbiges Pulver.

*Formaldehyd* und *Acetaldehyd* liefern mit Calciumcyanidlsg. analog zusammen-



gesetzte Verb., die wahrscheinlich die Konstitution  $\text{Ca}[\text{O}\cdot\text{C}(\text{CN})(\text{CaOH})(\text{H}\text{ bzw. } \text{CH}_3)_2] + 2\text{H}_2\text{O}$  besitzen. — *Calciumcyanidverb. des Formaldehyds*,  $\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$ . Farbloser, krystallinischer Nd. Sehr zersetzlich. — *Calciumcyanidverb. des Acetaldehyds*,  $\text{Ca}_3\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$ . Farbloser, krystallinischer Nd. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 293—396. 14/8. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Martin Schenck, *Zur Kenntnis der Cholsäure*. III. Mitteilung. *Über die Formel der Ciliansäure*. Im Anschluß an frühere Arbeiten (Ztschr. f. physiol. Ch. 63. 308; 69. 383; C. 1910. I. 342; 1911. I. 476) ergab eine Unters. der *Ciliansäure* Resultate, die von den Vorstellungen von LASSAR-COHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 683; C. 99. I. 938) u. PREGL (Monatshefte f. Chemie 24. 57; C. 1903. I. 766) abweichen. Die aus reiner Cholsäure vom F. 197° erhaltene *Ciliansäure* wurde aus W., anfangs unter Zusatz von wenig HCl, umkrystallisiert; sie läßt sich auf diesem Wege von etwa beigemengter Cholansäure leicht trennen. Die derart erhaltene *Ciliansäure* ist ziemlich hygroskopisch u. enthält mindestens 1 Mol. Krystall- $\text{H}_2\text{O}$ , von dem sie durch Trocknen bei 120° oder bei gewöhnlicher Temp. im Vakuum befreit wird;  $[\alpha]_D = +90^\circ$  (0,5910 g gel. in 25 ccm gewöhnlichem A.). Der *Methylester* wurde durch Einw. gasförmiger HCl auf die methylalkoh. Lsg. der S. gewonnen; er ist nicht hygroskopisch. Durch Titration der S. mit  $\alpha$ -Naphtholphthalein wurden für die Carboxylgruppen höhere Zahlen gefunden, als die PREGLsche Formel verlangt; ebenso entsprechend höhere Werte bei der Methylgruppenbest. des neutralen Esters und bei der Carboxylgruppenbest. nach Verseifung des Esters. Die gefundenen Prozentzahlen (11,14%  $\text{CH}_3$  und 33,28%  $\text{COOH}$ ) entsprechen den Formeln  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$ , bezw.  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$  für die freie *Ciliansäure*, und  $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_{10}$ , bezw.  $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_{10}$  für den neutralen *Methylester der Ciliansäure*; somit ist die freie S. als vierbasische S., der neutrale Methylester als Tetramethylester zu bezeichnen. Die S. ist demnach kein Abbauprod. der Cholsäure, sondern lediglich ein Oxydationsprod. — Für die *Entstehung der Ciliansäure aus der Cholsäure* werden zum Schluß zwei mögliche Bildungsweisen erwogen, deren Einzelheiten im Original eingesehen werden müssen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 59—73. 16/8. [16/7.] Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Amedeo Colombano und Giuseppe Sanna, *Untersuchungen über die Spaltung der racemischen Aminosäuren mittels aktiver Säuren*. Vff. berichten über ihre Verss. mit *d-Camphersulfosäure* u. mit *d-Bromcamphersulfosäure* bei der optischen Spaltung von *Glykokoll*,  $\alpha$ -*Alanin*, *Leucin* und *Tyrosin*. Bei *Glykokoll* und  $\alpha$ -*Alanin* wurde relativ leichte Salzbildung beobachtet, bei den beiden letzten nicht. Aber auch im ersteren Falle sind die Verss. als gescheitert zu betrachten, da die mit *d-Camphersulfosäure* erhaltenen Salze des *Glykokolls* und des  $\alpha$ -*Alanins* zwar krystallisierten, aber bei der Spaltung die ursprüngliche Racemverb. wieder zurücklieferten. Die entsprechenden Salze der *d-Bromcamphersulfosäure* waren nicht krystallisiert zu erhalten. Ebenfalls ergebnislos verliefen die Verss. mit *Leucin* und *Tyrosin*.

*d-Camphersulfonat des rac. Glykokolls*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , mkr. Prismen aus W., stark hygroskopisch, F. 165—173°, l. in A., weniger l. in Ä.,  $[\alpha]_D = +14,69^\circ$  (10,664 g Substanz in 100 ccm W.). — *d-Camphersulfonat des rac.  $\alpha$ -Alanins*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2(\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , weiße Krystalle aus W., F. 105 bis 110°, stark hygroskopisch, l. in W. u. A., wl. in Essigester, Essigsäure, Aceton und Bzl., unl. in Ä. und Lg., l. in Alkalien und SS., in welchen es sich zers., reagiert stark sauer und zers. Alkalicarbonat und Kupfercarbonat,  $[\alpha]_D = +14,33^\circ$  (12,153 g Substanz in 100 ccm W.). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 234—37. 7/9. [18/S.\*] Cagliari. Pharm. Inst. der Univ.) CZENSNY.



Ernst Philipp, *Über den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak auf  $\beta$ -Aminocrotonsäureester und  $\beta$ -carbäthoxylierten Aminocrotonsäureester.* (Vgl. PHILIPPI, UHL, Monatshefte f. Chemie 34. 717; C. 1913. I. 2109.) Die durch Einw. von gesättigtem, alkoh.  $\text{NH}_3$  auf  $\beta$ -carbäthoxylierten Aminocrotonsäureester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ , bei ca.  $140^\circ$  entstehende Verb.  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$  hat nicht die ihr von MEISTER (LIEBIGS Ann. 244. 242) zugeschriebene Struktur  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CONH}_2) : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ , sondern ist  $\beta$ -Amino- $\beta$ -uraminobuttersäureester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot (\text{NH} \cdot \text{CONH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ ; das  $\text{NH}_3$  lagert sich also an die Doppelbindung an, wobei die Aminogruppe trotz Ggw. des Harnstoffrestes am gleichen Kohlenstoffatom in die  $\beta$ -Stellung zur Carbäthoxygruppe tritt. —  $\beta$ -Amino- $\beta$ -uraminobuttersäureester, F.  $131^\circ$ , ist in sehr feiner Verteilung langsam, aber nicht unbedeutlich l. in k. W. und krystallisiert beim Eindunsten wieder unverändert aus. Die Lsg. in wenig verd. k.  $\text{HCl}$  läßt mit konz.  $\text{PtCl}_4$  sofort Ammoniumchloroplatinat fallen, ein Beweis für die große Zersetzlichkeit der Verb. selbst durch verd. k. S. Mit sd.  $\text{KOH}$  (1 : 1) scheidet sich unter Ammoniakentw. Aminocrotonsäureäthylester,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ , F.  $34^\circ$ , aus; verd.  $\text{KOH}$  wirkt nicht ein. Die Konstitution des  $\beta$ -Amino- $\beta$ -uraminobuttersäureesters folgt aus seiner B. bei mehrstünd. Kochen von 4 g  $\beta$ -Aminocrotonsäureester mit 2,5 g Harnstoff in absol. alkoh. Lsg.; Ausbeute ca. 4 g. — Aminocrotonsäureester reagiert bei mehrtägigem Stehen mit überschüssiger, fl.  $\text{NH}_3$  im Rohr nicht; andererseits erhält man durch 20-stünd. Erhitzen desselben mit konz., alkoh.  $\text{NH}_3$  auf  $160$ – $170^\circ$  neben viel unverändertem Ausgangsmaterial den  $\beta$ -Amino- $\beta$ -uraminobuttersäureester. Dies ist nur durch die Annahme zu erklären, daß bei der hohen Temp. teilweise Zers. des Aminocrotonsäureesters und B. von Harnstoff aus den Spaltprodd. stattfindet, u. der Harnstoff sich dann an den Aminocrotonsäureester anlagert. (Monatshefte f. Chemie 34. 1187–93. 14/8. [8/5.\*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

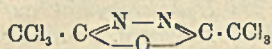
Charles Dorée, *Die Einwirkung von Ozon auf Cellulose.* Teil IV. *Celluloseperoxyd.* Mit Ozon behandelte Cellulose (Journ. Chem. Soc. London 101. 594; C. 1912. I. 1818) wurde nach sechsmaligem, je dreitägigem Auswaschen mit reiner Luft jodometrisch auf ihre Peroxydaktivität untersucht; Baumwolle enthielt 0,0056%, Viscose 0,0248%, mercerisierte Baumwolle eine mittlere Menge aktiven Sauerstoffs. Durch W. werden diese Peroxyde langsam unter B. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zers. Die Aktivität wird durch Hitze oder beim Liegen an der Luft zerstört. Auf die photographische Platte wirken die ozonisierten Stoffe proportional der chemischen Aktivität; diese Wrkg. ist auf naszierendes  $\text{H}_2\text{O}_2$  zurückzuführen, was für die Existenz eines *Celluloseperoxyds* und gegen die Annahme von mechanisch zurückgehaltenem  $\text{H}_2\text{O}_2$  spricht; letzteres wäre wohl auch in Ggw. von Ozon nicht beständig. Außerdem hat DITZ (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 343; C. 1908. II. 2000) mittels Persulfat ein ähnliches Peroxyd erhalten. Der Peroxydsauerstoff lagert sich wahrscheinlich an eine CO-Gruppe, vielleicht auch an tertiäres OH an. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1347–54. Juli. London, S. E. BOROUGH Polytechn. Inst. Chem. Abt.) FRANZ.

Hans Schmidt, *Über Emission und Absorption erhitzter Kohlensäure.* Die Unters. befaßt sich mit der Frage, ob es bei Gasen ein reines Temperaturspektrum gibt. Zu diesem Zwecke wird bei einer Reihe von gemessenen Temp. u. Wellenlängen das Absorptions- u. Emissionsvermögen einer Gasschicht von *Kohlendioxyd*, sowie eines schwarzen Körpers unter gleichen Bedingungen gemessen. Für den Fall der Temperaturstrahlung muß das Verhältnis  $E/A$  des Gases gleich dem Emissionsvermögen des schwarzen Körpers sein. Dies ist für das bekannte Bandenspektrum des  $\text{CO}_2$  tatsächlich der Fall. (Ann. der Physik [4] 42. 415–59. 23/9. [26/6.] Kiel. Physik Inst. d. Univ.) SACKUR.





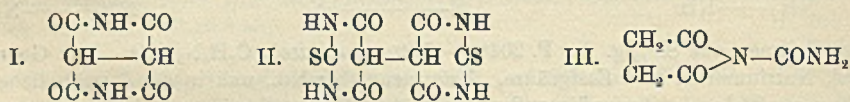




nur *Bistrichlormethylfurodiazol* von nebenst. Formel. Entsteht bequemer aus *Bistrichloracetylhydrazin* mit Thionylechlorid. Kp., 121°. Prismen aus Ä., F. 48°.

(Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 315—18. 14/8. [Juli.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)  
POSNER.

**Georg Roeder**, *Zur Kondensation von Harnstoffen mit Säureestern*. In der Absicht, Hydurilsäure zu synthetisieren, kondensierte der Vf. Harnstoff mit *Äthantetracarbonsäureester* unter dem Einfluß von Na-Äthylat. Die Rk. verläuft aber anders. Der Tetraester wirkt als Doppelbernsteinsäureester, nicht als Bismalonsäureester, es bilden sich (nach 9-stdg. Kochen auf dem Wasserbad) das *Diimid der Äthantetracarbonsäure* (I.) und cyansaures Natrium. Führt man dagegen die Kondensation mit *Thioharnstoff* statt mit Harnstoff aus, so erhält man die erwartete *Dithiohydurilsäure* (II.), welche man leicht zu Hydurilsäure entschwefeln kann. Die Rk. verläuft bei den einfachen 1,2-Dicarbonsäureestern im gleichen Sinne. Aus *Bernsteinsäureester*, *Harnstoff* und *Na-Äthylat* bilden sich *Succinimid* und Natriumcyanat, aus *Phthalsäureester* *Phthalimid*; mit dem Thioharnstoff wird hier aber ebenfalls *Phthalimid* gebildet. — Man kann annehmen, daß zunächst Körper von der Konstitution (III.) entstehen, welche sich mit dem Alkohol in Imid u. Urethan umsetzen, wclch' letzteres dann mit dem h. Na-Alkoholat in normaler Weise zu Alkohol und cyansaurem Salz zerfällt. — Während die Harnstoffkondensation beim Äthantetracarbonsäureester nicht zur erwarteten Barbitursäure führt, scheint dies wieder der Fall zu sein, wenn die beiden Malonsäurereste durch 2 C-Atome getrennt sind, also beim Butantetracarbonsäureester (vgl. WOLFF, DRP. 233 968; C. 1911. I. 1567\*; REMFRY, Journ. Chem. Soc. London 99. 610; C. 1911. I. 1741).



*Äthantetracarbonsäurediimid* (I.); Rhomboeder (aus W.); verkohlt allmählich von 270° an; swl. in A. — *Dithiohydurilsäure* (II.); gelbliche, unl. Nadeln, welche besenförmig vereinigt und verästelt sind (aus h. W. bei Zusatz von HCl u. NaCl); krystallisiert je nach der Menge der zugefügten HCl in verschiedenen Formen; beim Erhitzen ist bis 250° keine Veränderung zu bemerken; ll. in Alkalien; die wss. Aufschlammung färbt sich mit FeCl<sub>3</sub> grün; geht, mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in sd. W. erhitzt, in Hydurilsäure über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2560—64. 27/9. [23/7.] Pharmaz. Inst. Univ. Berlin.)  
BLOCH.

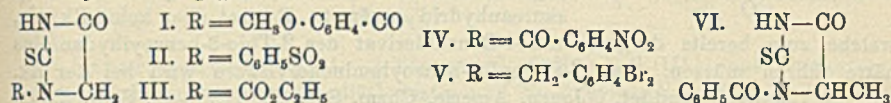
**Treat B. Johnson** und **Walter M. Scott**, *Über Hydantoine. Synthese von 2-Thiohydantoinen aus Acylderivaten von α-Aminosäuren*. 23. Mitteilung (22. vgl. JOHNSON, S. 669). Es wurde geprüft, ob die Synthese von 2-Thiohydantoinen mittels Ammoniumrhodanid, Eg. u. Essigsäureanhydrid auch bei anders acylierten α-Aminosäuren als den früher geprüften durchführbar ist, u. weiter, ob β-Aminosäuren eine ähnliche Umwandlung mit B. eines Pyrimidinderivats erleiden, weiter, ob die Reaktionsfähigkeit von Acylaminosäuren durch den positiven oder negativen Charakter der vorhandenen Acylgruppen beeinflusst wird. Daher wurden Aminosäuren mit verschiedenen Acylgruppen untersucht: Phthalaminoessigsäure, HO<sub>2</sub>C·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·NHCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, p-Methoxyhippursäure, CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·NHCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, Carbäthoxyaminoessigsäure, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>C·NH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H, m-Nitrohippursäure, NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·NHCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, Acetyldibromphenylalanin, Br<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>CH(NHCOCH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>H, Benzoylalanin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO·NH·CH(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>H, u. Phenylsulfonaminoessigsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>·NHCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H. In jedem dieser Fälle ließ sich ein Acetylthiohydantoin isolieren,



ausgenommen bei der Phthalaminoessigsäure. Es wurde zwar auch hier das Acylthiohydantoin gebildet, infolge seiner Unbeständigkeit zerfällt dieses aber in 2-Thiohydantoin und Phthalsäure. Es ist das ein Beweis dafür, daß Phthalaminoessigsäure nicht Hydrolyse erleidet, bevor es mit Ammoniumrhodanid reagiert hat. Die Tatsache, daß die stark saure Phenylsulfogruppe die glatte B. des Hydantoin nicht verhindert, zeigt, daß die Umwandlung nicht auf eine zuerst erfolgende Addition von Rhodanwasserstoffsäure an das  $-\text{NH}-$  Radikal und darauffolgende Umlagerung zu einer Thiohydantoinensäure zurückzuführen ist:  $\text{RSO}_2 \cdot \text{N}(\text{HSCN}) \cdot \text{HCH}_2\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{RSO}_2 \cdot \text{N}(\text{CS} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ .

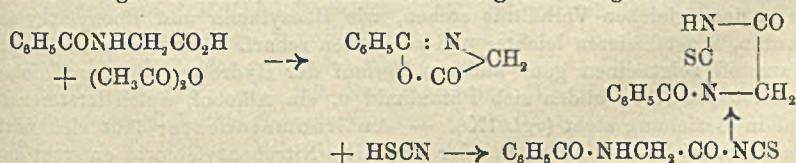
Um zu prüfen, ob  $\beta$ -Aminosäuren in ähnlicher Weise wirken wie  $\alpha$ -Aminosäuren, ließen die Vf. Ammoniumrhodanid auf *Anthranilsäure* in Ggw. von Essigsäureanhydrid einwirken. Es wurde aber kein Pyrimidin gebildet, sondern nur Acetylanthranilsäure.

Zum Schluß wird eine Übersicht über die bisher veröffentlichten Arbeiten über *Hydantoin*e gegeben.



Experimenteller Teil. *Phthalaminoessigsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ ; Prismen oder Nadeln; F. 192—193°. — *2-Thio-3-p-methoxybenzoylhydantoin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$  (I.); aus p-Methoxyhippursäure und  $\text{NH}_4\text{SCN}$  in Essigsäureanhydrid; hellgelbe Prismen (aus A.); F. 166°; wl. in W. — *2-Thio-3-phenylsulfonylhydantoin*,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2\text{S}_2$  (II.); aus Phenylsulfonylglykokoll; Nadeln (aus h. W.); zers. sich bei etwa 190° und schm. bei 210—211° zu einem Öl. — *2-Thio-3-carbäthoxyhydantoin*,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$  (III.); aus Carbäthoxyaminoessigsäure; Platten; F. 168°. — *2-Thio-3-m-nitrobenzoylhydantoin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$  (IV.); aus m-Nitrohippursäure; Krystalle (aus A.); F. 198—199°. — *2-Thio-3-acetyl-4-dibrombenzoylhydantoin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}$  (vgl. V.); aus Dibromphenylalanin; Platten (aus 95% ig. A.); F. 171°; geht durch Hydrolyse mit HCl über in *2-Thio-4-dibrombenzoylhydantoin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Br}_2\text{S}$  (V.); Nadeln (aus 95% ig. A.); F. 243°. — *2-Thio-3-benzoyl-4-methylhydantoin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$  (VI.); aus Benzoylalanin; Krystalle (aus A.); F. 158°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1130—36. September. [26/6.] Sheffield. Lab. YALE Univ. New-Haven, Conn.) BLOCH.

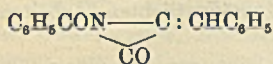
Treat B. Johnson und Walter M. Scott, *Über Hydantoin*e. *Über die Einwirkung von Ammoniumrhodanat auf Lactonanhydride von  $\alpha$ -Acylaminosäuren*. 24. Mitteilung. (23. vgl. vorstehendes Ref.) Die früher gegebene Erklärung (vgl. JOHNSON, NICOLET, Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1973; C. 1912. I. 1104) für die B. von *Acylhydantoin*en aus Acyl- $\alpha$ -aminosäuren, HSCN und Essigsäureanhydrid wird jetzt zugunsten der folgenden fallen gelassen: Die Acylaminosäuren nehmen nicht als solche an den Umwandlungen teil, sondern werden durch die Wrkg. des Essigsäureanhydrids zuerst in Lactonanhydride übergeführt; diese reagieren mit Rhodanwasserstoffsäure, welche aus ihrem  $\text{NH}_4$ -Salz durch Essigsäureanhydrid freigestellt worden war, und bilden damit das entsprechende Acylisothiocyanat. Das letztere wandelt sich in molekularer Kondensation zum isomeren Acylthiohydantoin um. Die Wrkg. der HSCN ist vollkommen analog der Wrkg. der HCl.





Als Gründe für diese Interpretation führen die Vf. die folgenden an: Essigsäureanhydrid ist das einzige Lösungsmittel, in welchem die Umwandlung bisher durchgeführt werden konnte. Lactonanhydride entstehen normalerweise, wenn Acylaminsäuren mit Essigsäureanhydrid erhitzt werden. Acylthiohydantoine werden nicht gebildet, wenn Acylaminosäuren in Eg. mit  $\text{NH}_4\text{SCN}$  erhitzt werden; das ist ein Beweis dafür, daß die Salzbildung keine Zwischenstufe ist. Die B. von Thiohydantoinen wird vollständig aufgehoben, wenn die H-Atome der -NH- oder -CO<sub>2</sub>H-Gruppe ersetzt sind, wodurch nämlich die Lactonbildung verhindert wird. Säureamide sind nicht basisch genug, um sich mit Rhodanwasserstoff in Ggw. von Essigsäureanhydrid zu verbinden, wie am Beispiel des Benzamids gezeigt wird. Die Substitution eines H-Atoms der Methylengruppe,  $\cdot\text{NHCHRCO}\cdot$ , verhindert nicht die B. des Thiohydantoin.

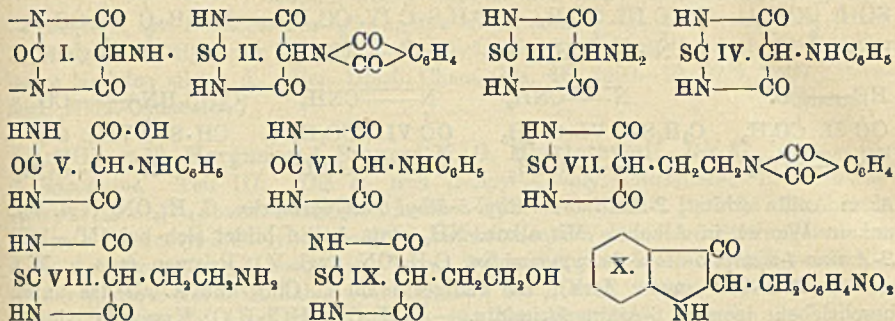
Als Beispiel eines ungesättigten Anhydrids einer  $\alpha$ -Acylaminosäure wurde das Lactimid der  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -benzoylaminoacrylsäure (vgl. nebenstehende Formel) mit  $\text{NH}_4\text{SCN}$  u. Essigsäureanhydrid erwärmt. Es trat aber keine Rk. ein, welche zum bereits dargestellten 4-Benzalderivat des 2-Thio-3-benzoylthiohydantoin hätte führen müssen. Aus  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -benzoylaminoacrylsäure wird bei der Rk. nur das Lactimid gebildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1136—43. Sept. [28/6.] Sheffield Lab. YALE Univ. New Haven, Conn.) BLOCH.



Treat B. Johnson und Norman A. Shepard, *Untersuchungen über Pyrimidine*. 63. Eine neue Methode der Synthese von Uramilen und Thiouramilen. (62. vgl. JOHNSON, CHERNOFF, S. 273.) Unter dem Ausdruck Uramil wollen die Vf. hier nur Pyrimidine verstanden wissen, welche den Kern I enthalten. Zur Darst. von Uramil u. seinen Derivaten sind bisher 6 verschiedene Verf. angewendet worden, über welche eine Übersicht gegeben wird. Jedes von ihnen geht von einem Pyrimidin aus, entweder von Alloxan oder von Barbitursäure oder von einem Derivat der beiden. Die Vf. bringen nun eine neue Synthese von Uramilverb., welche auf der Kondensation von Harnstoff, Thioharnstoff oder Guanidin mit Aminomalonsäureestern,  $\text{RNH}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , beruht. In der vorliegenden Abhandlung wird die Kondensation von Harnstoff und Thioharnstoff mit Phthalimidomalonester, Diäthylanilinomalonester u. einem  $\gamma$ -Aminoester, dem  $\beta$ -Phthalimidoäthylmalonester, geschildert. Phthalimidomalonester,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , kondensiert sich glatt mit Thioharnstoff, wobei wahrscheinlich 2-Thio-5-phthalimidobarbitursäure (II) gebildet wird; diese unterliegt jedoch der Hydrolyse u. geht in Phthalsäure und 2-Thiouramil (III.) über. — Anilinomalonsäureester,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , kondensiert sich glatt mit Harnstoff und Thioharnstoffen in Ggw. von Na-Äthylat, mit Thioharnstoffen in normaler Weise zu 2-Thio-7-phenyluramilen (IV.), mit Harnstoff dagegen anormal: es entsteht ein Anilinoderivat der Malonursäure, das erste bekannte Aminoderivat derselben. Diese Anilinomalonursäure (V.) erleidet leicht innere Kondensation zu 7-Phenyluramil (VI.). —  $\beta$ -Phthalimidoäthylmalonsäureester,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , reagiert mit Thioharnstoff normal, es bildet sich das entsprechende Barbitursäurederivat (VII.); das Hauptprod. der Rk. ist aber das aus der Barbitursäureverb. durch Hydrolyse entstehende Amin (VIII.). Diese aliphatischen Derivate, welche zum 2-Thiouramil oder 7-Phenyluramil in dem gleichen Verhältnis stehen, wie Benzylamin und Phenyläthylamin zum Anilin, krystallisieren leichter und schmelzen scharf. Das Kondensationsprod. mit Harnstoff zeigt einen ganz anderen Verlauf der Hydrolyse als das Thioharnstoffreaktionsprod.: es bilden sich Phthalimid u. ein Alkohol, welcher letzterer zum Veronal in Beziehung steht (vgl. IX.). — Anilinomalonester läßt sich mittels der Na-Verb. leicht alkylieren; bei der Rk. mit p-Nitrobenzylchlorid entsteht außer



der Alkylverb. ein weiteres Prod., welches wohl als ein Indoxylderivat von der Formel (X.) aufgefaßt werden darf. Die B. desselben wäre vollkommen analog der B. von Indoxylcarbonsäureester aus Anilinomalonester beim Erwärmen des letzteren.



Experimenteller Teil. *2-Thiouramil*,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$  (III.); aus Thioharnstoff in A., Phthalimidomalonsäurediäthylester und Na-Äthylat; linsenförmige Krystalle; schm. nicht bei  $300^\circ$ ; geht mit h. NaOH in Aminothiomalonursäure,  $\text{NH}_2\text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ , über. — *2-Thio-5-( $\beta$ -phthalimidoäthyl)-barbitursäure*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$  (VII.); Prismen (aus h. W.); sintern bei  $230^\circ$  und zers. sich bei  $265\text{—}270^\circ$  unter B. eines braunen Öls; bildet leicht übersättigte Lsgg. — *5-Aminoäthyl-2-thio-barbitursäure*,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$  (VIII.); würfelige Prismen (aus h. W.); sintert bei  $270^\circ$  u. zers. sich bei  $298\text{—}300^\circ$  unter Aufschäumen. — *2,4,6-Trioxy-5-oxyäthylpyrimidin (5-Oxyäthylbarbitursäure)*,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$  (IX.); hellgelbes Pulver; schm. nicht unterhalb  $300^\circ$ ; unl. in h. W. und A., l. in NaOH. — *2-Thio-7-phenyluramil*,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$  (IV.); orangefarbige, prismatische Blöcke ohne scharfen F.; beginnt bei  $250\text{—}260^\circ$  sich zu zers., verkohlt u. zers. sich vollständig unterhalb  $300^\circ$ . — *Anilinomalonursäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$  (V.); würfelige Prismen; färbt sich beim Erhitzen purpurrot, dann braunrot (bei  $200\text{—}225^\circ$ ), schm. aber nicht unterhalb  $300^\circ$ ; wl. in h. A., unl. in W.; geht mit Eg. in *7-Phenyluramil*,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$  (VI.), über; körnig-kristallinisches, unl. Pulver; schm. nicht unterhalb  $300^\circ$ ; zeigt pyroelektrische Eigenschaften. — *1-Allyl-2-thio-7-phenyluramil*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$  (vgl. IV.); aus Allylthioharnstoff, Anilinomalonester u. Na-Äthylat; unl. Pulver; schm. bei  $185\text{—}187^\circ$  zu einem roten Öl unter geringer Zers.; l. in verd. Alkali.

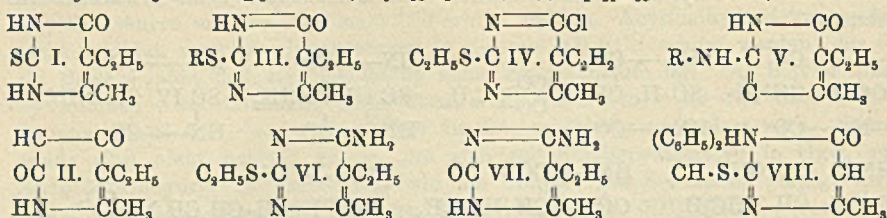
$\alpha$ -(*p*-Nitrobenzyl)-indoxyl,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$  (X.); aus Anilinomalonester, *p*-Nitrobenzylchlorid und Na-Äthylat; Nadeln oder Prismen (aus A.); F.  $180\text{—}182^\circ$ . Daneben enthielt der äth. Extrakt den Ester der *p*-Nitrobenzylanilinomalonsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_4 = \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{H})_2$ ; die durch Verseifung mit alkoh. KOH entstehende S. bildet kleine kastanienschalenähnliche Prismen (aus h. W.), Blättchen (aus A.), welche bei  $190^\circ$  sintern und bei  $205\text{—}210^\circ$  sich unter Aufschäumen zu einem roten Öl zers. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 994—1007. August. [10/6.] Sheffield Lab. YALE Univ. New Haven. Conn.)

BLOCH.

Treat B. Johnson und George C. Bailey, *Untersuchungen über Pyrimidine*. 64. *Synthese von 4-Methyl-5-äthylcytosin*. (63. vgl. vorsteh. Ref.) Der  $\beta$ -Ketonester Äthylacetessigester reagiert normal mit Thioharnstoff in Ggw. von Na-Äthylat u. bildet damit *2-Thio-4-methyl-5-äthyl-6-oxypyrimidin*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}$  (I.); Prismen (aus h. W.); F.  $212^\circ$ ; geht mit Na-Äthylat und Benzylchlorid über in *2-Benzylmercapto-4-methyl-5-äthyl-6-oxypyrimidin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{S}$  (vgl. III.); Krystallblöcke (aus h. W.); F.  $160^\circ$ . — Mit Äthylbromid statt Benzylchlorid bildet sich *2-Äthyl-*



mercapto-4-methyl-5-äthyl-6-oxypyrimidin,  $C_9H_{11}ON_2S$  (vgl. III.); Krystalle (aus h. W.) vom F. 138°; geht mit  $PCl_5$  u. wenig  $OPCl_3$  bei 100° über in 2-Äthylmercapto-4-methyl-5-äthyl-6-chlorpyrimidin,  $C_9H_{11}N_2ClS$  (IV.);  $Kp_{-21-23}$  177—180°; liefert mit



A. u. Anilin erhitzt, 2-Anilino-4-methyl-5-äthyl-6-oxypyrimidin,  $C_{13}H_{15}ON_2$  (vgl. V.); unl. in W., wl. in Alkohol Mit alkoh.  $NH_3$  statt Anilin bildet sich bei 150—160° 2-Amino-4-methyl-5-äthyl-6-oxypyrimidin,  $C_7H_{11}ON_2$  (vgl. V.); Prismen (aus h. W.) vom F. 281—282° (unter Zers.); ist weniger l. in A., Chlf. und Ä. als das unten beschriebene isomere 6-Aminopyrimidin. —  $C_7H_{11}ON_2 \cdot HCl \cdot H_2O$ ; Krystalle; sintert bei 80° und schm. bei 115°. —  $C_7H_{11}ON_2 \cdot HBr$ ; Nadeln; schm. je nach der Art des Erhitzens bei 160—175°. — 2-Äthylmercapto-4-methyl-5-äthyl-6-aminopyrimidin,  $C_9H_{15}N_2S$  (VI.); aus 2-Äthylmercapto-4-methyl-5-äthyl-6-chlorpyrimidin und starkem alkoh.  $NH_3$  bei 140—150° nach 3—4 Stdn.; blockartige Krystalle (aus Essigester; F. 89—91°; sll. in Bzl., A., Chlf. und PAc., unl. in W.; geht bei der Hydrolyse mit  $HCl$  über in 4-Methyl-5-äthylcytosin (2-Oxy-4-methyl-5-äthyl-6-aminopyrimidin),  $C_7H_{11}ON_2$  (VII.); Blöcke oder rechteckige Prismen (aus A.); schm. bei 295° unter Zers. —  $C_7H_{11}ON_2 \cdot HCl$ ; Krystallpulver (aus 95%ig. Alkohol); zers. sich bei 125°. —  $C_7H_{11}ON_2 \cdot HBr$ ; Blöcke welche sich bei etwa 260° zers. — 4-Methyl-5-äthyluracil (II.); wird dargestellt durch Hydrolyse von 2-Äthylmercapto-4-methyl-5-äthyl-6-oxypyrimidin mit Chloressigsäure; Krystalle (aus A.) vom F. 236—237°. — 2-Diphenylmethylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin,  $C_{18}H_{19}ON_2S$  (VIII.); aus dem Na-Salz des 2-Thio-4-methyluracils in alkoh. Lsg. und Bromdiphenylmethan; Krystalle (aus A.); F. 214°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1007—14. August. [1/7.] Sheffield Lab. YALE Univ. New Haven, Conn.)

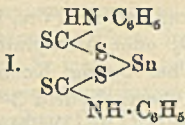
BLOCH.

Rudolf Krulla, *Eine neue Gruppe metallorganischer Verbindungen der aromatischen Thioharnstoffreihe*. Die Darst. von Diphenylthioharnstoff gelingt gut und rasch durch Erwärmen oder längeres Stehen von Anilin und  $CS_2$  in alkoh. Lsg. unter Zusatz von Schwefel oder  $H_2O_2$ . Während ersterer katalytisch wirken dürfte, hat der Zusatz von  $H_2O_2$  den Zweck, den beim Prozeßverlauf:



freiwerdenden  $H_2S$  zu oxydieren und so die Einstellung eines Gleichgewichtes zu verhindern. Dies gelingt durch Zusatz von Nitrobenzol an Stelle von  $H_2O_2$ . Die Vers.,  $H_2S$  mittels Metallverb. zu binden, haben jedoch ein anderes Resultat zeitigt. Die genügend basischen, aromatischen, primären und sekundären Amine (Aniline, p-Toluidin, Monomethylanilin, p-Aminophenol,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthylamin, nicht Diphenylamin) geben, gemischt mit Schwefelkohlenstoff u. dem Oxyd, bezw. Hydroxyd (oder Salzen) gewisser Schwermetalle [ $Pb(OH)_2$ ,  $Sn(OH)_2$ , u.  $SnCl_2$ ,  $Bi_2O_3$ ] unter starker Wärmetönung verschieden stabile, metallhaltige Verb. (vgl. I.), welche als Salze aromatisch substituierter Dithiocarbamidsäuren aufzufassen sind. Zur Reinigung werden sie mit A. gewaschen und mit sehr verd. SS. behandelt. Sie sind fast unl., außer in Aceton; sie sublimieren und zers. sich schon bei mäßigem Erhitzen. Beim Erhitzen mit SS. entstehen die Thioharnstoffe und Metallsalze, ebenso bei längerem Stehen mit Anilin. Diese Rkk. gestatten, mit Hilfe dieser Zwischen-

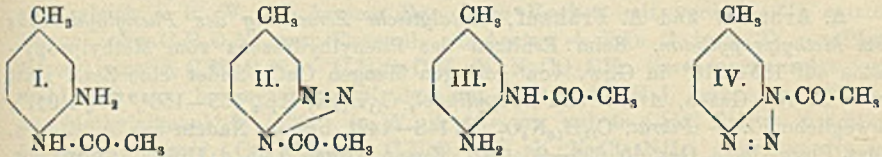




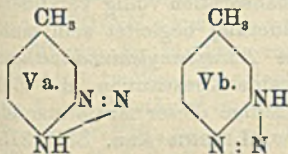
körper in einfacher Weise die verschiedensten, komplizierten, substituierten, auch asymm. *aromatischen Thioharnstoffe* darzustellen. Bei manchen Metallen (As und Sb) resultiert der fertige Thioharnstoff ohne faßbares Zwischenprodukt. Kupfer bildet ähnlich den Alkalimetallen Xanthogenate.

— *Bleiverb. der Dithiocarbamidsäure*; aus alkoh. Anilin,  $\text{CS}_2$  und trockenem, frisch bereitetem  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ; mkr. Nadeln. — *Sn-Verb.*;  $\text{Sn} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$  (I.), gelb. — *Bi-Salz*; lange Nadeln; sll. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2669—72. 27/9. [26/7.] Berndorf. Nied.-Österreich.) BLOCH.

Gilbert T. Morgan und Frances M. G. Micklethwait, *Die Konstitution der o-Diazoimine*. Teil III. *Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Acyl-3,4-tolylendiazoimide als Strukturisomere*. (Teil II: Journ. Chem. Soc. London 103. 71; C. 1913. I. 1517.) Die beiden als  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Acetyl-3,4-tolylendiazoimid beschriebenen Verb. sind Stellungsisomere, denn sie werden aus 4-Acetyl- (I.), bzw. 3-Acetyl-3,4-tolyldiamin (III.) u.  $\text{HNO}_2$  erhalten; die  $\alpha$ -Verb. ist daher 4-Acetyl- (II.), die  $\beta$ -Verb. 3-Acetyl-3,4-tolylendiazoimid (IV.). Beide Acetylverb. geben bei der Hydrolyse dasselbe 3,4-Tolylendiazoimin, aus dem auch beide wieder erhalten werden, so daß das Diazoimin in zwei Formen (Va., b.) reagiert, die durch Anlagerung und Abspaltung von W. ineinander übergehen können. Die Benzoylderivate verhalten sich ebenso.



Experimentelles. *4-Acetyl-3,4-tolylendiazoimid*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_3$  (II.), aus 4-Acetyl-3,4-tolyldiamin in n. Essigsäure und wss.  $\text{NaNO}_2$ , Nadeln aus PAe., F. 132°. — *3-Acetyl-3,4-tolyldiamin* (III.), aus 1 g 4-Nitroacet-m-toluidid bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 1,5 g Eisenfeile, 85 ccm W. u. 1 ccm Eg.; man macht alkal.; Warzen aus Chlf. + PAe., F. ca. 95°; spaltet leicht W. ab. — *4-Nitroacet-m-toluidid*, aus 4-Nitro-m-toluidin in Eg. und Acetylchlorid, gelbe Nadeln aus W., F. 88—89°. — *4-Nitro-m-toluidin*, aus 4-Nitro-3-aminotoluol-6-diazoniumchlorid beim Kochen mit A., Krystalle aus W., F. 112° nach dem Sintern bei 109°. — *4-Nitro-3-aminotoluol-6-diazoniumchlorid*, aus 4-Nitro-2,5-tolyldiamin in alkoh. HCl beim Einleiten von Methylnitrit (FISCHER, STEINBACH, Ztschr. f. anorg. Ch. 78. 134; C. 1913. I. 61), orangegelbe Blättchen. — *4-Nitro-2,5-tolyldiamin*,  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$ , aus 4-Nitrodiacetyl-2,5-tolyldiamin beim Kochen mit alkoh. HCl, hellrote bis dunkelgrüne, bronceglänzende Nadeln aus W., F. 173° nach dem Erweichen bei 170°. — *4-Nitrodiacetyl-2,5-tolyldiamin*, aus 6 g Diacetyl-2,5-tolyldiamin in 25 g Eg. und 3 g  $\text{HNO}_3$  (D. 1,47) in Eg., gelbliche Prismen aus Eg., F. 258° (Zers.), wl. — *Diacetyl-2,5-tolyldiamin*, aus 2,5-Tolyldiamin oder 2-Acetyl-2,5-tolyldiamin oder 5-Acetyl-2,5-tolyldiamin in W. u. Acetanhydrid, bräunliche Krystalle, F. 220°. — *2,5-Tolyldiamin*, aus 6 g 6-Nitro-m-toluidin, in 100 g k. W. suspendiert, 5 g Eg. und 10 g Eisenfeile. — *2-Acetyl-2,5-tolyldiamin*, aus 5-Nitroacet-o-toluidid beim Reduzieren mit sehr verd. Essigsäure und Fe. — *5-Nitroacet-o-toluidid*, aus Acet-o-toluidid und k.  $\text{HNO}_3$  (D. 1,47). — *5-Acetyl-2,5-tolyldiamin*, aus 6-Nitroacet-m-toluidid in sehr verd. Essigsäure u. Fe. — *3-Acetyl-3,4-tolylendiazoimid*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_3$  (IV.), aus 3-Acetyl-3,4-tolyldiamin, in verd. S. gel., u. wss.  $\text{NaNO}_2$ , gelbliche, monokline Prismen





aus PAe., F. 93—94° nach dem Sintern bei 85—86°. — *3,4-Tolylendiazoimin* (Va., b.), aus 3,4-Tolylendiaminhydrochlorid beim Diazotieren mit  $\text{NaNO}_2$  oder Methylnitrit in W. oder A. oder aus 3- oder 4-Acetyl-3,4-tolylendiazoimid bei 9-stdg. Kochen mit 50%ig. Eg., F. 83—84°; liefert beim Acetylieren in W. mit Acetanhydrid 3- u. 4-Acetyl-3,4-tolylendiazoimid, letzteres in überwiegender Menge. — H. W. Moss hat die Absorptionsspektren der beiden Acetylverbb. bestimmt.

*3-Nitrobenzo-p-toluidid*, aus 3-Nitro-p-toluidin nach SCHOTTEN-BAUMANN, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 146—148°. — *4-Benzoyl-3,4-tolylendiamin*, aus 2 g 3-Nitrobenzo-p-toluidid in 30 ccm A. u. 10 ccm W. beim Kochen mit 0,5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u. Zn-Staub, farblose Nadeln aus A., F. 193—194°. — *4-Benzoyl-3,4-tolylendiazoimid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_3$ , aus 4-Benzoyl-3,4-tolylendiamin in verd. Essigsäure und  $\text{NaNO}_2$ , farblose Nadeln aus PAe., F. 127—128°. — *4-Nitrobenzo-m-toluidid*, aus 4-Nitro-m-toluidin nach SCHOTTEN-BAUMANN, gelbe Nadeln aus Bzl., F. ca. 83°. — *3-Benzoyl-3,4-tolylendiamin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ , aus 4-Nitrobenzo-m-toluidid in 80 Tln. W. beim Reduzieren mit 1 Tl. Eg. und 2 Tln. Eisenfeile, farblose Nadeln aus Bzl., F. 158°. — *3-Benzoyl-3,4-tolylendiazoimid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_3$ , aus 1 g 3-Benzoyl-3,4-tolylendiamin in 6 ccm W. und 7 ccm Eg. bei Zusatz von wss.  $\text{NaNO}_2$ , farblose Nadeln aus Lg., F. 122—123°. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1391—1404. Juli. Dublin. Royal College of Science for Ireland.) FRANZ.

A. Arbusow und A. Frühauf, *Katalytische Zersetzung des Phenylhydrazons vom Methylpropylketon*. Beim Erhitzen des Phenylhydrazons vom Methylpropylketon auf 185—210° in Ggw. von geringen Mengen  $\text{CuCl}$  findet eine Zers. statt unter B. von Gasen, Anilin und Propylindol,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}$ , Kp., 155—156°, D., 1,0415, bewegliche Fl. — Pikrat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_7$ , F. 148—149°, braune Nadeln aus A. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 694—96. 20/7. Kasan. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

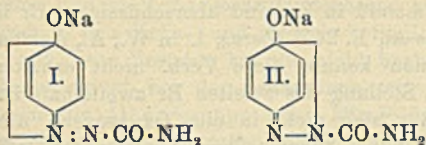
A. Arbusow und P. Wagner, *Katalytische Zersetzung des Phenylhydrazons vom Dipropylketon*. Phenylhydrazon des Dipropylketons, Kp., 159—160°. — Beim Erhitzen des Hydrazons auf 175—260° in Ggw. von etwas  $\text{CuCl}$  entstehen Anilin und Äthylpropylindol,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$ , Kp., 160—180°, Tafeln aus Lg., F. 130°, leicht zersetzlich. — Pikrat, F. 117,5°, dunkelrote Nadeln aus A. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 697—99. 20/7. Kasan. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

A. Arbusow und N. Chrutzki, *Katalytische Zersetzung des Phenylhydrazons vom Acetonylaceton*. Durch Erhitzen des Phenylhydrazons vom Acetonylaceton auf 180—190° in Ggw. von etwas  $\text{CuCl}$  entsteht, neben  $\text{NH}_3$  und Anilin, Dimethylaminophenylpyrrol, F. 91—92°, Blättchen aus A. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 699. 20/7. Kasan. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

Isidor Morris Heilbron und James Alexander Russell Henderson, *Oxyazoverbindungen. Die Einwirkung von Semicarbazidhydrochlorid auf p-Chinone*. Nach ihrem chemischen u. spektroskopischen Verhalten sind die Prodd. aus Semicarbazidhydrochlorid und p-Chinonen keine Chinonsemicarbazone,  $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , sondern 4-Oxybenzolazofornamide,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Durch Zusatz von Natriumäthylat wird jedoch die typische Azoabsorption völlig verändert, so daß die B. der Alkalisalze von einer Strukturveränderung begleitet sein muß; die Ähnlichkeit der Absorption der Salze mit der des Tetraphenylchinodimethans und der der Chinonhydrazonsalze weist auf eine chinoide Konstitution, die vielleicht durch I. oder II. ausgedrückt werden könnte. Einige dieser Azoformamide vermögen aber selbst als tautomere (THEILE, BARLOW, LIEBIGS Ann. 302. 315; C. 98. II. 1089) Chinonsemicarbazone mit Semicarbazid unter B. von Chinondi-



semicarbazonen zu reagieren, obwohl die Absorption ihrer Lsgg. die Existenz der chinoiden Form in der Lsg. nicht erkennen läßt. Aus substituierten p-Chinonen erhält man, trotzdem zwei Derivate möglich sind, stets nur eine Oxyazoverb., deren Konstitution sich aus der Natur des durch Alkali daraus erzeugten Phenols ergibt. Die Derivate des Benzochinons u. 2,6-Dichlorbenzochinons treten in gelben



und roten Formen auf; die Ursache dieser Farbenisomerie könnte durch Stereoisomerie, Valenzisomerie, Dimorphie oder durch die Existenz der beiden Tautomeren erklärt werden, worüber jetzt keine Entscheidung getroffen werden kann; jedenfalls sind die beiden Modifikationen in Lsg. identisch u. zeigen die Azoabsorption. Zwischen dem Mol.-Gew. dieser Oxyazoformamide und der Stellung des charakteristischen Absorptionsbandes besteht die lineare Beziehung:  $M + 2/3\lambda = 2174$ .

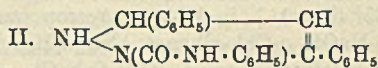
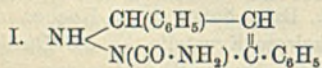
Experimentelles. 4-Oxybenzolazofornamid (p-Benzochinonsemicarbazon),  $C_7H_5O_2N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$  (BORSCHÉ, LIEBIG'S Ann. 334. 143; C. 1904. II. 831), gelbe Nadeln aus Aceton + PAe., F. 165–166° (Zers.), oder rote Nadeln aus h. Aceton + h. Bzl. mit demselben F.; beim schnellen Krystallisieren aus h. W. erhält man die gelbe, beim langsamen Krystallisieren die rote Form; beide Formen sind gleich l. in W., A., Aceton, Eg.; beim Kochen mit verd. NaOH entsteht Phenol.  $Na \cdot C_7H_5O_2N_3$ , rote Krystalle aus Aceton + PAe., l. in A., W. — Phenetolazofornamid,  $C_9H_{11}O_2N_3 = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$ , aus 4-Oxybenzolazofornamid in Aceton bei mehrstünd. Kochen mit  $Ag_2O$  und  $C_2H_5J$ , orangefarbene Blättchen aus Methylalkohol, F. 162°, l. in W., A., Aceton, unl. in Chlf., Bzl. — 4-Acetoxybenzolazofornamid,  $C_9H_9O_3N_3 = C_2H_5O_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$ , aus dem Na-Salz des 4-Oxybenzolazofornamids in A. und Acetylchlorid bei 1-stünd. Stehen, orangefarbene Nadeln aus A., F. 158° (Zers.). — 3-Chlor-4-oxybenzolazofornamid,  $C_7H_4O_2N_3Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$ , aus 7 g Monochlor-p-benzochinon in eiskaltem A. und 5,5 g Semicarbazidhydrochlorid in W., tiefgelbe Krystalle aus Aceton + PAe., F. 185° (Zers.), l. in W., A., Aceton, unl. in Chlf., Bzl.; liefert beim Kochen mit verd. NaOH o-Chlorphenol.  $Na \cdot C_7H_4O_2N_3Cl$ , dunkelrote Krystalle. — 3,5-Dichlor-4-oxybenzolazofornamid,  $C_7H_3O_2N_3Cl_2 = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$ , aus 8,8 g 2,6-Dichlor-p-benzochinon in 200 ccm A. und 8,5 g Semicarbazidhydrochlorid in 30 ccm W. bei 0°, gelbe Nadeln aus Aceton + PAe., F. 218° (Zers.); nebenbei, besonders bei überschüssigem Semicarbazidhydrochlorid entsteht eine rote Form, die beim Umkrystallisieren stets in die gelbe übergeht. — Aus 2,5-Dichlor-, Trichlor-, Tetrachlor-p-quinon und Chloranilsäure konnten keine Kondensationsprodd. mit Semicarbazid erhalten werden.

4-Oxy-m-toluolazofornamid,  $C_8H_9O_2N_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$ , aus Toluochinon und Semicarbazidhydrochlorid in verd. A. bei 0°, gelbe Nadeln aus A., F. 178–179°; beim Kochen mit verd. NaOH entsteht o-Kresol.  $Na \cdot C_8H_8O_2N_3$ , dunkelrote Krystalle. — Toluochinondisemicarbazon,  $C_9H_{12}O_2N_3 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , aus 2 g 4-Oxy-m-toluolazofornamid in sd. A. u. 1,2 g Semicarbazidhydrochlorid in W. bei 1-stünd. Erhitzen, orangefarbener Nd., F. 240° (Zers.). — 5-Brom-4-oxy-m-toluolazofornamid,  $C_8H_8O_2N_3Br = HO \cdot C_6H_3Br(CH_3) \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$ , aus 4 g 4-Oxy-m-toluolazofornamid in 100 ccm Eg. und 1 ccm Br in 50 ccm Eg. in Ggw. von 12 g Natriumacetat, gelbe Nadeln aus A., F. 205° (Zers.), l. in W., A., Aceton, unl. in Bzl., Ä., Chlf.; l. in NaOH mit tieferer Farbe. — 4-Oxy-2-methyl-5-isopropylbenzolazofornamid,  $C_{11}H_{15}O_2N_3 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)(C_3H_7) \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$ , aus 8 g Thymochinon in A. und 4 g Semicarbazidhydrochlorid in W. bei 0°, hellgelbe Nadeln aus A., F. 201–202° (Zers.); beim Kochen mit verd.



NaOH entsteht Thymol.  $\text{Na} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_3$ , rubinrote Krystalle. — 3-Brom-4-oxy-2-methyl-5-isopropylbenzolazofornamid,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}$  =  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{HBr}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , aus 4-Oxy-2-methyl-5-isopropylbenzolazofornamid in Eg. und Br in Ggw. von Natriumacetat, gelbe Nadeln aus A., F. 218° (Zers.), l. in W., A., Aceton, unl. in Bzl., Chlf. — Dibrom-4-oxy-2-methyl-5-isopropylbenzolazofornamid,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}_2$ , aus 4-Oxy-2-methyl-5-isopropylbenzolazofornamid in Eg. und überschüssigem Br in Ggw. von Natriumacetat, gelbe Nadeln aus A., F. 245° (Zers.), l. in W., A., Aceton, unl. in Bzl., Chlf.; aus Dibromthymochinon konnte diese Verb. nicht erhalten werden, da keine Rk. eintrat, so daß die Stellung des zweiten Br zweifelhaft ist. — p-Benzochinonchlorimidsemicarbazone, das sich nicht in eine Oxyazoverb. umlagern könnte, ist anscheinend sehr unbeständig. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1404—21. Juli. Glasgow. Royal Technical College. Chem. Abt.) FRANZ.

Isidor Morris Heilbron und Forsyth James Wilson, *Beiträge zur Kenntnis der Semicarbazone*. Teil III. *Die Einwirkung der Hitze auf die Semicarbazone des Phenylstyrylketons und die Darstellung der entsprechenden Phenylsemicarbazone*.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phenylstyrylketonsemicarbazone (Journ. Chem. Soc. London 101. 1482; C. 1912. II. 1637) liefern beim Erhitzen oberhalb F. neben einer kleinen Menge eines Stoffes vom F. 231—232° dasselbe Isomere, das wegen seiner chemischen Indifferenz wohl als ein Analogon des cyclischen Isomeren der Mesityloxydsemicarbazone (Journ. Chem. Soc. London 103. 377; C. 1913. I. 2022) anzusehen ist, wofür auch die Ähnlichkeit der Absorptionen der beiden Verb. spricht. Beim Erhitzen mit Anilin liefern die Phenylstyrylketonsemicarbazone die entsprechenden Phenylsemicarbazone, welche phototrop und thermotrop sind und gegen Alkali ein gleiches Verhalten wie die Stammverb. zeigen. Zur Erklärung dieser Erscheinungen stehen wieder vier stereoisomere Formeln zur Verfügung, über deren Verteilung zurzeit noch nicht entschieden werden kann; vorläufig werden die vier Phenylsemicarbazone nach den Semicarbazonen bezeichnet, wobei eine analoge Verknüpfung derselben angenommen wird.



Experimentelles. *Verbindung*  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}_3$  (I.), aus  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Phenylstyrylketonsemicarbazone bei 200° in 5 Stdn. unter  $\text{NH}_3$ -Entw., Blättchen aus A., F. 189°, swl. außer in h. A., Chlf., sehr beständig. Pikrat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ , goldgelbe Nadeln aus A., F. 154—155°. —  $\alpha$ -Phenylstyrylketonphenylsemicarbazone,  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ON}_3$  =  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus  $\alpha$ -Phenylstyrylketonsemicarbazone beim Kochen mit Anilin in 5 Minuten, farblose Nadeln aus Chlf. + Pae., F. 193°; wird beim Belichten oder Erhitzen seiner Lsgg., sowie durch Alkali in die nicht zu isolierende, gelbe  $\delta$ -Form umgewandelt; wird beim Erhitzen mit Anilin oder 2-stünd. Kochen mit Eg. in  $\gamma$ -Phenylstyrylketonphenylsemicarbazone,  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ON}_3$ , weiße Krystalle aus Bzl., F. 184°, umgewandelt, das auch aus  $\gamma$ -Semicarbazone beim Kochen mit Anilin in 5 Min. entsteht; wird im Licht oder durch Erwärmen seiner Lsgg., wenn auch langsamer als die  $\alpha$ -Form, sowie durch Alkali in die gelbe  $\beta$ -Form umgelagert; beim Kochen mit Eg. entsteht die  $\alpha$ -Form in geringer Menge. — *Verb.*  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ON}_3$  (II.), aus  $\gamma$ -Phenylstyrylketonphenylsemicarbazone bei 1-stünd. Kochen mit Anilin, farblose Prismen aus Methylalkohol + Bzl., F. 169°, ll. in Chlf., Bzl.; sehr beständig; entsteht ebenso aus der  $\alpha$ -Verb. und den Semicarbazonen, die dabei zuerst in das  $\gamma$ -Phenylsemicarbazone übergehen. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1504—14. Aug. Glasgow. Royal Technical College. Chem. Abt.) FRANZ.



**H. Bauer und P. Vogel, Über Kondensationsprodukte des *m*-Methoxybenzaldehyds.**  
 Es ist früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2691; C. 1911. II. 1131) gezeigt worden, daß bei den Bromadditionsprodd. ungesättigter *p*-Phenoläther das in  $\alpha$ -Stellung befindliche Bromatom gegen A. und W. eine erhöhte Reaktionsfähigkeit besitzt. Entsprechende Verss. haben die Vf. jetzt in der *m*-Reihe angestellt. *m*-Methoxybenzalacetone und *m*-Methoxybenzalacetophenone addieren Brom, gleichzeitig tritt aber auch Brom in den Kern, und zwar in *p*-Stellung zur Methoxygruppe. Eine Einw. von A. auf diese Bromide konnte nicht beobachtet werden, doch tauscht das Acetophenonderivat bei der Behandlung mit Natriumäthylat ein Brom der Seitenkette gegen die Äthoxygruppe aus. Mit Pyridin spalten beide Bromide ein Mol. HBr ab. — *m*-Methoxybenzalmalonester addiert ein Mol. Brom, das Dibromid spaltet aber sofort wieder ein Mol. HBr ab. Ebenso verhält sich die freie *m*-Methoxybenzalmalonsäure und die *m*-Methoxyzimtsäure. Mit Phenylhydrazin liefert *m*-Methoxybenzalacetone zunächst ein Hydrazon, während aus *m*-Methoxybenzalacetophenone direkt das betreffende Pyrazolin liefert.

Experimenteller Teil. *m*-Methoxybenzalacetone,  $C_{11}H_{12}O_2$ . Aus *m*-Methoxybenzaldehyd, Acetone und NaOH. Öl. Kp.<sub>9</sub> 173°. — Phenylhydrazon,  $C_{17}H_{18}ON_2$ . Gelbe Krystalle aus A. F. 116—117°. Liefert beim Kochen mit Eg. 1-Phenyl-3-methyl-5-*m*-methoxyphenylpyrazolin,  $C_{17}H_{18}ON_2$ . Krystalle aus A. F. 93—94°. — Semicarbazone des *m*-Methoxybenzalacetons,  $C_{12}H_{15}O_2N_3$ . Nadeln aus A. F. 197 bis 198°, ll. in h. A., Eg., Bzl. — 6-Monobrom-3-methoxybenzalacetondibromid,  $C_{11}H_{11}O_2Br_2$ . Aus *m*-Methoxybenzalacetone mit Brom. Krystalle aus A. F. 112°, ll. in A., Bzl. u. Eg. Liefert beim Kochen mit Pyridin 6-Brom-3-methoxybenzalacetone monobromid,  $C_{11}H_{10}O_2Br_2$ . Farblose Nadeln aus A. F. 64°.

*m*-Methoxybenzalacetophenone,  $C_{16}H_{14}O_2$ . Aus Acetophenone, *m*-Methoxybenzaldehyd und NaOH. Kp.<sub>12</sub> 247°. Krystalle aus A. F. 65°, ll. in A., Eg. und Bzl., unl. in W. Liefert mit Phenylhydrazin 1,3-Diphenyl-5-*m*-methoxyphenylpyrazolin,  $C_{22}H_{20}ON_2$ . Grünliche Nadeln aus A. F. 98°. Grün l. in konz.  $H_2SO_4$ . Die Lsg. in A. und Acetone zeigt blaue bis grüne Fluorescenz. — 1,3-Diphenyl-5-*m*-methoxyphenylpyrazol,  $C_{22}H_{18}ON_2$ . Aus vorstehender Verb. mit Kaliumpermanganat. Gelbe Nadeln aus A. F. 140°. — 6-Brom-3-methoxybenzalacetophenondibromid,  $C_{16}H_{12}O_2Br_2$ . Aus *m*-Methoxybenzalacetophenone u. Brom. Derbe, farblose Krystalle aus Eg. F. 140°, ll. in Bzl., wl. in A. und Eg. Liefert bei der Oxydation 6-Brom-3-methoxybenzoesäure. — 6-Brom-3-methoxybenzalacetophenone monobromid,  $C_{16}H_{12}O_2Br_2$ . Aus 6-Brom-3-methoxybenzalacetophenondibromid beim Kochen mit Pyridin. Nadeln aus A. F. 105°, ll. in h. A. und Eg. — Bromhydrinäther des 6-Brom-3-methoxybenzalacetophenons,  $C_{16}H_{18}O_3Br_2$ . Aus 6-Brom-3-methoxybenzalacetophenondibromid u. Natriumäthylat. Farblose Krystalle aus A. F. 109—110°.

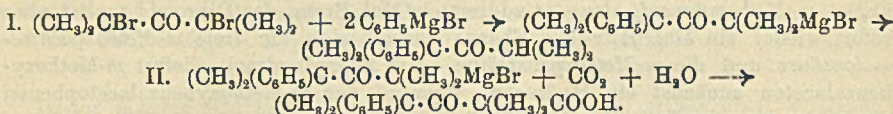
*m*-Methoxybenzalmalonsäureäthylester,  $C_{15}H_{16}O_5$ . Aus Malonsäureester, *m*-Methoxybenzaldehyd und Piperidin. Kp.<sub>10</sub> 204—206°. Derbe Krystalle aus Lg. F. 47°, sll. in A., Ä. u. Bzl. Liefert mit Brom *m*-Methoxyphenylbromäthylendicarbonsäureäthylester,  $C_{15}H_{17}O_5Br$ . Dickes Öl. Kp.<sub>10</sub> 208°. — *m*-Methoxybenzalmalonsäure,  $C_{11}H_{10}O_5$ . Aus dem Äthylester. Farblose Krystalle aus W. F. 163°, sll. in den meisten Lösungsmitteln. —  $BaC_{11}H_8O_5$ . Krystalle aus W. —  $Ag_2C_{11}H_8O_5$ . Amorphe Fällung. Die S. liefert mit 1 Mol. Brom *m*-Methoxyphenylbromäthylendicarbonsäure,  $C_{11}H_9O_5Br$ . Gelbliche Nadelchen aus W. F. 188°, ll. in A. und Ä. Mit 2 Mol. Brom liefert *m*-Methoxybenzalmalonsäure 6-Brom-3-methoxyphenylbromäthylendicarbonsäure,  $C_{11}H_8O_5Br_2$ . Gelbliche Nadelchen aus Lg. F. 167°, ll. in A.

*m*-Methoxyzimtsäure,  $C_{10}H_{10}O_3$ . Aus *m*-Methoxybenzalmalonsäure durch Erhitzen. Farblose Nadeln aus W. F. 117°, zll. in h. W., ll. in A. und Ä. Liefert mit 1 Mol. Brom *m*-Methoxyphenylbromacrylsäure,  $C_{10}H_8O_3Br$ . Farblose Nadelchen aus Lg. F. 186°, ll. in A. Mit 2 Mol. Brom liefert *m*-Methoxyzimtsäure 6-Brom-



*3-methoxyphenylbromacrylsäure*,  $C_{10}H_9O_3Br_2$ . Weiße Nadeln aus verd. Eg. F. 160°, sl. in A. und Eg. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat *6-Brom-3-methoxybenzoesäure*. F. 159°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 329—42. 14/8. [Mai.] Stuttgart. Lab. f. reine u. pharmazeut. Chem. d. Techn. Hochsch.) POSNER.

A. Umnowa, *Über die Einwirkung von Magnesiumbromphenyl auf Dibromisobutyron*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1395; C. 1913. I. 1402.) Verfasserin stellte neue Vers. an, um den früher gegebenen Reaktionsmechanismus für die Einw. von Magnesiumjodmethyl auf Dibromisobutyron zu bestärken. Die Rk. sollte nach zwei Richtungen verlaufen:



Aus dem Reaktionsprod. von 33 g Dibromisobutyron, 13 g Mg und 85 g Brombenzol wurden isoliert: 1. 9 g *Brombenzol* und 2. *Verbindung*  $C_{13}H_{13}O$  (I.) vom Kp.<sub>12</sub> 118—119°, Kp. 243—244°, ließ sich vom beigemengten Diphenyl nicht ganz befreien. — Durch Einw. von Brom auf das Keton (I.) bei 50—60° entsteht in einer Ausbeute von 57% die *Verbindung*  $C_{13}H_{17}OBr$ , F. 64—65°, Prismen aus A. mit Krystallalkohol.

Beim zweiten Vers., wo durch das Reaktionsprod.  $CO_2$  durchgeleitet wurde, konnte die zu erwartende Säure über das Magnesiumsalz erhalten werden: *Verbindung*  $C_{14}H_{18}O_3$  (II.); F. 90—91°, kleine Krystalle aus W.; ll. in A., h. Lg. —  $AgC_{14}H_{17}O_3$ . — Die S. gibt bei der Ketonspaltung, Kochen mit verd.  $H_2SO_4$ , das *Keton I.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 881—84. 20/7. Petersburg. Chem. Lab. d. höheren Frauenkurse.) FRÖHLICH.

Richard Schögl, *Über Kondensationen von Aldehyden mit einseitig n-substituierten Paradiaminen*. Wegen der Labilität der p-Diamine hat Vf. zunächst die Rk. der einseitig n-substituierten p-Diamine mit Aldehyden untersucht. Die erhaltenen Kondensationsprodd. sind durchweg gefärbt; sie enthalten die chromophore Azomethingruppe. Alle untersuchten Körper zerfallen beim Kochen mit W. oder Behandeln mit Alkali allmählich wieder in ihre Komponenten, am leichtesten die Prodd. aus p-Aminophenylglycin. Intermediäre Additionsprodd. konnten nicht beobachtet werden.

1. Kondensationen von Aldehyden mit p-Aminophenylglycin. *Acetaldehydanilglycin*,  $C_{10}H_{12}O_2N_2$ . Aus Acetaldehyd u. p-Aminophenylglycin bei Ggw. von HCl. Dunkelbraunes Pulver. Zers. sich bei 280°, ohne zu schm., unl. in W. und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — *Salicylaldehydanilglycin*,  $C_{15}H_{14}O_3N_2$ . Analog aus Salicylaldehyd. Rotes Pulver. Zers. sich, ohne zu schm., unl. in W. und den meisten Lösungsmitteln. — *Zimtaldehydanilglycin*,  $C_{17}H_{16}O_2N_2$ . Aus Zimtaldehyd. Rotes Pulver, l. in W. u. A. F. 120°. — *Protocatechualdehydanilglycin*,  $C_{15}H_{14}O_4N_2$ . Rotes Pulver, unl. in W. und den meisten Lösungsmitteln. Zers. sich, ohne zu schm. — *Vanillinanilglycin*,  $C_{10}H_{16}O_4N_2$ . Rotes Pulver. Zers. sich, ohne zu schm. Unl. in W. und den meisten Lösungsmitteln. — *Furfurolanilglycin*,  $C_{13}H_{12}O_3N_2$ . Dunkelbraunviolette Pulver. F. 135°, l. in W. und A.

2. Kondensation von Aldehyden mit p-Aminophenylloxaminsäure. *Benzaldehydaniloxaminsäure*. Das Chlorhydrat  $C_{15}H_{13}O_3N_2Cl$  entsteht aus Benzaldehyd und p-Aminophenylloxaminsäure in A. bei Ggw. von Salzsäure, wl. in A. u. W. F. 180°. — *Vanillinaniloxaminsäure*. Hydrochlorid,  $C_{13}H_{15}O_3N_2Cl$ . Analog aus Vanillin, wl. in A. und W. F. 170°. — *Zimtaldehydaniloxaminsäure*. Hydro-



chlorid,  $C_{17}H_{15}O_3N_3Cl$ . Rotes Pulver, wl. in A. und W. F. 125°. — *Furfurotaniloxaminsäure*. Hydrochlorid,  $C_{13}H_{11}O_4N_2Cl$ . Gelbes Pulver, wl. in A. und W. F. 130°.

3. Kondensation von Aldehyden mit p-Aminoacetanilid. *Benzaldehydacetaminoanil*. Hydrochlorid,  $C_{15}H_{15}ON_2Cl$ . Aus Benzaldehyd und p-Aminoacetanilid bei Ggw. von HCl. F. 165°. Etwas l. in W. unter Zers., swl. in den meisten Lösungsmitteln. — *Vanillinacetaminoanil*. Hydrochlorid,  $C_{16}H_{17}O_3N_2$ . Analog aus Vanillin. F. 208°. Etwas l. in W. unter Zers., swl. in den meisten Lösungsmitteln. — *Zimtaldehydacetaminoanil*. Hydrochlorid,  $C_{17}H_{17}ON_2Cl$ . F. 195°. Löslichkeit wie vorstehend. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 251—256. 26/7. Wien. Lab. f. chem. Technol. organ. Stoffe. Techn. Hochschule.) POSNER.

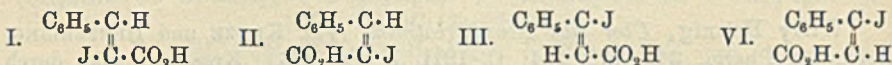
Willy Hennig, *Über das Benzylkreatinin*. (Vgl. KUNZE und HENZERLING, Arch. der Pharm. 248. 578. 594; C. 1911. I. 385. 386.) Kreatinin geht durch 6-stdg. Erhitzen mit Benzylchlorid im Rohr auf 136—140° in Benzylkreatininhydrochlorid,  $C_9H_9(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N_3O \cdot HCl$ , blaßgelbliche Nadeln, schwärzt sich bei 230°, verkohlt bei noch höherer Temp., ll. in W., swl. in absol. A., über.  $C_{11}H_{13}ON_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , gelbe Nadeln aus sd. W., F. 158°. ( $C_{11}H_{13}ON_3 \cdot HCl$ )<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, rote Krystalle aus W., F. 177—178°, in W. wesentlich leichter l. als das Aurat. Das durch Zers. des Hydrochlorids mit Bleihydroxyd gewonnene, sirupöse Benzylkreatinin,  $C_{11}H_{13}ON_3$ , scheidet sich aus A. + Ä. in kleinen, blaßgelblichen Krystallen, F. 225°, ll. in W. und A., ab. Die Oxydation des Benzylkreatininhydrochlorids mit  $KMnO_4$  in wss. Lsg. führte bei 50—60° zu Oxalsäure und einer in weißen, bei 120—122° schm. Blättchen krystallisierenden Verb. mit 17,89% N-Gehalt, während bei einer Wiederholung der Oxydation bei 30—40° neben Oxalsäure *Benzylmethylguanidin* entstand. ( $C_9H_9N_3 \cdot HCl$ )<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, Krystalle aus 20%ig. HCl, F. 148°.  $C_9H_9N_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , leicht zers., bei 190—191° schm. Nadeln. — Der N-Gehalt des bei 120 bis 122° schm. Oxydationsprod. stimmt annähernd auf *Benzylmethylharnstoff*, doch schm. ein aus s. Benzylmethylthioharnstoff und  $AgNO_3$  in alkoh. Lsg. dargestelltes Präparat bereits bei 98—99°. (Arch. der Pharm. 251. 396—400. 23/8. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Thomas Campbell James, *Die Jodzimtsäuren*. Von den vier theoretisch möglichen Jodzimtsäuren mit dem Jod in der Seitenkette sind drei bekannt, die sämtlich als  $\beta$ -Säuren,  $C_6H_5 \cdot CJ : CH \cdot CO_2H$ , beschrieben sind. Die beiden von MICHAEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3640; C. 1901. II. 1307) dargestellten SS. sind nun ihrer Bildungsweise nach, Anlagerung von HJ an Phenylpropionsäure, sehr wahrscheinlich  $\beta$ -Säuren; auch sprechen alle Eigenschaften dafür, daß die S. vom F. 188° die Allosäure ist. ORTOLEVAS Säure (Gazz. chim. ital. 29. I. 503; C. 99. II. 527) ist aber offenbar aus  $\alpha, \beta$ -Dijod- $\beta$ -phenylpropionsäure unter Abspaltung von HJ entstanden, und diese Rk. muß nach den Erfahrungen bei den Chlor- und Bromzimtsäuren zur  $\alpha$ -Säure,  $C_6H_5 \cdot CH : CJ \cdot CO_2H$ , führen; die Umwandlung dieser S. in Benzoylessigsäure u. Acetophenon kann als zwingender Beweis für die  $\beta$ -Stellung des Jods nicht anerkannt werden, da die Wrkg. des Alkalis in einer Abspaltung von HJ bestehen kann, der einer Anlagerung von W. in der Weise folgt, daß das Hydroxyl in die  $\beta$ -Stellung tritt. Dieselbe S. wurde auch aus  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -jod- $\beta$ -phenylpropionsäure bei der Einw. von Pyridin erhalten, wodurch die  $\alpha$ -Stellung des Jods ebenfalls sehr wahrscheinlich gemacht wird. Bei einem Vers., die  $\alpha, \beta$ -Dijod- $\beta$ -phenylpropionsäure aus  $\alpha, \beta$ -Dioxy- $\beta$ -phenylpropionsäure und HJ zu machen, wurde die noch unbekante vierte S., die  $\alpha$ -Jodallozimtsäure, erhalten.

Experimentelles.  $\beta$ -Jodzimtsäure (III.), Krystalle aus verd. A., F. 127 bis 128°. — K-Salz, Tafeln aus A.; 100 g A. lösen bei ca. 15° 3,950 g Salz; zur Trennung



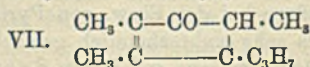
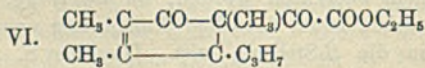
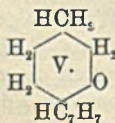
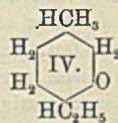
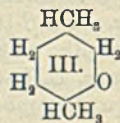
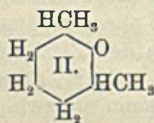
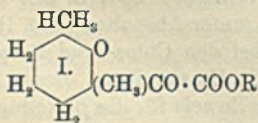
von der  $\beta$ -Alloisäure geeignet. —  $\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{J})_2$ , gelblichweiße Tafeln aus W.; 100 g W. lösen bei  $15^\circ$  1,863 g. — Die S. ist gegen Licht beständig; die Konstante der Geschwindigkeit der Abspaltung von HJ unter B. von Phenylpropionsäure beträgt  $k^{15} = 0,00435$ , die Veresterungskonstante mit Methylalkohol in Ggw. von 0,1-n. HCl  $k^{15} = 0,01684$ , die Affinitätskonstante  $k = 404 \times 10^{-6}$ . —  $\beta$ -Jodalozimsäure (IV.), Krystalle aus A., F. 186—188°. — K-Salz, Tafeln aus A.; 100 g A. lösen bei  $15^\circ$  18,32 g Salz. —  $\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{J})_2$ , farbloses Krystallpulver mit  $4\text{H}_2\text{O}$  aus W.; 100 g W. lösen bei  $15^\circ$  6,263 g wasserfreies Salz. — Die S. verwandelt sich im Sonnenlicht langsam in die stereoisomere Form; die Umwandlung in Phenylpropionsäure durch Alkali erfolgt mit  $k^{15} = 0,00002155$ ; die Veresterungskonstante ist  $k^{15} = 0,02695$  (0,1-n. HCl), die Affinitätskonstante  $k = 231 \times 10^{-6}$ .



$\alpha$ -Jodzimsäure (I.), farblose Nadeln aus Bzl., F.  $162^\circ$ , wird beim Aufbewahren gelb. — Anilinsalz,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , gelbliche Nadeln aus Bzl. + PAe., F.  $108^\circ$ . — Pyridinsalz, aus 5 g  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -jod- $\beta$ -phenylpropionsäure in 20 ccm A. und 5 g Pyridin bei 3-tägigem Stehen, F.  $165^\circ$ ; Perjodid,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{J} \cdot \text{J}_2$ , rote Prismen, zers. sich bei  $110^\circ$ . — Die S. ist im Sonnenlicht beständig; die Abspaltung von HJ durch Alkali erfolgt mit  $k^{15} = 0,0000281$ , die Veresterung mit Methylalkohol in Ggw. von 0,1-n. HCl mit  $k^{15} = 0,00273$ ; die Affinitätskonstante ist  $k = 502 \times 10^{-6}$ . —  $\alpha$ -Jodalozimsäure,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$  (II.), aus 4 g  $\alpha, \beta$ -Dioxy- $\beta$ -phenylpropionsäure u. 10 ccm konz. HJ in 14 Tagen bei gewöhnlicher Temp., Krystalle aus Bzl., F.  $130^\circ$  (Zers.), Affinitätskonstante  $k = 5800 \times 10^{-6}$ ; Alkali zers. zu Phenylacetylen. — Anilinsalz,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$ , aus Bzl. durch PAe. gefällt, zers. sich oberhalb  $120^\circ$ . (Journ. Chem. Soc. London 103. 1368—78. Juli. Aberystwyth. The EDWARD DAVIES Chem. Labb.)

FRANZ.

A. Kötz und K. Blendermann, Alkylierung von Ketonen mittels  $\beta$ -Ketonoxal-estern. (Kurze Notiz s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3702; C. 1913. I. 409.) Die Vf. haben gefunden, daß sich  $\beta$ -Ketonoxalester der Fett- und hydroaromatischen Reihe direkt alkylieren und durch „Ketonspaltung“ in alkylsubstituierte Ketone überführen lassen. Acetonmethyloxalester. Aus Natriumacetonoxalester u. Methyljodid. Liefert beim Kochen mit 10%ig. Natronlauge Methyläthylketon. Kp.  $81^\circ$ . Dimethyl-1,3-cyclohexanon-2-oxalester-3 (I.). Aus Oxalester, o-Methylcyclohexanon, Natriummethylat und Methyljodid. Liefert beim Kochen mit 10%ig. Natronlauge Dimethyl-1,3-cyclohexanon-2 (II.). Kp.  $174$ — $176^\circ$ . Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3-oxalester-4. Aus m-Methylcyclohexanon, Oxalester, Natriumäthylat und Methyljodid.



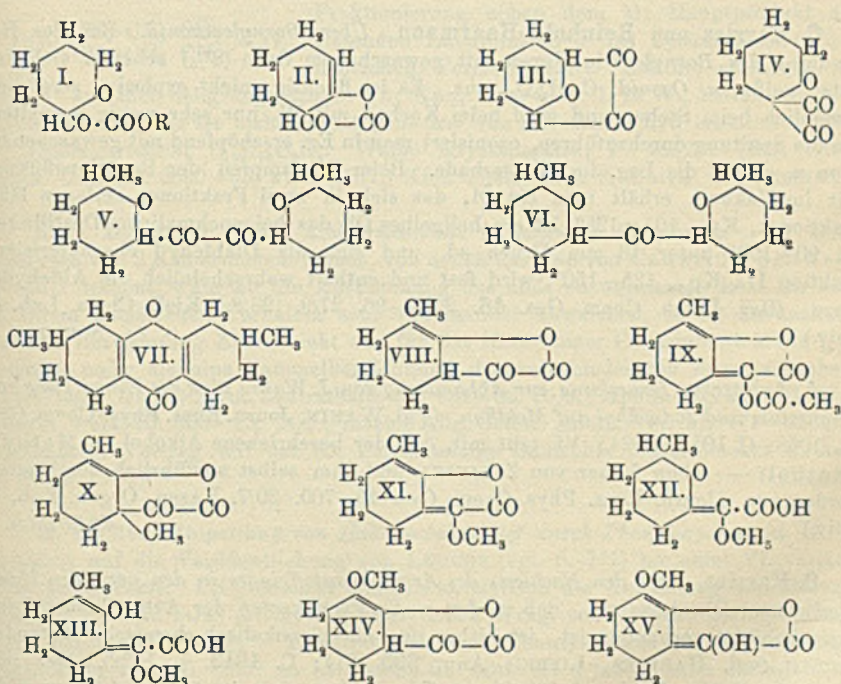
Liefert beim Kochen mit 10%ig. Natronlauge Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$  (III.). Wasserklares Öl von menthonartigem Geruch. Kp.<sub>10</sub>  $51^\circ$ . Oxim,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$ . F.  $97$ — $98^\circ$ . — Methyl-1-äthyl-4-cyclohexanon-3-oxalester-4. Aus Natrium-4-methyl-



1-cyclohexanon-3-oxalester-4 und Äthyljodid. Liefert beim Kochen mit 10%ig. Natronlauge *Methyl-1-äthyl-4-cyclohexanon-3*,  $C_9H_{18}O$  (IV.). Wasserklares, nach Menthon riechendes Öl.  $Kp_{17}$  81—82°. — *Methyl-1-benzyl-4-cyclohexanon-3-oxalester-4*. Aus m-Methylcyclohexanon, Oxalester, Natriumäthylat und Benzylchlorid. Liefert beim Kochen mit 10%ig. Natronlauge *Methyl-1-benzyl-4-cyclohexanon-3*,  $C_{14}H_{18}O$  (V.). Wasserklares, süßlich riechendes Öl.  $Kp_{15}$  176°. — *Methylisothujon-oxalester*,  $C_{13}H_{22}O_4$  (VI.). Aus Isothujon, Oxalester, Natriumäthylat u. Methyljodid.  $Kp_{11}$  183°. Liefert beim Kochen mit 10%ig. Natronlauge *Methylisothujon*,  $C_{11}H_{18}O$  (VII.).  $Kp.$  229—231°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 257—60. 26/7. [Juni.] Göttingen.)

POSNER.

**A. Kötz und J. Meyer**, *Die Einwirkung von Oxalester auf cyclische Ketone*. Aus 1 Mol. Cycloketon und 1 Mol. Oxalester können entstehen Cycloketon-oxalester (I.), Cycloketenoloxalsäurelactone (II.), Oxalyl- $\alpha,\alpha'$ -cycloketone (III.) und Oxalyl- $\alpha,\alpha'$ -cycloketone (IV.). Nach den bisherigen Verss. entstehen Cycloketon-oxalester (I.) hauptsächlich bei niederer Temp. und kurzer Reaktionsdauer, Cycloketenoloxalsäurelactone (II.) hauptsächlich bei höheren Temp. und längerer Dauer. Letztere sind jedoch bisher nur bei in 2-Stellung zum Carbonyl substituierten Cycloketonen beobachtet worden. 1 Mol. Cycloketon u. 2 Mol. Oxalester konnten bisher nur in einem einzigen Falle (Cyclopentanon-2,5-dioxalester) kondensiert werden. Die bei der Kondensation von 2 Mol. Cycloketon und 1 Mol. Oxalester zu erwartenden Tetraketone (V.) spalten vermutlich beim Erhitzen Kohlenoxyd ab und liefern Triketone (VI.). Solche Triketone wurden aus Cyclohexanon und o-Methylcyclohexanon erhalten. Aus m- und p-Methylcyclohexanon entstehen um ein Mol.  $H_2O$  ärmere Prodd., vermutlich  $\gamma$ -Pyronderivate vom Typus VII.



Experimenteller Teil. *Suberon-2-oxalester-1*,  $C_{11}H_{18}O_4$ . Aus Cycloheptanon, Oxalester und Natriumäthylat.  $Kp_{13}$  146—148°. — *Methyl-1-cyclohexen-1-ol-2-oxal-* XVII. 2.



*säure-3-lacton*,  $C_9H_{10}O_3$  (VIII.). Aus o-Methylcyclohexanon, Oxalester und Natriumäthylat. Farblose Krystalle aus Methylalkohol. F. 141°. Reduziert FEHLINGSche Lsg. Gibt mit  $FeCl_3$  erst nach einigem Stehen Rotfärbung. *Acetylverb.*,  $C_{11}H_{12}O_4$  (IX.). Krystalle aus verd. Methylalkohol. F. 78°. — *Dimethyl-1,3-cyclohexen-1-ol-2-oxalsäure-3-lacton*,  $C_{10}H_{12}O_3$  (X. oder XI.). Aus o-Methylcyclohexanon, Oxalester, Natriumäthylat und Methyljodid. Krystalle aus A. F. 87°. Etwas l. in h. W.  $FeCl_3$  gibt keine Färbung. Liefert beim Kochen mit überschüssiger Natronlauge o-Methylcyclohexanon zurück, mit der berechneten Menge KOH dagegen das Salz der Säure  $C_{10}H_{14}O_4$  (XII. oder XIII.). Die freie S. bildet eine farblose Fällung vom F. 139°. — *Methoxy-1-cyclohexen-1-ol-2-oxalsäure-3-lacton*,  $C_9H_{14}O_4$  (XIV. oder XV.). Aus Methoxycyclohexanon, Oxalester und Natriummethylat. Feste, weiße M., die nicht krystallinisch zu erhalten war. F. 51°. — *Dimethyl-1,4-cyclohexen-1-ol-2-oxalsäurelacton*,  $C_{10}H_{12}O_3$ . Aus 1,4-Dimethylhexanon-3 mit Oxalester u. Natriumäthylat. Unbeständige Krystalle aus Methylalkohol. F. 158—159°. — *Isopropyl-1-methyl-4-cyclohexen-1-ol-2-oxalsäure-3-lacton*,  $C_{13}H_{16}O_3$ . Aus Menthon, Oxalester und Natrium. Zersetzliche Krystalle aus Methylalkohol. F. 142,5° unter Zers.

*Triketon*,  $C_{13}H_{18}O_3$  (analog VI.). Aus Cyclohexanon, Oxalester und Natriumäthylat. Kp.<sub>13</sub> 170°. Krystalle. F. 127°. Die Krystalle geben mit  $FeCl_3$  keine Färbung. — *Triketon*,  $C_{15}H_{20}O_3$  (VI.). Aus o-Methylcyclohexanon, Oxalester und Natriumäthylat. Kp.<sub>14</sub> 181°.  $FeCl_3$  gibt rotviolette Färbung. — *Verb.*  $C_{15}H_{20}O_2$  (VII.?). Aus m-Methylcyclohexanon, Oxalester und Natriumäthylat. Krystalle. F. 121°.  $FeCl_3$  gibt keine Färbung. — *Verb.*  $C_{15}H_{20}O_2$  (analog VII.). Aus p-Methylcyclohexanon, Oxalester und Natriumäthylat. Krystalle. F. 91°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 261—72. 26/7. [Juni.] Göttingen.) POSNER.

C. Harries und Reinhold Haarmann, *Über Bornylenozonid*. Bei der Behandlung des *Bornylens* in Hexan mit gewaschenem Ozon (8%) scheidet sich das feste, weiße, n. *Ozonid*,  $C_{10}H_{16}O_3$ , aus. Es ist flüchtig, nicht explosiv, zers. sich allmählich beim Stehen und wird beim Kochen mit W. nur sehr wenig gespalten. Um die Spaltung durchzuführen, ozonisiert man in Eg. erschöpfend mit gewaschenem Ozon u. erhitzt die Lsg. im Wasserbade. Beim Eindampfen der Reaktionsflüssigkeit im Vakuum erhält man ein Öl, das sich in zwei Fraktionen zerlegen läßt. Fraktion I., Kp.<sub>18</sub> 105—125°, ist ein hellgelbes Öl, das bei nochmaligem Destillieren bei 90—100° unter 16 mm Druck sd. und sich als Dialdehyd charakterisiert. Fraktion II., Kp.<sub>18</sub> 125—150°, wird fest und enthält wahrscheinlich die Aldehydsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2595—96. 27/9. [28/8.] Kiel. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

A. Arbusow, *Bemerkung zur Abhandlung von J. Wanin über die Einwirkung von Magnesium und Jodmethyl auf Menthon*. (Vgl. WANIN, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1068; C. 1913. I. 24.) Vf. teilt mit, daß der beschriebene Alkohol — Methylmenthol — schon früher von ZELINSKI und ihm selbst ausführlich beschrieben worden ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 700. 20/7. Kasan. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

C. Harries, *Über den Nachweis des Achtkohlenstoffringes in den normalen Kautschukarten*. Die Annahme, daß in den n. Kautschukarten der Achtkohlenstoffring fertig gebildet vorhanden ist, ist bisher nur auf physikalisch-chemische Methoden gestützt (vgl. HARRIES, LIEBIGS Ann. 395. 211; C. 1913. I. 1022). Der rein chemische Nachweis des Achtkohlenstoffringes hat sich jetzt gleichfalls verwirklichen lassen. Wie der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 733; C. 1913. I. 1422) gezeigt hat, läßt sich aus dem Dihydrochlorkautschuk mittels Pyridin HCl wieder



abspalten, und ein Kautschuk regenerieren, der sich in manchen Beziehungen von dem Ausgangsstoffe, sowohl natürlichem, wie künstlichem Kautschuk, unterscheidet. Dieses Regenerat gibt mit Ozon ein Diozonid. Bei der Spaltung desselben wird eine Reihe von Körpern erhalten, die beweisen, daß das Regenerat ein Gemisch von mindestens drei verschiedenen Kautschukarten darstellt, die durch Wanderung der Doppelbindungen innerhalb des Achtkohlenstoffringes bei der Abspaltung von HCl entstanden sein müssen. Ein großer Teil des Kautschuks wird in seiner ursprünglichen Form regeneriert, wie das reichliche Auftreten von Lävulinaledehyd u. Lävulinsäure beweist. Ferner entstehen noch andere Prodd., unter denen neben viel Ameisensäure das *Cyclooctadion-(1,5)* das wichtigste ist. — Die Ergebnisse der Unters. veranlassen den Vf., nochmals (vgl. HARRIES, l. c.) darauf hinzuweisen, daß die Eigenschaft des Kautschuks, HCl ohne wesentliche Änderung seiner Molekülgröße zu binden, auf eine besondere Kraft des komplexen Moleküls zurückgeführt werden muß.

*Dihydrochlorkautschuk* (aus natürlichem Parakautschuk) wird mit wasserfreiem Pyridin auf 130—140° erhitzt und die erhaltene zähe M. in Essigester mit starkem, gewaschenem Ozon behandelt. Das Rohozonid wird im Vakuum von Essigester möglichst befreit und mit W. auf 125° im Ölbad erhitzt. Die wss. Lsg. wird filtriert, mit CaCO<sub>3</sub> neutralisiert und nach nochmaligem Filtrieren zum Sirup im Vakuum eingedampft. In dem Abdampfrückstand werden die Ca-Salze von den Aldehyden und Ketonen durch wiederholtes Ausschütteln mit absol. Ä. getrennt. Die Unters. der Ca-Salze ergibt beträchtliche Mengen von Ameisensäure, große Mengen von Lävulinsäure u. eine ölige Ketonsäure, vielleicht CH<sub>3</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>H. Die äth. Lsg. liefert beim Abdunsten ein braunes Öl, das bei der Fraktionierung neben dem als Hauptprodukt auftretenden Lävulinaledehyd das *Cyclooctadion-(1,5)* (s. nebensteh. Formel) liefert. Blätter, schm. ca. bei 20—24° zu einer hellgrüngefärbten Fl.; Kp.<sub>14</sub> 107—110°; l. in W., liefert mit FeCl<sub>3</sub> keine Färbung. Es ist bisher nicht ganz frei von Lävulinaledehyd erhalten worden. — *Disemicarbazon*, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Weiße Krystallmasse, F. 186,5°. (Ber. Dtach. Chem. Ges. 46. 2590—95. 27/9. [23/7.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Karl Dieterich, *Über westafrikanische (Kamerun-) Elemiharze*. Vf. bringt Analysen von 2 Kamerunelemiharzen, von denen das eine von Canarium Schweinfurthii stammt, während die Abstammung des anderen unbekannt ist. Da beide in ihrem chemischen Verhalten sehr voneinander abweichen, so ist anzunehmen, daß die Bezeichnung Elemi nicht nur für das Harz obiger Canariumart allein geht, sondern mehr als eine Sammelbezeichnung der verschiedensten Burseraceenharze aufzufassen ist. (Pharm. Zentralhalle 54. 981—83. 25/9.; Apoth.-Ztg. 28. 771. 27/9.; Pharm. Post 46. 808—10. 24/9.; Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 51. 471—72. 27/9. Helfenberg. Vortrag auf der 85. Versammlung Deutscher Naturforscher u. Ärzte in Wien 1913.) GRIMME.

H. Lecher, *Abspaltung von Halogenwasserstoff durch Phosphorpenoxyd*. I. Im Hinblick auf die Veröffentlichung von LEUCBS (vgl. S. 771) berichtet Vf. vorläufig über seine Verss. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bewirkt vielfach katalytisch die Abspaltung von Halogenwasserstoff, und zwar erfolgt die katalytische Wrkg. schon durch geringe Mengen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei etwa 140—200°. Erwärmt man z. B. Benzoylchlorid mit überschüssigem Naphthalin auf 180—200°, so tritt keine Rk. ein. Wird jedoch eine geringe Menge P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zugesetzt, so erfolgt lebhaftere HCl-Entw., nach deren Beendigung sich aus dem Reaktionsprod. ein Gemisch von viel α- u. weniger β-Naphthylphenylketon isolieren läßt. Ausbeute 90% der Theorie. Verwendung größerer Mengen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wirkt



ungünstig. Ein Nachteil des neuen Katalysators ist die hohe Temp., bei welcher die Rkk. eintreten. Reaktionsgemische, welche unter dieser Temp. sd., müssen im Einschmelzrohr oder Autoklaven erhitzt werden. Der gebildete HCl kann dann nur zeitweise entfernt werden, wodurch die Rk. stark verzögert wird. So erfolgt die B. von Benzophenon aus Benzoylchlorid und Bzl. im Einschmelzrohr recht langsam.

Kocht man *Benzylchlorid* mit wenig  $P_2O_5$ , so wird in kurzer Zeit alles Cl als HCl abgespalten, u. es entsteht ein Gemenge von KW-stoffen. — *Triphenylchlor-methan* zerfällt über  $250^\circ$  in HCl u. KW-stoffe, von denen bisher 9-Phenylfluoren und Triphenylmethan isoliert wurden. In Ggw. von  $P_2O_5$  erfolgt die gleiche Zers. um etwa  $100^\circ$  tiefer. — Die katalytische Wrkg. des  $P_2O_5$  ist nicht auf Metaphosphorsäure oder auf gebildete  $POCl_3$  zurückzuführen. Nach dem Vers. kann der wirksame Katalysator wiedergewonnen werden. —  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Naphthylphenylketon*, aus Benzoylchlorid und Naphthalin in Ggw. von  $P_2O_5$  bei  $180$ — $200^\circ$ . Der Katalysator läßt sich wiedergewinnen, wenn man das Reaktionsprod. mit Bzl. extrahiert. Das hinterbleibende schwarze Pulver zers. sd. Benzylchlorid noch lebhaft unter HCl-Entw. — *Benzophenon*, aus Benzoylchlorid und Bzl. +  $P_2O_5$  im Rohr bei  $180$ — $200^\circ$  unter zeitweiligem Ablassen des HCl. — Trockenes HCl wirkt bei  $260^\circ$  nicht auf  $P_2O_5$  ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2664—68. 27/9. [8/8.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) Jost.

A. E. Tschitschibabin, *Über Isomerie des Tri- $\alpha$ -naphthylcarbinols, den Herren J. Schmidlin und M. Bergmann zur Entgegnung.* Vf. hat früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 760; C. 1912. I. 577) nachgewiesen, daß von zwei von SCHMIDLIN, MASSINI beschriebenen isomeren Tri- $\alpha$ -naphthylen die eine das wahre Tri- $\alpha$ -naphthylcarbinol vorstellt, während die andere sein Oxydationsprod., das  $\alpha$ -Naphthyl-di- $\alpha$ -naphthofluorenol, ist. Diese Beobachtungen hält Vf. auch aufrecht gegenüber den Ausführungen von SCHMIDLIN, BERGMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3203; C. 1913. I. 110). — Beim Umkrystallisieren des *Tri- $\alpha$ -naphthylcarbinols* aus Bzl. wird die Bzl.-Verb. zurückerhalten; die Krystallätherverb. wird erhalten, wenn man die Verb. in wenig sd. Amylacetat löst und nach dem Erkalten mit viel Ä. versetzt; Nadeln oder Prismen; F.  $102$ — $103^\circ$ ; wird durch Luftsauerstoff rasch oxydiert. Nach neueren Beobachtungen läßt sich der F. des Trinaphthylcarbinols erhöhen; die Prismen schm. anscheinend unter langsamer Zers. unscharf bei  $160$ — $180^\circ$ . — Alle Präparate wurden in Bzl. beim Schütteln schon nach einem Tage durch den Luftsauerstoff völlig oxydiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2554—56. 27/9. [14/6.] Moskau. Techn. Hochschule.) Jost.

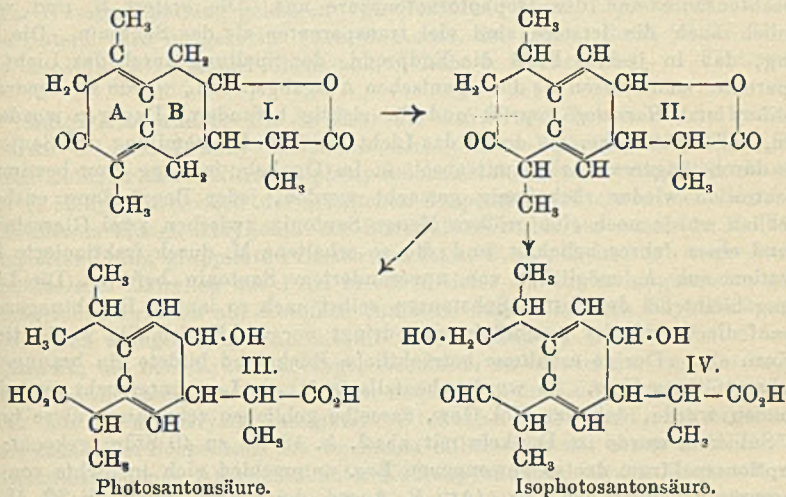
Wilhelm Schneider und Ludwig A. Schütz, *Untersuchungen über Senfölykoside. II. Glucocheirolin.* (I. vgl. SCHNEIDER, LOHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2954; C. 1912. II. 2065.) Es ist gelungen, das *Cheirolingucosid* rein herzustellen. Das nunmehr *Glucocheirolin* genannte Glucosid (entsprechend GADAMER, Arch. der Pharm. 237. 111. 507; C. 99. I. 887; II. 719) hat die Zus.:  $K \cdot C_{11}H_{30}O_{11}NS_3 + H_2O$ , bildet kaum hygroskopische Nadelchen (aus  $90\%$ ig. A.) vom F.  $158$ — $160^\circ$ , welche wie das Sinigrin das Mol. Krystallwasser sehr fest gebunden enthalten, im Gegensatz zu Sinigrin aber völlig geschmacklos ist; es ist sl. in W., spurenweise l. in h. absol. A., sonst unl.;  $[\alpha]_D^{37}$  der wss. Lsg. im 2 dm-Rohr =  $-21,56^\circ$  ( $c = 4,892$ ,  $\alpha = -2,11$ ). Es stellt ein vollkommenes Analogon des Sinigrins (myronsauren Kaliums) vor. Durch Myrosin wird es glatt unter B. von Cheirolin zerlegt; beim Kochen in salzsaurer Lsg. in Anwesenheit von  $BaCl_2$  spaltet es allmählich quantitativ 1 Mol. Schwefelsäure ab u. mit Silbernitrat liefert es in wss. Lsg. unter Abspaltung von 1 Mol. Glucose *Cheirolinsilbersulfat*,  $C_8H_9O_2NS_3$ ,  $Ag_2SO_4 + H_2O$ ;



diese Silberverb. liefert beim Kochen mit wss. Lsgg. von Chloriden glatt Cheirolin. Das Cheirolinsilbersulfat bildet federförmige Nadelchen oder ein mikrokristallinisches Pulver, welches sich bei 154° unter Schwärzung zers.; im Sonnenlicht färbt es sich allmählich violett, dann schwarz; im Gegensatz zum Allylsenfölsilbersulfat ist es in k. W. etwas, in kochendem beträchtlich l.; es ist sl. in NH<sub>3</sub>; die ammoniakal. Lsg. zers. sich allmählich unter Schwärzung.

Auf Grund seiner Rkk. wird dem Glucocheirolin eine analoge Konstitution zugewiesen, wie sie GADAMER für das Sinigrin wahrscheinlich gemacht hat, nämlich: CH<sub>5</sub>·SO<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·N : C(O·SO<sub>2</sub>·OK)(S·C<sub>3</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2634—40. 27/9. [8/8.] I. Chem. Inst. Univ. Jena.) BLOCH.

Arnaldo Piutti, *Das Absorptionsspektrum des weißen und des gelben Santonins*. Nach FRANCESCONI und VENDITI (vgl. Gazz. chim. ital. 32. I. 296; C. 1902. I. 1402; Mem. Soc. dei XL. [3] 13. 111. 116) wird das Santonin in Eg.-Lsg. ausschließlich durch die Einw. des Lichtes derart zerlegt, daß die Doppelbindungen im Ring A des Santonins (I.) sich in den Ring B verlegen, u. daß das so entstandene Zwischenprod. (II.) in Ggw. von W. oder anderer Lösungsmittel die Elemente des Wassers addiert, wobei der Ring A sich zwischen dem Carbonyl u. dem Methylen öffnet (III., IV.):



Da nun die Eg.-Lsg. des Santonins am Sonnenlicht gelb wird, und erst wenn alles Santonin in Photosantonsäure und Isophotosantonsäure übergegangen ist, sich wieder entfärbt, meinen FRANCESCONI und VENDITI, daß die gelbe Farbe durch das Auftreten des Zwischenprod. (II.) bedingt ist. MONTE-MARTINI (vgl. Gazz. chim. ital. 32. I. 327; C. 1902. I. 1405) erteilt dem Zwischenprod. eine andere Formel, die sich aber von der obigen nur durch die veränderte Lage der Doppelbindungen unterscheidet. Vf. hat durch Unters. der Absorptionsspektren beider Formen diese Umwandlung verfolgt. Dazu diente ein Spektrograph mit Quarzlinse und -prisma. Als Lichtquelle wurden versucht: der Eisenbogen, die Spektrallampe von BECKMANN, die Nernstlampe u. der Kohlebogen. Gute Resultate lieferte auch statt reinen Eisens die Verwendung von Legierungen mit Chrom, Mangan und Wolfram. Zur Anfertigung der in der Arbeit veröffentlichten Photogramme diente eine Bogenlampe, deren Kohlen mit geschm. Fe-Salzen imprägniert waren, oder welche statt der vertikalen Kohlelektrode (—Pol) eine solche von reinem Eisen



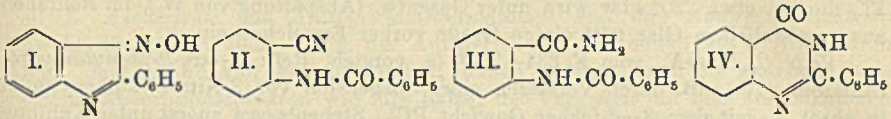
hatte. Diese Anordnung bot den Vorteil eines konstanten, an Linien reichen Spektrums bei kürzester Exposition. Aus den im Original mitgeteilten Kurventafeln ergibt sich, daß die Absorption mit dem Fortschreiten der Umwandlung wächst, welche ihrerseits wieder abhängig ist von der Dauer der Bestrahlung.

Je 50 ccm einer  $\frac{1}{100}$ -n. Lsg. von *weißem Santonin* in absol. A. wurden in 50 ccm fassende Kölbchen gegeben und durch Verdunstenlassen der Lsg. unter besonderen Vorsichtsmaßregeln dafür gesorgt, daß sich die Substanz in dünner, gleichmäßiger Schicht an den inneren Wänden des Kölbchens abschied. Dann wurden einige der so vorbereiteten Kölbchen dem Sonnenlicht ausgesetzt, wobei die Wärmestrahlen durch einen Schirm aus violetterm Glase abgeblendet wurden. Andere Kölbchen wurden zum Vergleich im Dunkeln gehalten. Die Gelbfärbung begann schon nach einer Stunde. Aufgenommen wurden die Proben nach 3, 9 und 30 Stdn. langer, sowie nach einjähriger Bestrahlung. Untersucht wurde in absol.-alkoh. Lsg., wendet man statt dessen wss. A. oder Bzl. an, so sind die beobachteten Differenzen viel geringer. Auch die Lsgg. des Santonins in verschiedenen Lösungsmitteln werden bei der Bestrahlung gelb; die Eg.-Lsg. sogar viel rascher als die feste Substanz. Die *Umwandlung* des Santonins in *Photosantoninsäure* und in *Isophotosantoninsäure* ließ sich an dem Gang der Absorptionskurve nachweisen; wahrscheinlich bildet sich ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen der Photosantoninsäure und der Isophotosantoninsäure aus. Die erstere S. und wahrscheinlich auch die letztere sind viel transparenter als das Santonin. Die Vermutung, daß in jedem Falle die Endprodd. der Spaltung durch das Licht viel transparenter sein müssen als die organischen Ausgangsprodd., wurde an *Asparagin*, *Milchsäure* und *Harnstoff* geprüft und für richtig befunden. Dagegen wurde gefunden, daß die Angabe, die durch das Licht bewirkte Umwandlung des Santonins könne durch längeres Kochen mit absol. A. im Dunkeln in Lsgg. von bestimmter Konzentration wieder rückgängig gemacht werden, jeder Begründung entbehrt. Schließlich wurde noch eine größere Menge Santonin zwischen zwei Glasseiben während eines Jahres belichtet und die so erhaltene M. durch fraktionierte Kristallisation aus A. möglichst von unverändertem Santonin befreit. (Die Lichtwirkung bleibt bei den festen Substanzen selbst nach so langen Belichtungszeiten stets auf die Oberfläche beschränkt und dringt nur verhältnismäßig wenig tief in das Korn ein.) Der so erhaltene beträchtliche Rückstand bildete ein braungelbes, intensiv gefärbtes Harz. Es wurde ebenfalls in  $\frac{1}{100}$ -n. Lsg. untersucht, wobei angenommen wurde, daß das Mol.-Gew. dasselbe geblieben sei. Auch diese braungelbe Substanz wurde im Dunkeln mit absol. A. 12 bis zu 40 Stdn. gekocht; das Absorptionsspektrum der so gewonnenen Lsg. unterschied sich in nichts von dem der ursprünglichen gelben Lsg. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 192 bis 204. 7/9. [27/8.\*] Neapel. Chem.-Pharm. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

Luigi Alessandri, *Die Struktur des 3-Nitroso-2-phenylindols*. I. Mitteilung. Zum weiteren Beweis für die Oximnatur dieser Verb. (I.) hat sie Vf. der von ANGELI und ihm entdeckten, für Oxime charakteristischen Rk. (vgl. S. 962) unterworfen. Bei 253° etwa schm. das Nitrosophenylindol und wird unter Gasentw. zers., aber diese Zers. verläuft viel komplizierter wie in den bisher beobachteten Fällen (l. c.), das zugrunde liegende Keton konnte nicht isoliert werden. Dagegen wurden geringe Mengen einer Verb.  $C_{14}H_{10}ON_2$  (*o-Benzoylaminobenzonitril*), Kristalle, F. 156°, erhalten identisch mit der aus Benzoylchlorid und *o*-Aminobenzonitril erhaltenen Verb. (II.). Es hat demnach eine bloße Öffnung des Pyrrolringes ohne weitergehende Spaltung des Moleküls stattgefunden. Dieselbe Verb. ist in der Literatur von PINNOW, SÄMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 623) mit dem F. 216° beschrieben. Es hat sich indessen herausgestellt, daß das Produkt vom



F. 216° nicht das *o*-Benzoylaminobenzonitril ist, sondern *o*-Benzoylaminobenzamid, daß ihm also die Formel  $C_{14}H_{11}O_2N_2$  (III.) zukommt. Der leichte Übergang der Verb. vom F. 156° in diejenige vom F. 216° durch kurzes Kochen mit verd. SS. erklärt diese Verwechslung. Übrigens ist das Amid bisher in der Literatur mit dem F. 218—219° (vgl. WEDDIGE, Journ. f. prakt. Ch. [2] 36. 141) beschrieben.

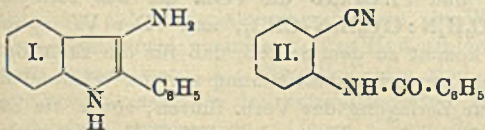


Bessere Resultate liefert die BECKMANNsche Umlagerung. Beim Behandeln des Nitrosophenylindols in äth. Suspension mit  $PCl_5$  bei gewöhnlicher Temp. wird *4*-Oxy-2-phenyldihydrochinazolin (*1,3*-Benzodiazin) (IV.) erhalten. Beim Erwärmen des Nitrosophenylindols (I.) mit Chlorzink entsteht neben anderen Prodd. in geringer Ausbeute ein weiteres Isomeres des Ausgangsmaterials  $C_{14}H_{10}ON_2$  vom F. ca. 228°. Dasselbe steht in enger Beziehung zu dem obigen Chinazolinderivat (IV.), da es durch Aufkochen mit Säuren oder verd. Alkalien in dieses übergeht. Daneben entsteht ein anderes stickstoffreicherer Prod. Auch aus dem Prod. vom F. 216° (III.) kann man durch Erwärmen zu demselben Chinazolinderivat (IV.) unter Wasserabspaltung gelangen (vgl. WEDDIGE, Journ. f. prakt. Ch. [2] 36. 141). Die Unters. wird fortgesetzt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 150 bis 155. 24/8. [31/7.\*] Florenz. Chem.-pharm. Lab. d. Hochschule.) CZENSNY.

Luigi Alessandri, *Die Struktur des 3-Nitroso-2-phenylindols*. II. Mitteilung. (I. Mitt. s. vorsteh. Ref.) Äthyläther des 3-Nitroso-2-phenylindols,  $C_{16}H_{14}ON_2$ , B. durch Zufügen von 3-Nitroso-2-phenylindol (1 Mol.) zu einer alkoh. Natriumäthylatlg. (1 Mol.) und Kochen der erhaltenen Suspension mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Äthyljodid am Rückflußkühler bis zur neutralen Rk. Orangefarbene, sternförmig gruppierte Prismen aus PAe., F. 42°; ll. in w., weniger in k. PAe., scheidet sich bisweilen aus PAe. in roten, tiefer als die vorhergehenden gefärbten rhombischen Prismen ab, dieselben enthalten augenscheinlich Krystallflüssigkeit u. sind etwas weniger l. in PAe. als die vorhergehenden; sie schm. bei 61° zu einer trüben Fl., die bei ca. 100° anfängt, Gasblasen zu entwickeln, und die bei ca. 110 bis 115° vollständig klar wird. Wird bei 100° an der Luft PAe.-frei. Krystallisiert auch aus A. mit Krystallflüssigkeit. Dieselbe Verb. wird auch erhalten durch Versetzen einer Suspension des trockenen Silbersalzes mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Äthyljodid unter Kühlung und nachheriges Erwärmen auf dem Wasserbade.

*Aminophenylindol*,  $C_{14}H_{12}N_2$  = I, B. durch Reduktion des Äthyläthers des 3-Nitroso-2-phenylindols gel. in A. mit Zink + Eg. bis zur vollständigen Entfärbung. Perlmutterglänzende, leicht violett gefärbte Schuppen aus Bzl., F. 177°. Identisch mit der Verb. von E. FISCHER. — Einw. der Wärme auf 3-Nitroso-2-phenylindol. Sobald die M. geschmolzen ist, entwickeln sich Gase, welche Jodstärkepapier bläuen. Bei 270—280° hört die Gasentw. auf. Man trennt von einer stark braunviolett gefärbten, amorphen M., welche nicht weiter untersucht wurde, durch Umkrystallisieren aus Bzl. *o*-Benzoylaminobenzonitril,  $C_{14}H_{10}ON_2$  = II., fast farblose Prismen oder seideglänzende Nadeln aus A., F. 156°. Identisch mit der Verb. aus

*o*-Aminobenzonitril bereitet nach FRIEDLÄNDER u. DINESMANN (vgl. Monatshefte f.





Chemie 19. 627; C. 99. I. 610), F. 50° — Benzoylchlorid und Kaliumcarbonat in trockenem Ä. durch 1-stdg. Kochen am Rückflußkühler unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit. Wird durch 1-stdg. Kochen mit verd. HCl + Ä. am Rückflußkühler in *o*-Benzoylaminobenzamid übergeführt,  $C_{14}H_{12}O_2N_2$  (Formel analog II.), farblose Nadeln aus Ä., schm. im Röhrchen aus Normalglas bei 116° zu einer etwas trüben Fl., die bei etwa 220° klar wird unter Gasentw. (Abspaltung von W.), im Röhrchen aus gewöhnlichem Glas tritt einige Grade vorher Erweichen ein.

Verb.  $C_{14}H_{10}ON_2$  vom F. 234—235° (s. vorsteh. Ref.: 4-Oxy-2-phenyldihydrochinazolin IV.). B. durch Versetzen einer Suspension von 3-Nitroso-2-phenylindol in absol. Ä. mit dem 3—4-fachen Gewicht  $PCl_5$ , Stehenlassen zuerst unter Kühlung mit W. dann bei gewöhnlicher Temp. und Zers. der Reaktionsflüssigkeit mit W.; seideglänzende, farblose Nadeln aus Ä., F. 234—235°; swl. in k., wl. in sd. Ä. — Verb.  $C_{15}H_{12}ON_2$ , B., man kocht die Verb.  $C_{14}H_{10}ON_2$  vom F. 234—235° mit einer absol. alkoh. Lsg. von Natriumäthylat und erhitzt die erhaltene Suspension mit Methyljodid im Rohr 4 Stdn. auf 120°; farblose Nadeln oder röhrenförmige Kristalle aus sd. Lg.; F. 131—132°. Identisch mit der Verb. von WEDDIGE (s. vorsteh. Ref.). Bei Einw. von Benzoylchlorid auf die Lsg. der Verb. vom F. 234 bis 235° in Pyridin 3 Stdn. im Rohr bei 100° wird die Verb. unverändert zurück erhalten. — Verb.  $C_{14}H_{10}ON_2$ . B. durch Erwärmen von Nitrosophenylindol mit dem 3—4-fachen seines Gewichtes Chlorzink kurze Zeit auf 195—205°; dabei schm. die M. unter Entw. von Gas und durchdringend riechender Dämpfe; Verreiben im Mörser mit sehr verd. HCl. Strohgelbe Schüppchen aus Ä., strohgelbe Nadeln aus sd. W., aus Ä. F. ca. 229°; aus Bzl. F. ca. 227—228°; wl. selbst in sd. Ä., sehr viel mehr l. in w., wl. in k. Bzl., swl. in sd. W., die alkoh. Lsg. fluoresciert blauviolett bis grünlich. Ist permanganatbeständig; l. in Alkalien und in verd. SS.; wird in der Kälte von ihnen nicht merklich angegriffen. Aus den alkoh. Mutterlauge läßt sich eine gelbliche, krystallinische Substanz vom F. ca. 100° isolieren.

Verb.  $C_{14}H_{10}ON_2$  (s. vorsteh. Ref.: 4-Oxy-2-phenyldihydrochinazolin IV.), entsteht neben einer Substanz — hellgelbe Nadeln aus Ä., F. 221—222°; enthält ca. 1,5% mehr Stickstoff, als die Formel  $C_{14}H_{10}ON_2$  verlangt — bei 5-stdg. Kochen von der eben beschriebenen Verb. vom F. 229° mit 25%ig.  $H_2SO_4$  am Rückflußkühler. Seideglänzende Nadeln aus Ä., F. 234°; identisch mit der Verb. aus Nitrosophenylindol u. Phosphorpentachlorid. Auch bei ca. 1-stdg. Kochen des Ausgangsmaterials (F. ca. 229°) mit 15%ig. Natronlauge wird dasselbe Chinazolinderivat erhalten. — Die letzten Mitteilungen über die Einw. von  $ZnCl_2$  auf das Nitrosophenylindol werden vom Vf. mit allem Vorbehalt gemacht, da die Unterss. hierüber noch nicht abgeschlossen sind. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 227—34. 7/9. [31/7.\*] Florenz. Chem.-Pharm. Lab. d. Kgl. Hochschule.)

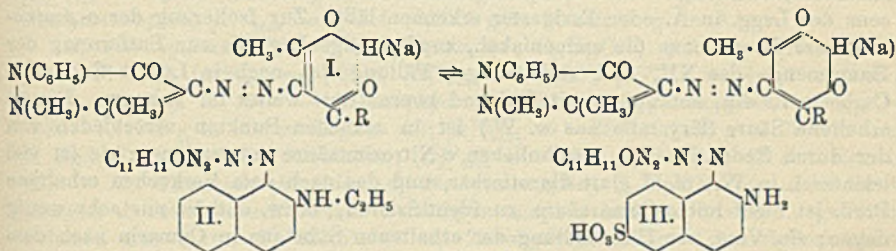
CZENSNY.

M. Scholtz, Zur Einwirkung des  $\alpha$ -Methylindols auf Ameisensäure. Das von dem Vf. (S. 687) beschriebene  $\alpha$ -Methylindyl- $\alpha$ -methylindolidenmethan,  $CH_3 \cdot C_8H_6N \cdot CH : C_8H_4N \cdot CH_3$ , ist bereits von ELLINGER und FLAMAND (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 7; 78. 365; C. 1911. I. 1420; 1912. II. 835), sowie von KÖNIG (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 216; C. 1911. II. 957) untersucht worden. Abweichend von dem Vf. und von KÖNIG fassen ELLINGER und FLAMAND die Verb. als das Methylindolidendimethylindylmethan,  $CH_3 \cdot C_8H_4N : C(C_8H_6N \cdot CH_3)_2$ , auf. Der Vf. spricht sich gegen diese Auffassung aus u. kommt zu dem Schluß, daß für die ELLINGER-FLAMANDsche Ansicht nur die Molekulargewichtsbestimmung spricht, während die chemischen Rkk., die zur B. oder zur Zerlegung der Verb. führen, sowie die Zus. der Salze die Indylindolidenformel fordern. — Nitrat des  $\alpha$ -Methylindyl- $\alpha$ -methylindolidenmethans,  $C_{15}H_{16}N_2$ ,  $HNO_3$ . Aus  $\alpha$ -Methylindol, Ameisensäure und  $HNO_3$ .



Rubinrote Oktaeder aus A. + Ä.; verwandelt sich oberhalb 220° allmählich in einen schwarzen Teer. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2539—42. 27/9. [21/7.] Greifswald. Pharmazeut. Abt. des chem. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

Gilbert T. Morgan und Joseph Reilly, *Nichtaromatische Diazoniumsalze*. Teil II. *Azoderivate aus Antipyridindiazoniumsalzen und ihre Absorptionsspektren*. Obwohl die gelben alkoh. Lsgg. der Antipyrinazo- $\beta$ -diketonderivate (S. 780) durch Alkali deutlich dunkler gefärbt werden, haben sie fast genau die gleichen ultravioletten Absorptionsspektren wie ihre Salze; der Vergleich mit den Stammketonen zeigt, daß die Wrkg. der Antipyrinazogruppe nur in einer erheblichen Verschiebung der Ketonabsorption zum Rot hin besteht; auch beim 1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazolon-4-azoacetessigsäureäthylester findet man das für diese Körperklasse charakteristische Band, obwohl Acetessigester selbst keine selektive Absorption zeigt. Hieraus u. aus der Verwandtschaft der Absorptionen der  $\beta$ -Diketone und ihrer Metallderivate (Journ. Chem. Soc. London 103. 78; C. 1913. I. 1578) kann geschlossen werden, daß die Antipyrinazo- $\beta$ -diketone ebenfalls innere Komplexsalze (HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3053; C. 1910. II. 1882) sind. Durch das Schema I., in welchem R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ist, wird ein Zusammenhang zwischen den Desmotropie- und Isoropesishypothesen einerseits mit der allgemeinen Theorie der inneren Komplexsalze andererseits hergestellt. Bei dem 1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazolon-4-azoäthylmethylketon, dessen Absorptionsband nur sehr flach ist, kann ein solcher Koordinationsring nicht gebildet werden.

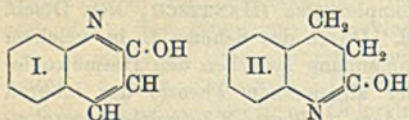


Experimentelles. 1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazolon-4-azoacetylaceton, unl. in W., l. in einem kleinen Überschuß NaOH; Na-Salz, orangebraune Tafeln aus W., zers. sich bei 215—220°. — 1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazolon-4-azobenzoylaceton, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> = C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub> · N<sub>2</sub> · C(CO · CH<sub>3</sub>) : C(OH) · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub> · N<sub>2</sub> · C(CO · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) : C(OH) · CH<sub>3</sub>, aus 1 Mol. Antipyrin-4-diazoniumchlorid in W. u. 1 Mol. Benzoylaceton in A. bei Zusatz von wss. Natriumacetat, hellgelbe, rechtwinklige Tafeln aus A., F. 142—143°, unl. in W., PAe., Ä., ll. in A., Bzl., sl. in Pyridin, Chlf. — 1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazolon-4-azoäthyl- $\beta$ -naphthylamin, C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>6</sub> (II.), aus Antipyrin-4-diazoniumchlorid und Äthyl- $\beta$ -naphthylamin in A. bei Zusatz von Natriumacetat zum Zers. des Hydrochlorids, rote Tafeln aus Methylalkohol, F. 186°, nach dem Sintern bei 184°, swl. in W., Ä., zl. in Bzl., ll. in A., Pyridin. C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>6</sub> · HCl, dunkelblaue Krystalle, zers. sich bei 135—140°, swl. in organischen Fl. — 1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazolon-4-(1'-azo- $\beta$ -naphthylamin-6'-sulfosäure, C<sub>31</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>S (III.), aus  $\beta$ -Naphthylamin-6-sulfosäure, in W. fein suspendiert, und Antipyrin-4-diazoniumchlorid; man zers. das Hydrochlorid mit Ammoniumacetat; rotbraune Krystalle aus verd. A.; die Alkalisalze sind gelb, die Salze mit SS. dunkelblau. Die Absorptionsspektren des Antipyrin-4-azo- $\beta$ -naphthylamins u. seiner Derivate sind in Original nachzusehen. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1494—1503. August. Dublin. Royal College of Science for Ireland.) FRANZ.



Hans Meyer und Robert Beer, *Über eine neue Synthese des Carbostyrils*. Die aus o-Chlorbenzaldehyd mittels der PERKINSCHEN Rk. darstellbaren o-Chlorzimsäure liefert beim Erhitzen mit wss.  $\text{NH}_3$  unter Zusatz von Kupferpulver oder -salzen primär ein Gemisch der isomeren o-Aminozimsäuren, die bei höherer Temp. unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  vollständig in Carbostyril (I.) übergehen. Die Ausbeute an Carbostyril ist unter geeigneten Bedingungen vorzüglich, dagegen gelingt es nicht, die Rk. so zu gestalten, daß man halbwegs befriedigende Ausbeuten an freier o-Aminozimsäure erhält. — Aus o-Chlorhydrozimsäure erhält man in analoger, völlig glatter Rk. Hydrocarbostyril = II. — Der mit Dimethylsulfat erhaltliche O-Methyläther des Carbostyrils wird sehr leicht, schon beim Erhitzen auf dem Wasserbad, selbst durch langes Stehen bei gewöhnlicher Temp., in den gut krystallisierenden N-Methyläther umgelagert, von dem er auf Grund seiner Nichtflüchtigkeit mit Wasserdampf getrennt werden kann.

Ohne Zuhilfenahme von Katalysatoren reagiert  $\text{NH}_3$  selbst bei sehr hoher Temp. und hohen Drucken mit o-Chlorzimsäure unter Substitution des Cl. Zur



*Darst. von Carbostyril* erhitzt man 50 g o-Chlorzimsäure mit 5 g Naturkupfer u. 250 ccm konz.  $\text{NH}_3$  30 Stdn. auf 160 bis 170° und krystallisiert aus viel W. oder aus A. um. Arbeitet man bei niedrigerer Temp., am besten bei 125–130°, so erhält

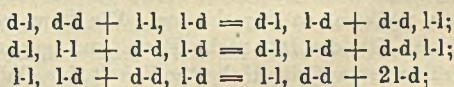
man immer neben mehr oder weniger großen Mengen von Carbostyril o-Aminozimsäure, deren Ggw. auch in Spuren sich an der intensiven blaugrünen Fluoreszenz der Lsg. in Ä. oder Essigester erkennen läßt. Zur Isolierung der o-Aminozimsäure dampft man die ammoniakal., kupferhaltige Lsg. bis zur Entfernung der Hauptmenge des  $\text{NH}_3$  und vollständigen Fällung des noch in Lsg. befindlichen Carbostyrils ein, entkupfert mit  $\text{H}_2\text{S}$  und konzentriert weiter im Vakuum. Die so erhaltene Säure (Krystalle aus w. W.) ist in manchen Punkten verschieden von der durch Reduktion der gewöhnlichen o-Nitrozimsäure entstandenen; sie ist viel leichter l. in W., nicht glatt diazotierbar, und das nach dem Verkochen erhaltene Prod. ist nicht mit o-Cumarsäure zu identifizieren, bezw. enthält nur sehr wenig davon; ein Vers. zur Umwandlung der erhaltenen Substanz in Cumarin nach dem Verf. von EBERT (LIEBIGS Ann. 226. 351) ergab nur Spuren des letzteren. — Offenbar gibt es außer der Cis- und der bis jetzt bekannten einen Transform der o-Aminozimsäure noch mindestens eine Transform, der auch eine der gewöhnlichen o-Cumarsäure nicht völlig gleichende Oxysäure entspricht. — In ihrem Äußeren gleicht die Aminozimsäure aus o-Chlorzimsäure der aus Nitrozimsäure erhaltenen. Sie verändert sich auch bei vielmonatlichem Stehen nicht und geht weder in wss. Lsg., noch mit HCl gekocht in Carbostyril über, wohl aber beim Erhitzen mit  $\text{NH}_3$  unter Druck auf 130° übersteigende Temp. Der nie ganz scharfe F. konnte nicht über 150° gebracht werden.

*Carbostyril-O-methyläther*, aus Carbostyril mit Diazomethan oder Dimethylsulfat, ist auch in reinstem Zustand schwach gelblich, frisch bereitet mit Wasserdämpfen vollkommen flüchtig, durch Dest. unter gewöhnlichem Druck, längeres Erwärmen auf dem Wasserbad oder längere Einw. des Sonnenlichts, sowie auch durch jahrelanges Stehen im Dunkeln geht er zum Teil in den N-Methyläther über. — *Hydrocarbostyril*, aus o-Chlorphenylpropionsäure mit wss.  $\text{NH}_3$  und Cu unter Druck bei 140–160° (30 Stdn.) in nahezu quantitativer Ausbeute; schwach gelbe Nadeln, F. 163°. — Einw. von  $\text{HNO}_2$  auf Carbostyril und Hydrocarbostyril liefert kein Cumarin, bezw. Hydrocumarin. (Monatshefte f. Chemie 34. 1173–79. 14/8. [24/4.])  
HÖHN.



William Jackson Pope und John Read, *Die zehn stereoisomeren Tetrahydrochinaldinomethylencampher*. (Vgl. S. 783.) Durch Mischen v. Lsgg. eines *Oxy-methylencamphers* in A. u. eines *Tetrahydrochinaldins* in 50%ig. Essigsäure wurden folgende Tetrahydrochinaldinomethylencampher erhalten: *d-Tetrahydrochinaldino-d-methylencampher*,  $C_{21}H_{27}ON = C_{10}H_{14}O : CH \cdot NC_{10}H_{13}$ , Nadeln aus PAe., F. 81°, sll. in organ. Fl.;  $[\alpha]^{20}_{5461} = -182^\circ$ ,  $[\alpha]^{20}_{5780} = -143^\circ$ ,  $[\alpha]^{20}_{5893} = -133^\circ$  (0,5020 g in 30 ccm Lsg. in A.); Endwerte der Mutarotation in Eg.:  $[\alpha]^{20}_{5893} = -95,5^\circ$  (0,1052 g in 30 ccm Lsg. in Eg.),  $[\alpha]^{20}_{5893} = -142^\circ$  (0,5009 g in 30 ccm Lsg. in Eg.);  $[\alpha]^{20}_{4359} = -598^\circ$  (0,1003 g in 30 ccm Lsg. in A.). — *l-Tetrahydrochinaldino-l-methylencampher*,  $[\alpha]^{20}_{5893} = +134^\circ$  (0,1108 g in 30 ccm Lsg. in A.). — *d-Tetrahydrochinaldino-l-methylencampher*,  $C_{21}H_{27}ON$ , gelbliche, rhombische (sphenoidisch?, a : b : c = 0,9630 : 1 : 0,7552; HUTCHINSON) Krystalle aus PAe., F. 111,5°, ll. in vielen organischen Fl.;  $[\alpha]^{20}_{5461} = -803^\circ$ ,  $[\alpha]^{20}_{5780} = -667^\circ$ ,  $[\alpha]^{20}_{5893} = -627^\circ$  (0,1030 g in 30 ccm Lsg. in Bzl.);  $[\alpha]^{20}_{5893} = -737^\circ$  (0,5017 g in 30 ccm Lsg. in A.);  $[\alpha]^{20}_{5893} = -671^\circ$  (0,1535 g in 30 ccm Lsg. in Eg.), Endwert der Mutarotation. — *l-Tetrahydrochinaldino-d-methylencampher*,  $[\alpha]^{20}_{5461} = +951^\circ$ ,  $[\alpha]^{20}_{5780} = +787^\circ$ ,  $[\alpha]^{20}_{5893} = +741^\circ$  (0,1109 g in 30 ccm Lsg. in A.),  $[\alpha]^{20}_{4483} = +1946^\circ$  (0,1056 g in 30 ccm alkoh. Lsg.),  $[\alpha]^{20}_{4359} = +2519^\circ$  (0,1061 g in 30 ccm Lsg. in A.). — *d-Tetrahydrochinaldino-d,l-methylencampher*,  $C_{21}H_{27}ON$ , monoklin-sphenoidische (a : b : c = 1,332 : 1 : 1,290;  $\beta = 74^\circ 0'$ ; HUTCHINSON) Prismen aus PAe., F. 83,5°;  $[\alpha]^{20}_{5461} = -577^\circ$ ,  $[\alpha]^{20}_{5780} = -475^\circ$ ,  $[\alpha]^{20}_{5893} = -440^\circ$  (0,1016 g in 30 ccm Lsg. in A.);  $[\alpha]^{20}_{5893} = -384^\circ$  (0,1062 g in 30 ccm Lsg. in Eg.), Endwert der Mutarotation;  $[\alpha]^{20}_{4359} = -1575^\circ$  (0,1030 g in 30 ccm Lsg. in A.). — *l-Tetrahydrochinaldino-d,l-methylencampher*,  $[\alpha]^{20}_{5893} = +444^\circ$  (0,1006 g in 30 ccm Lsg. in A.).

*d,l-Tetrahydrochinaldino-d-methylencampher*,  $C_{21}H_{27}ON$ , gelbliche Prismen aus PAe., F. 113°;  $[\alpha]^{20}_{5461} = +391^\circ$ ,  $[\alpha]^{20}_{5780} = +326^\circ$ ,  $[\alpha]^{20}_{5893} = +307^\circ$  (0,1066 g in 30 ccm Lsg. in A.). — *d,l-Tetrahydrochinaldino-l-methylencampher*,  $[\alpha]^{20}_{5893} = -307^\circ$  (0,1016 g in 30 ccm Lsg. in A.);  $[\alpha]^{20}_{5893} = -300^\circ$  (0,1018 g in 30 ccm Lsg. in A.). — *d,l-Tetrahydrochinaldino-d,l-methylencampher*,  $C_{21}H_{27}ON$ , aus molekularen Mengen d-Tetrahydrochinaldino-d-methylencampher und der l-l-Verb., gelbliche Prismen aus PAe., F. 126,5°. — *d,l-Tetrahydrochinaldino-l,d-methylencampher*,  $C_{21}H_{27}ON$ , aus d-Tetrahydrochinaldino-l-methylencampher und der l-d-Verb., Tafeln aus PAe., F. 125,5°; diese rac. Verb. entsteht fast allein aus d,l-Tetrahydrochinaldin u. d,l-Oxymethylencampher, woraus folgt, daß sich die gleichnamigen Komponenten viel langsamer kondensieren als die mit entgegengesetztem Drehungssinn. Dieser sehr bemerkenswerte Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten so nahe verwandter Stoffe muß daher trotz der Existenz der partiell rac. Verb. zu einer Spaltung der d,l-Base führen, wenn man diese mit ca.  $\frac{1}{2}$  Mol. aktivem Oxymethylencampher behandelt. Tatsächlich erhält man aus überschüssiger d,l-Base u. l-Oxymethylencampher 60% d-l-Verb. und 40% l-l-Verb., was 80% der partiell rac. d-l-, l-l-Verb. und 20% d-l-Verb. ergibt. Da sich alle diese Verb. zum Unterschied von den Basen, die N nicht im Ringe enthalten, durch Salzsäure hydrolysieren lassen, so kann man aus der so erhaltenen d-l-Verb. die d-Base gewinnen. — Die partiell rac. Verb., die durch Krystallisation nicht gespalten werden können, sind in Lsg. wahrscheinlich dissoziiert, denn man kann daraus durch Krystallisation mit geeigneten Komponenten die am wenigsten l., ganz rac. Verb. erhalten. So sind folgende Umsetzungen möglich:





l-l, l-d + d-l, l-l führt zu keiner scharfen Trennung;  
 l-d, l-l + 2d-d = d-d, l-l + d-d, l-d;  
 l-d, l-l + d-d = d-d, l-l + l-d;

wobei d-l d-Base-l-methylencampher bedeutet.

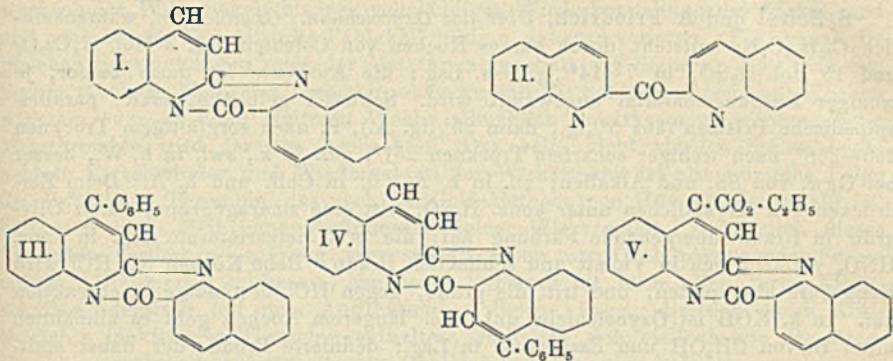
*Tetrahydrochinolino-d-methylencampher*,  $C_{20}H_{26}ON = C_{10}H_{14}O : CH \cdot NC_9H_{10}$ , aus Tetrahydrochinolin in 50%ig. Eg. und d-Oxymethylencampher in A., gelbliche, monokline ( $a : b : c = 1,4623 : 1 : -$ ;  $\beta = 62^\circ 40'$ ; HUTCHINSON) Prismen aus PAe., F.  $110^\circ$ ,  $[\alpha]_{5461}^{20} = +648^\circ$ ,  $[\alpha]_{5780}^{20} = +538^\circ$ ,  $[\alpha]_{5893}^{20} = +505^\circ$  (0,0932 g in 30 ccm Lsg. in A.). — *Tetrahydrochinolino-d,l-methylencampher*,  $C_{20}H_{26}ON$ , Prismen aus PAe., F.  $111^\circ$ , viel weniger l. als die aktive Form. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1515—30. August. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

**Bruno Veneziani**, *Spaltung des Dekahydrochinolins in die beiden optischen Antipoden*. Durch fraktionierte Krystallisation der *d-Bromcamphersulfonate des Dekahydrochinolins* aus W. ist es Vf. gelungen, die Base in die optisch-aktiven Komponenten zu spalten. Das weniger l., krystallinische Salz ist das *d-Camphersulfonat des d-Dekahydrochinolins*, das ll., ölige dasjenige des *l-Dekahydrochinolins*. Demnach ist die synthetisch dargestellte Base eine Racemverb. Die Drehungswerte werden vom Vf. übrigens mit allem Vorbehalt gegeben, da die Substanzmenge zu gering war, um einwandfrei die Konstanz der Drehwerte nachzuweisen. *Dekahydrochinolin*, B. durch Reduktion von Chinolin mit Jodwasserstoffsäure + Phosphor im Rohr. Die Darst. der Salze geschah durch doppelte Umsetzung des Chlorhydrates der Base mit d-bromcamphersulfosaurem Silber. Durch fraktionierte Krystallisation aus W. wurde erhalten: Fraktion A, Nadeln; Fraktion B, dünne Krystalle; Fraktion C, Öl. Aus A (*d-Bromcamphersulfonat des d-Dekahydrochinolins*) wurden Prismen, F.  $220^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{27} = +64,01^\circ$  (in 1,117%ig. Lsg.); aus B Krystalle vom F.  $165^\circ$  erhalten. Das Öl wurde mit KOH umgesetzt. Die freie Base, *l-Dekahydrochinolin*, ergab  $[\alpha]_D^{27} = -1,02^\circ$  (in 14,11%ig. äther. Lsg.). Analog wurde für *d-Dekahydrochinolin* gefunden:  $[\alpha]_D^{27} = +1,28$  (in 4,013%ig. äther. Lsg.). Den letzteren Wert hält Vf. für den genaueren. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 155—57. 24/8. [29/7.\*] Bologna. Allg. Chem. Lab. d. Univ.) CZENSY.

**E. Besthorn**, *Über eine neue Klasse von Chinolinfarbstoffen. III.* (2. Mitteilung s. BESTHORN, IBELE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2127; C. 1905. II. 261.) BESTHORN und IBELE haben gezeigt, daß die gleichen Chinolinfarbstoffe beim Erhitzen von Chinolin- $\alpha$ -carbonsäuren mit Essigsäure oder Benzoesäureanhydrid und bei der Einw. von Säurechloriden der Chinolin- $\alpha$ -carbonsäuren auf Chinolinverb. gebildet werden. Letzteres Verf. ist hauptsächlich verfolgt worden. Für den Farbstoff aus Chinaldinsäurechlorid und Chinolin ist von IBELE die Formel I. aufgestellt worden. Die Formel erscheint durch die Annahme eines mit fünf Valenzen an Kohlenstoff gebundenen Stickstoffatoms analogielos und wird mit allem Vorbehalt gegeben; sie erklärt indes die biser gefundenen Rkk. des Farbstoffes am besten. Auszuschließen ist jedenfalls die von anderer Seite für den Farbstoff diskutierte, symmetrische Ketonformel II. (vgl. u. a. GEBHARD, Ztschr. f. angew. Ch. 22. 433; C. 1909. I. 1277). Es wurde nämlich einerseits aus Chinaldinsäurechlorid und  $\gamma$ -Phenylchinolin der Farbstoff III. und andererseits aus  $\gamma$ -Phenylchinaldinsäurechlorid und Chinolin der Farbstoff IV. dargestellt. Beide Farbstoffe erweisen sich in der Farbe, der Krystallform u. besonders im Verhalten bei der Spaltung mittels konz.  $H_2SO_4$  (s. u.) als vollkommen verschieden. Die B. verschiedener Prodd. bei den obigen Rkk. spricht für die IBELEsche Form und gegen die symm. Ketonformel. — Bereits früher ist auf die Unbeständigkeit der Chinolinfarbstoffe gegen



das Sonnenlicht hingewiesen worden. Es werden jetzt die Umwandlungsprodd. der Farbstoffe untersucht, die sich bei der Belichtung ihrer Lsg. in Bzl. bilden; hierbei hat es sich gezeigt, daß nur in Ggw. von Luft (Sauerstoff) eine Entfärbung der Lsg. eintritt, daß es sich also um einen durch das Licht katalytisch außerordentlich stark beschleunigten Oxydationsvorgang handelt. Untersucht wurden der Farbstoff aus Chinaldinsäurechlorid u.  $\gamma$ -Phenylchinolin (III.) u. der Farbstoff aus Chinaldinsäurechlorid und Cinchoninsäureäthylester (V.). Ersterer gibt bei der Belichtung  $\gamma$ -Phenylcarbostyryl, letzterer  $\alpha$ -Oxycinchoninsäureäthylester.



$\gamma$ -Phenylchinaldinsäurechlorid,  $C_{16}H_{10}ONCl$ . Aus  $\gamma$ -Phenylchinaldinsäure und Thionylchlorid auf dem Wasserbade. Krystalle aus Lg., schm. gegen  $116^\circ$  (Rotfärbung), meist ll., sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit. — Farbstoff aus  $\gamma$ -Phenylchinaldinsäurechlorid und Chinolin,  $C_{25}H_{16}ON_2$  (IV.). Man gibt die Komponenten in Bzl.-Lsg. zusammen. Braunrote Prismen mit lebhaftem Oberflächen-glanz aus Bzl., schm. unscharf oberhalb  $240^\circ$ , ll. in Chlf.; zwl. in k. Bzl., swl. in Ä. Die Lsgg. sind rot gefärbt und fluorescieren. Gibt beim Erwärmen mit konz.  $H_2SO_4$  auf  $70-75^\circ$   $\gamma$ -Phenylchinaldinsäure und Carbostyryl. — Farbstoff aus Chinaldinsäurechlorid u.  $\gamma$ -Phenylchinolin,  $C_{26}H_{16}ON_2$  (III.). Aus den Komponenten in Bzl. auf dem Wasserbade. Braunrote Tafeln mit metallischem Flächenreflex aus Bzl., F. unscharf oberhalb  $240^\circ$ . Gibt beim Erwärmen mit konz.  $H_2SO_4$  auf  $70^\circ$   $\gamma$ -Phenylcarbostyryl u. Chinaldinsäure. Übergießt man den Farbstoff mit Bzl. und leitet unter Sonnenbeleuchtung trockne Luft durch, so geht der anfangs ungelöste Teil des Farbstoffs in Lsg., und es resultiert eine fast farblose Lsg., aus der sich  $\gamma$ -Phenylcarbostyryl isolieren läßt. — Farbstoff aus Chinaldinsäurechlorid und Cinchoninsäureäthylester,  $C_{22}H_{16}O_3N_2$  (V.). Aus den Komponenten in Bzl. auf dem Wasserbade. Nadeln mit grünlichem Metallreflex, wl. in Ä., zwl. in k. Bzl. Die Lsgg. sind blautichig rot gefärbt und fluorescieren. Gibt in Bzl. bei der Einw. von Luft im Sonnenlicht den  $\alpha$ -Oxycinchoninsäureäthylester. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2762—70. 27/9. [14/7.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) SCHMIDT.

Y. Asahina und Y. Sugii, Über die Identität des Lycorins und Narcissins. Vff. haben das von MORISHIMA (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 40. 221; C. 98. I. 254) in den Zwiebeln von Lycoris radiata Herb. aufgefundene Lycorin von neuem untersucht und mit dem Narcissin von EWINS und TUTIN (Journ. Chem. Soc. London 97. 2406; 99. 1240; C. 1911. I. 398; II. 565) verglichen. Nach Ansicht der Vff. sind die beiden Basen identisch, wenn auch einige Abweichungen in den FF. bisher nicht beseitigt werden konnten. Das von neuem dargestellte Lycorin zeigte die Zus.  $C_{16}H_{17}O_4N$ , das Mol.-Gew. 301,8, ber. 287,15, das  $[\alpha]_D^{13} = -123,7^\circ$



(0,0137 g gel. in 1 ccm Pyridin + 1 ccm A.), das  $[\alpha]_D^{16} = -128,7^\circ$  (0,0338 g gel. in 20 ccm A.). Die farblosen, körnigen Polyeder färben sich gegen  $240^\circ$  gelblich, sintern bei  $270^\circ$  und schm. bei  $275^\circ$  unter Zers. Das Chlorhydrat bildet farblose Nadeln vom F.  $217^\circ$ , das Pikrat gelbe Blättchen vom F.  $195-202^\circ$  unter Zers. Methoxylgruppen sind nicht vorhanden. Die GAEBELSche Rk. auf Methylendioxygruppen ist positiv. (Arch. d. Pharm. 251. 357—60. 23/8. [11/6.] Tokio. Pharm. Inst. d. Univ.)  
DÜSTERBEHN.

S. Zeisel und A. Friedrich, *Über das Oxycolchicin*. Oxycolchicin, wahrscheinlich  $C_{22}H_{33}O_7N$ , entsteht durch kurzes Kochen von Colchicin mit 3 Mol.  $K_2Cr_2O_7$  und 15 Mol.  $H_2SO_4$  in 7—14%ig. wss. Lsg.; die Ausbeute ist umso besser, je weniger Ausgangsmaterial angewandt wird. Schwach gelbliche, mkr., parallel-epipedische Prismen (aus 5%ig., dann 25%ig. A.), F. nach sorgfältigem Trocknen  $266-268^\circ$ , nach weniger scharfem Trocknen  $251^\circ$ ; unl. in k., swl. in h. W., besser bei Ggw. von SS. und Alkalien; zll. in k. A., ll. in Chlf. und h. A. Beim Zerdrücken von Kryställchen unter konz.  $H_2SO_4$  tritt eine smaragdgrüne, durch Olivgrün in Braun übergehende Färbung auf; die erst tiefcarminrote Lsg. in konz.  $HNO_3$  verfärbt sich in Violett und schließlich Braun. Beim Kochen mit HCl wird Essigsäure abgespalten, und tritt die grüne, gegen HCl beständige Eisenreaktion auf. In k. KOH ist Oxycolchicin unl.; bei längerem Kochen geht es allmählich unter B. von  $CH_3OH$  und Essigsäure in Lsg.; definierte Prodd. der dabei stattgefundenen Entmethylierung und Entacetylierung ließen sich nicht gewinnen. Hydroxylamin reagiert mit Oxycolchicin unter B. eines amorphen, gelben Prod. — Anscheinend entsteht Oxycolchicin aus Colchicin durch Oxydation eines  $>CH_2$ -Restes zu  $>CO$ . — Von flüchtigen SS. wurden bei der Oxydation des Colchicins außer  $CO_2$  noch Essigsäure und Ameisensäure nachgewiesen, von dem die erstere unzweifelhaft — wenigstens zum Teil — ihre B. dem im Colchicin präformierten Acetylrest verdankt, während letztere aus den Methoxylgruppen der Muttersubstanz bei weitgehender Oxydation eines beträchtlichen Anteils derselben hervorgegangen ist. (Monatshefte f. Chemie 34. 1181—86. 14/8. [8/5.\*])  
HÖHN.

W. H. Howell, *Eine Methode zur schnellen Darstellung von Thrombin*. Um relativ schnell reines oder annähernd reines Thrombin zu gewinnen, verfährt man wie folgt. Gut ausgewaschenes, möglichst blutfreies Fibrin aus Schweineblut wird abgepreßt, zerrieben und mit 8%ig. NaCl-Lsg. 48—72 Stunden lang in der Kälte digeriert. Nach dem Filtrieren erhält man eine Lsg. von Thrombin mit Proteinen. Auf Zusatz des gleichen Volumens Aceton fällt ein das Thrombin enthaltender Nd. aus. Man filtriert schnell durch eine Reihe kleiner Filter von 25—50 ccm Inhalt und trocknet den Nd. auf den ausgebreiteten Filtern in einem kalten Luftstrom. Der trockene Nd. wird mitsamt dem Filter zerschnitten und in so viel W. gebracht, als etwa  $\frac{2}{3}$  des ursprünglichen NaCl-haltigen Filtrats entspricht. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde wird filtriert; im Filtrat ist das Thrombin neben Spuren von Salz und einem in der Hitze koagulablen Eiweißkörper vorhanden. Um diesen zu entfernen, wird mit Chlf. geschüttelt, bis eine abfiltrierte Probe sich beim Aufkochen nicht mehr trübt. Schließlich wird die so erhaltene Thrombinlsg. in kleinen Uhrschildchen mit Hilfe eines Luftstromes eingedunstet, wobei eine charakteristisch aussehende, schneeflockenartige Krystallmasse neben einigen NaCl-Krystallen zurückbleibt. Dieses trockene Thrombin ist unbegrenzt haltbar und löst sich leicht und vollständig in W. — Als Prüfungsobjekt für das Thrombin kann man dialysiertes Oxalatplasma ebenfalls als Trockenpräparat herrichten, durch einfaches Verdunsten im Uhrglas. Der Rückstand ist ebenfalls unbegrenzt haltbar und löst sich leicht



und vollständig in 0,9%ig. Salzlösung. (Amer. Journ. Physiol. 32. 264—65. 2/9. Physiol. Lab. of the JOHNS HOPKINS Univ.) RIESSER.

F. W. Weymouth, *Die Beziehungen des Metathrombins zum Thrombin*. Vf. verglich das Verhalten des Serumthrombins mit dem des Metathrombins, also die gerinnungserregende Wrkg. des Serums vor und nach Behandlung mit verd. Lauge und nachfolgender Neutralisation. Hundeserum scheint seine thrombische Wrkg. zunächst in wenigen Tagen zu verlieren, es folgt dann aber eine längere Periode wechselnder Wirksamkeit bis zur vollständigen Wiederherstellung der Wrkg., und erst nach 18—29 Tagen ist die Fähigkeit völlig u. dauernd verloren. Fast genau die gleichen Schwankungen zeigt der Metathrombingehalt des Serums. Hält man das Serum steril, so bleibt das Thrombin ohne wesentliche Schwankungen 1—2 Wochen wirksam, um in einer weiteren Woche allmählich unwirksam zu werden; beim Metathrombin wird dasselbe beobachtet. Das beim nicht sterilen Serum beobachtete Verschwinden und Wiederkehren der Wirksamkeit ist also nur eine Folge der Infektion. Thrombin, das nach der Chlf.-Methode von HOWELL dargestellt ist, hält sich lange Zeit ohne Veränderung seiner Wirksamkeit. Aber auch dieses Thrombin verliert seine Wrkg. sehr schnell, wenn man Oxalatplasma oder Serum zufügt. Die hierbei wirksame, hemmende Substanz ist nach allen ihren Eigenschaften identisch mit dem Antithrombin. Solche Lsgg., die das durch Antithrombin inaktivierte Thrombin enthalten, verhalten sich vielfach wie das Metathrombin, während andererseits ein Oxalatplasma, das durch Dialyse soweit wie möglich von Antithrombin befreit ist, bei nachfolgender Gerinnung praktisch auch kein Metathrombin mehr enthält. Aus diesen Beobachtungen geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß das Metathrombin ein Thrombin-Antithrombin-komplex ist. (Amer. Journ. Physiol. 32. 266—85. 2/9. Physiol. Lab. of the JOHNS HOPKINS Univ.) RIESSER.

Karl Lock und Karl Thomas, *Untersuchungen über den Gehalt der Blutplasmaeiproteine an basischen Bestandteilen*. Die Unters. bezweckte die Best. des Gehalts der Bluteiweißstoffe des Pferdes an Diaminosauren. Die getrennte Unters. zweier von Serumalbumin und Fibrinoglobulin geschiedenen Fraktionen des Serumglobulins, die durch fraktionierte Fällung mit Ammoniumsulfat (34%ig. u. 40%ig.) erhalten waren, ergaben für beide Fraktionen keine Unterschiede; es ist somit unwahrscheinlich, daß im Globulin ein Gemenge wesentlich verschieden aufgebauter Eiweißstoffe vorliegt. Nachstehend sind den durch die Wägung erhaltenen Werten (I.) die aus den nach KJELDAHL ermittelten Stickstoffwerten berechneten Prozentzahlen (II.) gegenübergestellt:

	Histidin		Arginin		Lysin	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Serumalbumin . . .	2,44	3,48	4,43	4,67	8,15	11,08
Serumglobulin I . .	0,81	1,45	3,65	4,51	4,57	6,75
II . . .	1,28	1,74	3,42	4,07	4,83	6,72
Fibrin . . . . .	2,05	2,05	4,61	5,52	5,18	7,40

(Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 74—81. 16/8. [21/7.] Tübingen. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

P. A. Levene, *Über die Cerebroside des Gehirngewebes*. Teil II. (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 12. 389; C. 1912. II. 1671; vgl. auch S. 787.) Im Vakuum



getrocknetes Gehirngewebe wurde mit b. 95%ig. A. extrahiert; der beim Erkalten des alkoh. Extrakts sich ausscheidende Nd. wurde fraktioniert. Wurde das so gewonnene *d,l-Cerebrin* mit alkoh.  $H_2SO_4$  gekocht, so resultierte der Äthylester der *Lignocerinsäure*. (Journ. of Biol. Chem. 15. 359—64. August. New York. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

## Physiologische Chemie.

Y. Asahina, *Notiz über Seneciosäure*. Vor ca. 20 Jahren hat SHIMOYAMA aus dem Rhizom von *Ligularia tussilaginea* Makino (*Senecio Kämpferi* Sieb. et Zucc.), einer in Japan einheimischen Composite, die *Seneciosäure*,  $C_6H_8O_4$ , isoliert. Diese S. hat sich jetzt als identisch mit der  $\beta$ -*Dimethylacrylsäure* erwiesen. (Arch. der Pharm. 251. 355—56. 23/8. Tokio. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Hermann Matthes und Heinrich Holtz, *Über Kapoksamensamen und Kapoköl*. Das Kapoköl wird aus den Samen des Pauja- oder gemeinen Wollbaumes, *Eriodendron anfractuosum* D. C., Familie der Malvaceen, Unterfamilie der Bombaceen, gewonnen. — Die vorliegende Arbeit umfaßt eine botanisch-mkr. und chemische Unters. der Kapoksamensamen und eine chemische Unters. des gepreßten Handelsöles und eines durch Extraktion mittels PAe. selbst dargestellten Öles. — Die lufttrockenen Samen enthielten 7,5—7,76% W., 25,6% fettes Öl, 3,327—3,34% N = 20,79—20,87% Rohprotein, 5,6—5,69% Asche. Die stark alkal. Asche war reich an  $P_2O_5$  und  $K_2O$ ; Mn fehlte. 2,17% der Asche waren in HCl unl. — Das durch Pressen gewonnene Handelsöl besaß einen gelben Farbenton und einen schwachen, nicht besonders charakteristischen Geruch. Ein eigenartiger, modriger Geruch trat dagegen deutlich hervor, wenn das Öl mit sd. W. übergossen wurde. Das Öl war bei 15° dickflüssig und schied bei längerem Stehen selbst bei 20° noch größere Mengen fester Bestandteile ab; erst bei 28—29° wurde es völlig klar. Der E. ließ sich nicht scharf bestimmen. Der Geschmack war kratzend, im Gegensatz zu dem selbst dargestellten, durch PAe. extrahierten Öl, welches einen milden Geschmack besaß.  $D_{15}^{15}$  des Handelsöles 0,9218, des extrahierten Öles 0,9198,  $n_D^{40}$  der beiden Öle 1,4630; beide Öle waren opt.-inakt. Der Viscositätsgrad betrug bei 20° 11,5. Jodzahl des Handelsöles 88,7, des extrahierten Öles 93,3, 94,5, SZ. des Handelsöles 21,6, des extrahierten Öles 3,4, 4,6, VZ. 192,3, bzw. 196,3, REICHERT-MEISZLSche Zahl 0,8, Polenskezahl 0,14—0,34. F. der Fettsäuren nach HEJNER 34—35°, F. der vom Phytosterin befreiten Fettsäuren 36°, E. der Hejnerfettsäuren 28—30°, E. der vom Phytosterin befreiten Fettsäuren 31—32°.

Die beiden Kapoköle gaben die HALPHENSche, BECCHISche und Salpetersäureprobe. Mit WELMANS und SERGERS Reagens gaben die frischen Öle intensive Blaugrünfärbung, die nach längerem Stehen in Dunkelblau überging. Beim Handelsöl trat die KREISLSche Rk. nicht, beim extrahierten Öl nur ganz schwach ein, während ein durch Sonnenlicht gebleichtes Öl sofort eine kräftige Himbeerrotfärbung zeigte. Die Elaidinprobe lieferte eine weiche M. Das Kapoköl trocknet an der Luft nur langsam.

In der Hauptsache besteht das Kapoköl aus den Triglyceriden der Palmitin-, Öl- und Linolsäure. Linolsäure ist höchstens in unbedeutenden Spuren vorhanden. Flüchtige SS. und Oxyfettsäuren sind nur in geringer Menge zugegen. Die Fettsäuren bestehen aus 72—74% fl. und 26—28% festen SS., die fl. SS. aus ca. 40% Linol- und 60% Ölsäure. An Unverseifbarem enthielt das Öl 1,04% mit 26% festen und 74% fl. Bestandteilen. Das Rohphytosterin enthielt eine geringe Menge einer kautschukartigen Substanz. Das reine, feste Phytosterin zeigte den



F. 136° und das  $[\alpha]_D -29,97^\circ$  (in alkoh.-äth. Lsg.). Das Acetat bildet Nadeln vom F. 126°, die bei der Bromierung nur ein Dibromid liefern, welches das ursprüngliche Phytosterin vom F. 136° regeneriert. (Arch. der Pharm. 251. 376—96. 23/8. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Vincenzo Rivera, *Erster Beitrag zum Studium der Empfänglichkeit der Eiche für das Oidium*. Nach den Versuchen des Vf. sind die vollständig ausgebildeten Blätter resistent, dagegen werden sie während des Wachstums angegriffen, u. zwar um so stärker, je schneller das Wachstum vor sich geht. Junge Blätter in feuchter Atmosphäre, so daß das Anschwellen sehr stark, aber ohne Schwankungen vor sich geht, sind resistent. Erhöhte Temp. der Umgebung bewirkt ein Abnehmen des Anschwellens und ist daher indirekt für das Angegriffenwerden von großer Bedeutung. Ebenfalls indirekt wirken die *Nährsalzlösungen* (Nährsalzlsg. von KNOP 0,25 u. 8‰ig.), da W. ebenso wie konz. Lsgg. das Wachstum hindern und so das Blatt immun machen. Nährsalzlsgg. mittlerer Konzentration dagegen (0,50, 1, 2 u. 4‰ig.) wirken gerade entgegengesetzt. Vollständig etiolierte Blätter sind resistent; partiell etiolierte werden verschieden stark angegriffen, und zwar am stärksten die im roten Lichte aufgezogenen. Direkte Sonnenstrahlen hindern das Angegriffenwerden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 168—73. 24/8. [15/7.\*] Rom. Station für Pflanzenkrankheiten.) CZENSNY.

J. C. Beker, *Die Verteilung des Kreatins im Tierkörper*. Auf ihren Gehalt an Kreatin wurden untersucht: Organe des Rindes (R.), Schweines (S.), Hundes (H.) und Kaninchens (K.). Kreatin wurde gefunden in den willkürlichen Muskeln, Herzmuskel (R., H.), Gebärmutter- (R., S.), Dickdarm- u. Dünndarmmuskel (K.), Testis (R.), Gehirn (R., H.), Kleinhirn (R.), Leber (R., K., S.), Niere (R., H., S.), Pankreas (R., H., S.), Milz (R., H.), Glandula thyreoidea und thymus. Alle untersuchten Organe enthalten erheblich mehr Kreatin als das Blut; auffallend ist besonders der beträchtliche Kreatingehalt des Hodens und des Gehirns. Der Kreatingehalt des Gehirns wird mit dem relativ hohen Vork. von Arginin in der Hirnsubstanz in Verb. gebracht. Im embryonalen Leben enthält der Körper viel weniger Kreatin als nach der Geburt; ebenso wurde während der Schwangerschaft beim Menschen u. beim Rind eine stetig, absolut u. relativ zunehmende Vermehrung des Kreatingehalts im Uterus gefunden. — Nach der Autolyse wurde der Gehalt an Kreatinin größer gefunden als in der frischen Leber. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 21—37. 16/8. [9/7.] Utrecht. Physiol. Lab. d. Univ.) FÖRSTER.

F. W. Mac Rae jr. und A. G. Schnack, *Die Rolle der thromboplastischen Substanz bei der Gerinnung des Blutes*. Ca-freies (mit Ammoniumoxalat behandeltes) Peptonplasma kann durch Zusatz Ca-freier thromboplastischer Substanz, insbesondere durch Kephalin, zur Gerinnung gebracht werden. Voraussetzung hierfür ist die vorherige Entfernung eines etwaigen Überschusses von Oxalat durch Dialyse. Noch klarer tritt diese Wrkg. des Kephalins zutage, wenn dem dialysierten Oxalatplasma vorher eine geringe Menge fertigen Thrombins zugesetzt wird, die an sich nicht genügt, um das Antithrombin unschädlich zu machen; in einem solchen Plasma tritt nach Zusatz von Kephalin die Gerinnung viel schneller ein. Dies Resultat spricht gegen die Richtigkeit der von MORAWITZ aufgestellten Theorie, derzufolge die thromboplastische Substanz gemeinsam mit dem Ca als Kinase fungiert. Es unterstützt dagegen HOWELLS Anschauung, daß die gerinnungsfördernde Wrkg. der thromboplastischen Substanz (des Kephalins) auf einer Neutralisierung der Antithrombinwrkg. beruht. (Amer. Journ. Physiol. 32. 211—18. 1/7. Physiolog. Lab. of the JOHNS HOPKINS Univ.) RIESSER.



**Rudolf Philipp**, *Über den Stickstoff des entweißten Bluteserums*. Im ersten Teil werden vergleichende Bestat. des Filtratstickstoffs nach Fällung des Bluteserums mit Phosphorwolframsäure, Uranylacetat und Ferrum oxydatum dialysatum beschrieben. Im Durchschnitt wurden 88,1% Filtratstickstoff nach Phosphorwolframsäurefällung gegenüber dem nach Uranylacetatfällung erhalten; der Filtratstickstoff nach Fällung mit Ferrum oxydatum dialysatum betrug 97,2% gegenüber dem nach Uranylacetatfällung. Bei den beiden letztgenannten Methoden ist ein leichter Nachweis möglich, ob das Filtrat wirklich eiweißfrei ist. — Die von HENRIQUES und GAMMELTOFT (Skand. Arch. f. Physiol. 25. 166; C. 1911. I. 1450) angewandte Harnstoffspaltung im Autoklaven, die von ihnen für seine Best. im Harn vorgeschlagen wurde, liefert völlig übereinstimmendes Resultat mit der Spaltung nach KJELDAHL. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 494—502. 7/8. [8/7.] Prag. Mediz. Univ.-Klinik R. v. JAKSCH.)

FÖRSTER.

**W. Gulewitsch**, *Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln*. XIV. Mitteilung. *Über das Carnosin und Carnosinnitrat*. Bei Darst. von Carnosin u. Carnosinnitrat (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1902; Ztschr. f. physiol. Ch. 30. 563; 50. 204; C. 1900. II. 344. 1157; 1907. I. 413) wird eine bisher unbekannte, sirupartige, stark linksdrehende Substanz durch Silbernitrat und Barythydrat mitgefällt, die F. und spezif. Drehung des Carnosins merklich herabsetzen kann. Eine neue genauere Best. der physikalischen Konstanten von Carnosin u. Carnosinnitrat ergab folgendes: *Carnosinnitrat*; scheidet sich aus wss. Lsg. ohne Krystallwasser aus; nadelförmige Krystalle, die u. Mk. als rechteckig oder schief abgeschnittene oder keilförmig zugespitzte Prismen oder Tafeln erscheinen; schm. bei 219° unter starker Zers.; ll. in W. (100 Tle. lösen 96,2 Tle. bei 25,2°). Die wss. Lsg. reagiert schwach sauer u. schmeckt schwach salzartig;  $[\alpha]_D^{19,5} = +22,2^\circ$  ( $p = 7,603\%$ ;  $c = 7,820\%$ ). Das spezifische Drehungsvermögen des Nitrats steigt etwas mit der Verd. seiner wss. Lsgg.; durch Zusatz von HNO<sub>3</sub> wird es stark herabgesetzt. — *Carnosin*, erhalten aus dem Nitrat, das aus wss. Lsg. mit 25%ig. Phosphorwolframsäure ausgefällt war, mit reinem Barythydrat; krystallwasserfrei; ll. in W. (1 : 3,2), merklich l. in verd. A.; schneeweiße, nadelförmige Krystalle, die u. Mk. parallele Auslöschung zeigen u. der Länge nach positiv sind; F. 246—250° unter starker Zers.; schmeckt fade und reagiert stark alkal. Die beim Schmelzen entweichenden Dämpfe geben starke Pyrrolreaktion. Wss. Carnosinlsg. gibt mit HgNO<sub>3</sub> geringen, rasch grau werdenden Nd.; Kaliumwismutjodid erzeugt geringe Fällung; wss. HAuCl<sub>4</sub>-Lsg. gibt mäßig gelblichen, bald sich verharzenden Nd.; mit alkoh. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Lsg. entstehen bei längerem Stehen orangefarbige, in W. ll. Prismen; Tannin u. Phosphorwolframsäure erzeugen sehr starke Fällungen, letztere auch in stark verd. Lsgg.; Ggw. von Acetaten beeinträchtigt die Fällbarkeit von Carnosinlsgg. durch Phosphorwolframsäure stark. Carnosinphosphorwolframat, mkr. kurze Täfelchen und Prismen; wl. in h. W., ll. in Acetonwasser. Das Drehungsvermögen des Carnosins ( $[\alpha]_D = +21^\circ$ ;  $p = 5,630\%$ ;  $c = 5,731\%$ ) steigt nur sehr wenig mit einer ca. 20-fachen Verd. an; das Ansteigen des Drehungsvermögens der Carnosinnitratlsgg. mit der Verd. ist wahrscheinlich durch die elektrolytische Dissoziation des Salzes veranlaßt. — Bei Darst. des Carnosins aus seinem Nitrat findet keine Racemisierung statt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 1—11. 16/8. [1/7.] Moskau. Med.-chem. Lab. d. Univ.)

FÖRSTER.

**J. Smorodinzew**, *Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln*. XV. Mitteilung. *Über das Vorkommen des Carnosins, Methylguanidins und Carnitins im Pferdefleisch*. In 1 kg frischer Muskeln vom Pferd wurden gefunden 0,58 g Kreatin, 0,07 (0,09 g) Purinkörper, 1,82 g Carnosin, 0,11 g (0,83 g) Methylguanidin u. 0,17 g Carnitin. Das Carnosin war durch eine stark linksdrehende Substanz verunreinigt,



von der es durch 3-malige Krystallisation nicht zu befreien war. Carnosin wurde als solches und als Nitrat, Methylguanidin als Pikrat, Carnitin als Chloraurat und Quecksilberchloriddoppelsalz ausgeschieden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 12—20. 16/8. [1/7.] Moskau. Med.-chem. Lab. d. Univ.)  
FÖRSTER.

**E. Wahl**, *Über Unterschiede zwischen Pepsin und Peptase*. Pepsin ist tierischen Ursprungs und läßt sich in trockener Form in genügender Reinheit herstellen. Peptase, vegetabilischen Ursprungs, dagegen setzt der Reindarst. erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Pepsin entwickelt seine beste Wrkg. in Ggw. von Mineralsäuren, vor allem HCl, während die Wrkg. der Peptase an Milchsäure, hauptsächlich bakteriellen Ursprungs, gebunden ist. Temperaturoptimum für Pepsin 50°, für Peptase 35—40°. Peptase wirkt noch bei 2° proteolytisch, Pepsin ist bei gleicher Temp. unwirksam. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 752. September. [13/6.\*] Chicago. 1135 FULLERTON Ave.)  
GRIMME.

**S. S. Maxwell**, *Über die Absorption des Wassers durch die Froschhaut*. Durch neue Experimente über das viel erörterte Problem, ob die Froschhaut auf Grund vitaler Zelltätigkeit das W. entgegen dem osmotischen Druck hindurchtreten läßt, kommt Vf. zu folgenden Resultaten. Die leere Froschhaut nimmt, in W. getaucht, relativ sehr große Flüssigkeitsmengen auf. Dies beruht auf der Permeabilität der Froschhaut für W. und ihrer relativen Undurchlässigkeit für anorganische Salze. Zwar tritt auch bei gleichem, osmotischem Druck auf beiden Seiten W. von außen nach innen, doch ist diese Menge ziemlich gering, und der Prozeß scheint nur dadurch zustande zu kommen, daß die Gewebsfl. auf beiden Seiten der Haut physikalische Unterschiede aufweisen. Jedenfalls war ein kräftiger Wassertransport immer nur dann vorhanden, wenn ein osmotisches Gefälle vorlag, und stets im Sinne dieses Gefälles. Die Annahme einer vitalen Tätigkeit der Zellen beim Wassertransport durch die Froschhaut wird als unnötig erwiesen. (Amer. Journ. Physiol. 32. 286—94. 2/9. RUD. SPRECKELS Physiolog. Lab. of the Univ. of California.)  
RIESSER.

**Thomas B. Osborne, Lafayette B. Mendel, Edna L. Ferry und Alfred J. Wakeman**, *Die Beziehungen zwischen dem Wachstum und den chemischen Bestandteilen der Nahrung*. Verss. ähnlich den früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 307; Journ. of Biol. Chem. 12. 473; 13. 233; C. 1912. II. 1930. 1931; 1913. I. 825) mitgeteilten haben ergeben, daß weiße Ratten lange Zeit hindurch mit künstlichen Nahrungsmischungen erhalten werden können und dabei an Gewicht zunehmen und wachsen, daß aber schließlich doch das normale Wachstum bei der beschriebenen künstlichen Ernährung aufhört, und die Tiere dann zugrunde gehen. Tiere, welche an dem kritischen Punkt angelangt sind, erholen sich aber sehr rasch und nehmen das Wachstum wieder auf, wenn sie kurze Zeit hindurch mit Milch- oder Butter gefüttert werden. (Journ. of Biol. Chem. 15. 311—26. August. New Haven, Connecticut.)  
HENLE.

**Johannes Müller**, *Über Maskierung des Blutfettes und der Blutlipide, sowie über Verdauungslipämie beim Menschen*. (Nach gemeinsam mit H. Reinbach ausgeführten Unterss.) Zur Unters. gelangte Aderlaßblut, pleuritische Exsudat und Harn eines Falles von subakuter Nephritis mit starker Eiweißausscheidung. Das aus dem Blutkuchen spontan ausgepreßte Serum war absolut undurchsichtig, sehr stark getrübt, opalisierend und ließ sich auch durch lange fortgesetztes starkes Zentrifugieren nicht entmischen; es reagierte nicht mit Osmiumtetroxyd; nach dem Verf. von HOPPE-SEYLER wurden erhalten: 3,56% Gesamtextrakt, 2,15% Neutral-  
100\*



fett, 0,836%. Cholesterin und 0,688% Lecithin; der Gehalt an höheren Fettsäuren wurde nach KUMAGAWA-SUTO zu 2,5% ermittelt. Über Zus. des pleuritischen Transsudats, Harns und Aderlaßserums vgl. das Original.

Bei den *Blutunterss. bei Verdauungslipämie* zeigte sich, daß der Gehalt an *Fettsäuren*, besonders an *Cholesterin* der Blutkörperchen umgekehrt proportional den entsprechenden Werten des Serums ist. Als Normalwert wurde der Cholesteringehalt der Körperchen zu 91 mg, der Prozentgehalt des Serums an Petrolätherextrakt zu 0,482% gefunden; bei Lipämie wurden 44 mg, resp. 0,918% erhalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 469—83. 7/8. [29/6.] Düsseldorf. Biochem. Inst. d. Akademie f. Medizin.) FÖRSTER.

P. C. Mc Lean, *Über den Kohlenhydratumsatz des isolierten Herzens thyreo- und parathyreoprüver Kaninchen*. Vorläufige Mitteilung. Der Einfluß des Schilddrüsenapparates auf den Kohlenhydratumsatz wurde unter Benutzung der LOCKESchen Versuchsanordnung geprüft und festgestellt, daß bei einfacher Thyreoidektomie der Zuckerverbrauch des Herzens wesentlich herabgesetzt wird, und zwar im Winter mehr als im Sommer. Adrenalinzusatz steigert den Verbrauch. In Übereinstimmung mit CAMIS wurde gefunden, daß die LOCKESche Versuchsanordnung ohne Einfluß auf den Glykogengehalt von Kaninchenherzen ist, und daß auch die Thyreoidektomie daran nichts ändert. Bei gleichzeitiger oder alleiniger Exstirpation der beiden äußeren Epithelkörperchen trat eine merkliche Erhöhung des Kohlenhydratumsatzes ein. (Zentralblatt f. Physiol. 27. 582. 23/8. [21/7.] Pharmakolog. Inst. Univ. Graz.) FRANCK.

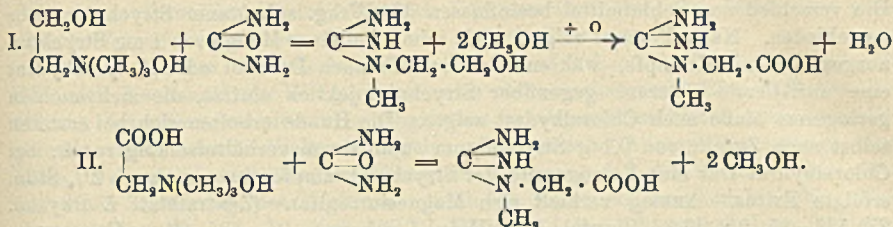
Herbert Elias, *Über die Kohlensäurebildung im überlebenden, blutdurchströmten Muskel*. In dem gleichen Durchströmungsapp., den FREISE (S. 1241) beschrieben hat, u. der die Messung der während des Durchblutungsvers. gebildeten  $\text{CO}_2$  gestattet, hat Vf. Muskeln vom Hunde durchblutet und die  $\text{CO}_2$ -B. in der Ruhe und nach der Tetanisierung bestimmt. Die Verss. zeigen, daß der künstlich durchströmte Muskel in der Ruhe rund 7 mg  $\text{CO}_2$  pro kg und Minute bildet. In einem gut gelungenen Vers. mit Tetanisierung der Muskeln stieg die  $\text{CO}_2$ -B. bis auf das 15-fache des Ruhewertes. (Biochem. Ztschr. 55. 153—68. 12/9. [21/7.] Straßburg. Physiolog.-chem. Inst.) RIESSER.

Sergius Morgulis und Joseph H. Pratt, *Über die Bildung von Fett aus Kohlenhydraten*. Vf. bestimmten den respiratorischen Stoffwechsel eines durch Ausschaltung der Pankreassekretion stark heruntergekommenen und abgemagerten Hundes nach Verfütterung größerer Mengen von Glucose. Dabei ergab sich, daß der respiratorische Quotient infolge erhöhter  $\text{CO}_2$ -B. bei nahezu ungeändertem  $\text{O}_2$ -Verbrauch dauernd höher als 1 war, ein Beweis dafür, daß das Tier, trotz starker Störung der Eiweiß- und Fettresorption, dennoch imstande war, Fett aus dem verabreichten Kohlenhydrat zu bilden. (Amer. Journ. Physiol. 32. 200—10. 1/7. Boston, Mass. Nutrition Lab. of CARNEGIE Institution of Washington and Lab. of Theory and Practice of Physic HARVARD Univ.) RIESSER.

Otto Riesser, *Theoretisches und Experimentelles zur Frage der Kreatinbildung im tierischen Organismus. Versuche über Kreatinbildung aus Betain und Cholin*. Im ersten Teil der Arbeit wird eine kritische Übersicht über den derzeitigen Stand der Kreatin- und Kreatinfrage gegeben unter besonderer Berücksichtigung der von SHAFFER (Amer. Journ. Physiol. 23. I; C. 1908. II. 1617) zuerst diskutierten und von PEKELHARING und VAN HOOGENHUYZE (Ztschr. f. physiol. Ch. 64. 262; C. 1910. I. 849) als Tonustheorie der Kreatinbildung präzisierten Anschauungen.



Auf Grund dieser und der neuesten Arbeiten der holländischen u. amerikanischen Forscher muß der Zusammenhang zwischen Kreatin des Muskels und Kreatinin-ausscheidung im Harn als bewiesen gelten. Es wird weiterhin eine Theorie der *Bildung des Kreatins aus Cholin oder Betain* diskutiert und durch experimentelle Daten gestützt. Die Rk. könnte nach folgenden Formeln verlaufen:



Die Rk., die der VOLHARDSchen Synthese des Kreatins aus Sarkosin u. Cyanamid nahe steht, setzt die Abspaltung von Methylgruppen voraus. Diese ist nach Injektion von Cholin von v. HOESSLIN (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 27; C. 1906. I. 1279) beobachtet worden (Vermehrung der Ameisensäureausscheidung). Ein analoger Vers. des Vfs. mit Betain gab ebenfalls Ameisensäurevermehrung. Auch ließ sich nachweisen, daß Betain ebenso wie Cholin beim Erwärmen mit Natriumtellurit und einem Reduktionsmittel (Natriumformiat), entsprechend der von HOFMEISTER (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **33**. 198; C. 94. I. 641) angegebenen Versuchsanordnung, Methyltellur bildet, also Methyl abspaltet. Als Hauptstütze der Theorie dienen Verss. über den Gehalt des Kaninchenmuskels an Kreatin nach Injektion von Cholin und Betain am lebenden Tier. Die Gesamtmuskulatur normaler, ausgewachsener Kaninchen enthält stets, in auffälliger Konstanz, 0,521% Kreatin, was mit den Angaben von MYERS und FINE (Journ. of Biol. Chem. **14**. 19; C. 1913. I. 1293) übereinstimmt. Nach Injektion von 2—2,5 g Cholin (mit HCl neutralisiert) innerhalb 48 Stdn. stieg diese Zahl in 4 von 7 Verss. auf 0,56—0,6%, entsprechend einer Gesamtvermehrung von mindestens 0,28—0,54 g. Injektion von 5—12 g Betainchlorid (mit NaOH neutralisiert) ergab in 5 Verss. jedesmal eine Vermehrung auf 0,56—0,58%, entsprechend einer Gesamtzunahme an Kreatin von mindestens 0,14—0,55 g. — Die Kreatininausscheidung im Harn stieg nach Injektion von Betain etwas an, blieb 10—12 Tage erhöht, entsprechend einer Mehrausscheidung von insgesamt 0,13 g, und sank dann wieder auf den ursprünglichen Wert herab. (Ztschr. f. physiol. Ch. **86**. 415—53. 7/8. [28/6.] Königsberg i/Pr. Inst. f. med. Chemie u. experim. Pharmakol.)

RIESSER.

**Martin H. Fischer und Anne Sykes, Über die kolloidchemische Wirkung der diuretischen Salze.** (Vgl. FISCHER, Das Ödem [1910]; HOGAN u. FISCHER, Kolloidchem. Beih. **3**. 385; C. 1912. II. 1391.) Wie Tierverss. zeigen, läuft bei gleichen Konzentrationen die diuretische Wrkg. verschiedener (intravenös injizierter) Salze ihrer dehydratisierenden Wrkg. auf Eiweißkolloide vollkommen parallel. Vff. schließen daraus, daß diese Salze zunächst den Körper im ganzen beeinflussen u. nur insofern als Diuretica wirken, als sie der arbeitenden Niere „freies“ W. liefern. Ein Antagonismus zwischen Neutralsalzen besteht nicht; Salze zweiwertiger Metalle (Ca, Sr, Mg) arbeiten nicht dem NaCl entgegen; ihre Wrkgg. addieren sich stets. Zum Schluß zeigen Vff., daß die osmotische Theorie der Wasserabsorption durch das Protoplasma zur Erklärung der Verss. unzureichend ist, während die kolloidchemische ohne Schwierigkeit allen Anforderungen genügt. (Kolloid. Zeitschrift **13**. 112—21. Aug. [13/5.] Cincinnati, U.S.A. JOSEPH EICHBERG-Lab. für Physiologie d. Univ.)

GROSCHUFF.



**G. Bikeles und L. Zbyszowski**, *Über die Aufhebung der Wirkung subcutaner Strychnininjektionen durch Schlafmittel speziell mittels Amylenhydrat oder Dormiol (im Vergleich zu Chloralhydrat und Mag. sulf.)*. Im Anschluß an früher beschriebene Verss. der Vf. (vgl. S. 888) wurde das Verhalten gegenüber Strychnin bei subcutaner Einverleibung nach Verabreichung verschiedener Schlafmittel untersucht. Die verschiedenen Schlafmittel beeinflussen die Wrkg. subcutaner Strychninzufuhr verschieden. Nach Veronal zeigten sich schon bei einer Menge von 1 mg Strychnin ausgesprochene Krämpfe, während im Schlafe nach Dormiol oder Amylenhydrat eine auffallende Toleranz gegenüber Strychnininjektion eintrat, die sich auch in geringerem Maße nach Chloralhydrat zeigte. Die Hunde erholten sich bei ersteren selbst nach Zufuhr von 0,1 g Strychninum subnitricum verhältnismäßig rasch; bei Chloralhydrat trat eine Verzögerung der Strychninkrämpfe ein, aber nach 2¼ Stdn. erfolgte Exitus. Analog verhielt sich Magnesiumsulfat. (Zentralblatt f. Physiol. 27. 533—35. 9/8. [6/7.] Physiol. Inst. Univ. Lemberg.) FRANCK.

**F. Czubalski**, *Adrenalin und Asphyxie*. Um zu entscheiden, welche Rolle das Adrenalin bei der während der Erstickung beobachteten Blutdruckerhöhung spielt, wurden einem Hunde die Nebennieren exstirpiert, und festgestellt, daß bei der Erstickung der Blutdruck sich nicht hob, dagegen die Verlangsamung der Herztätigkeit anhält. Würde also die Blutdruckerhöhung bei der Asphyxie vom Adrenalin abhängen, so müßte sich solches im Blute des erstickten Tieres vorfinden. Dies ist in der Tat der Fall, denn nach Zugabe von 8 ccm defibrinierten, den Gefäßen des erstickten Hundes entnommenen Blutes zu einem in Ernährungsflüssigkeit befindlichen Kaninchendarm trat die für Adrenalin charakteristische Tonusverminderung und Verminderung der Kontraktionswellen des Darmes hervor. Also hängt die Blutdruckerhöhung bei Asphyxie vom Adrenalin ab. (Zentralblatt f. Physiol. 27. 580—81. 23/8. [21/7.] Inst. f. exper. Pharmakologie. Univ. Lemberg. Direktor: L. POPIELSKI.) FRANCK.

**R. G. Hoskins und Clayton Mc Peek**, *Beruhet die blutdruckerhöhende Wirkung des Pituitrins auf einer Reizung der Nebennieren?* Am narkotisierten Hunde wurden Schlingen um die Gefäße der Nebennieren in der Weise gelegt, daß sie von außen angezogen und gelockert werden konnten. Verschuß der Nebennierengefäße bleibt ohne Einfluß auf den Blutdruck. Die Wrkg. intravenöser Pituitrininjektionen auf den Blutdruck blieb die gleiche bei ausgeschalteten wie bei intakten Nebennieren. Verss. an einer trächtigen Katze, bei der eine Hypertrophie der Nebennieren anzunehmen war, verliefen im gleichen Sinne, wie die Experimente am Hunde. Es ist also kein Grund zur Annahme vorhanden, daß zwischen der Sekretion der Hypophyse und derjenigen der Nebennieren irgendwelche Abhängigkeit besteht. (Amer. Journ. Physiol. 32. 241—44. 2/9. Lab. of Physiol. of the Starling-Ohio Medical College.) RIESSER.

**Ernst Oppenheimer**, *Zur Frage der Fixation der Digitaliskörper im tierischen Organismus und besonders deren Verhalten zum Blut*. v. LHOTA (Biochem. Ztschr. 48. 144; C. 1913. I. 727) hat gezeigt, daß nach intravenöser Injektion selbst der 10-fach letalen *Digitoxin*dosis an Kaninchen das Gift im Blute sehr schnell nicht mehr nachweisbar ist. Vf. sucht die Gründe dieses Verschwindens durch Verss. über die Löslichkeit und Wirksamkeit des *Digitoxins* in wss. Lsgg. und in Blut aufzuklären. Seine Ergebnisse faßt er in folgenden Sätzen zusammen. Das schwer l. *Digitoxin* fällt beim Verdünnen seiner alkoh. Lsg. mit W. nur langsam aus. Die Lsgg. der amorphen, schwer l. *Digitalisglykoside* dialysieren gut und verhalten sich wie echte Lsgg., ebenso wie die ll. kristallinischen *Digitalisgifte* *Strophantin*



und Antiarin. Die Wrkg. auf das Froschherz bleibt dieselbe, gleichviel ob man Ringerlsg. oder defibriertes Blut als Lösungsmittel der Gifte wählt. Benutzt man aber Serum als Vehikel, so zeigt es sich, daß alle untersuchten Gifte, Digitoxin, Gitalin, Digitalin, Oleandrin, Saponin, auch Methylviolett, in ihrer Wrkg. stark gehemmt oder aufgehoben werden. Strophantin und Antiarin machen eine Ausnahme; ihre Wrkg. wird verstärkt. Sie erweisen also auch hierin ihre prinzipielle Verschiedenheit von den schwer l. Digitalissubstanzen.

Mit Lsgg. von Cholesterin, Hühnereiweiß oder Lecithin in Ringerflüssigkeit läßt sich die hemmende Wrkg. des Serums nicht nachahmen. Eine definitive Erklärung des „Verschwindens“ des Digitoxins im Organismus bieten auch diese Ergebnisse noch nicht. Vielleicht spielen physikalische Adsorptionsvorgänge eine Rolle. Jedenfalls zeigte die Entgiftung durch Serum, daß das Verschwinden nicht auf einer Zerstörung des Digitoxins durch die Zellen zu beruhen braucht. (Biochem. Ztschr. 55. 134—52. 12/9. [30/7.] Freiburg i. Br. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

### Gärungschemie und Bakteriologie.

W. Zaleski und W. Schatalow, *Beiträge zur Kenntnis der Eiweißumwandlung in der Hefe. I. Über den Einfluß der Zuckergärung auf den Eiweißabbau der Hefe.* Die bei der Hefegärung gebildete flüchtige Substanz, die nach IWANOW (Ztschr. f. physiol. Ch. 42. 464; C. 1904. II. 1331) die nachfolgende Proteolyse der Hefezellen hemmt, ist nicht, wie dieser Autor annimmt, der Acetaldehyd. Dieser übt nach den Verss. der Vf. bei einer Konz. von 0,05% auf die Autolyse des Hefanols oder der Preßhefe gar keine Hemmung aus, und selbst bei 0,5% ist die Wrkg. geringfügig. Von anderen untersuchten Aldehyden bewirkt Formaldehyd die stärkste Hemmung der Proteolyse. Auch Paraldehyd, Benzaldehyd u. Furfurol hemmen in mäßigem Grade. Das Destillat einer Gärflüssigkeit wirkte zwar ein wenig hemmend auf die Proteolyse, doch ist nicht einmal sicher, ob es sich hierbei um Substanzen handelt, die bei der Gärung entstanden sind; überdies ist die hemmende Wrkg. nur gering. Läßt man Preßhefe bei Ggw. von Aminosäuren Saccharose vergären, so wird die nachträgliche Proteolyse der ausgewaschenen, gegorenen Hefe verstärkt. (Biochem. Ztschr. 55. 63—71. 12/9. [23/7.] Charkow. Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

W. Zaleski und W. Shatkin, *Untersuchungen über den Eiweißaufbau in den Pflanzen. I. Über den Eiweißaufbau in den Zwiebeln von Allium cepa.* (Vgl. ZALESKI, Ber. Dtsch. Botan. Ges. 19. 332; C. 1901. II. 362.) Die früher beobachtete Zunahme des Eiweißes beim Keimen der Zwiebeln von Allium cepa, sowie nach Verwundungen (Zerschneiden) wird näher aufgeklärt durch Best. der N-Verteilung auf folgende Fraktionen: Gesamt-N, N der Eiweißstoffe, der Peptone, des Ammoniaks, der Säureamide, der organischen Basen und der Aminosäuren, sowie durch Analyse der Eiweißstoffe vor und nach der Keimung, bezw. Verwundung. Dabei ergibt sich, daß die Zunahme des Eiweißstickstoffes lediglich auf Kosten des Aminosäuren-N erfolgt. Vergleicht man die Zus. der Eiweißstoffe der Zwiebeln vor und nach der Keimung mit Hilfe der Säurehydrolyse, so erkennt man, daß der Gehalt an  $\text{NH}_2$  u. vor allem an Aminosäuren zugenommen hat; die Diaminosäuren werden beim Eiweißaufbau in der Zwiebel nicht verwendet, ihre prozentuale und absolute Menge ist in den Eiweißstoffen der gekeimten Zwiebeln die gleiche wie in denen der ruhenden. Man muß annehmen, daß der Eiweißaufbau in der Zwiebel durch Anlagerung der Aminosäuren an die schon vorhandenen Eiweißstoffe zustande kommt; es handelt sich also nicht um eine eigentliche Vermehrung, sondern



um ein Wachstum der Eiweißstoffe. (Biochem. Ztschr. 55. 72—78. 12/9. [23/7.] Char-  
kows. Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.)  
RIESSER.

**Sakae Tamura, Zur Chemie der Bakterien. I. Mitteilung.** Als Untersuchungsmaterial dienten *Bacillus tuberculosis (typus humanis)* u. *Mykobacterium lacticola perrugosum*. Je 100 g von ihnen wurden nach dem Trocknen im Vakuum über konz.  $H_2SO_4$  mit Ä. u. darauf mit w. A. extrahiert. Aus dem alkoh. Extrakt der beiden Bakterien wurde eine gelbbraune, knetbare, in A. und Ä. l. Masse erhalten, die aus einem Phosphatid bestand. Das Verhältnis P:N (im Phosphatid der Tuberkelbacillen 1:1,99, in dem vom Mykobacterium 1:2,06) weist darauf hin, daß nicht Lecithin, sondern ein *Diaminomonophosphatid* vorliegt. Aus dem mit A. u. Ä. erschöpften Rückstand aus beiden Bakterien wurde, nach der Hydrolyse durch 14-stdg. Erhitzen mit 25%ig.  $H_2SO_4$ , durch Extraktion mit Ä. ein Alkohol von der Zus.  $C_{29}H_{56}O$  extrahiert, der *Mykol* benannt wird. Er bildet kleine, schneeweiße Krystallwärrchen (aus A.) vom F. 66°; ll. in Chlf., Xylol, Toluol, PAe. und Ä., etwas schwerer l. in k. A., Methylalkohol und Antiformin; zeigt die charakteristischen Eigenschaften der Säurefestigkeit; wird nicht durch wss., wohl aber durch alkal. Methylenblausg. gefärbt; mit Carbofuchsin in der Wärme gefärbt, und wiederholt mit jedesmal erneuertem, 3%ig. Salzsäurealkohol erwärmt, wird es erst nach 7—8-maliger Erneuerung des Säurealkohols farblos; die Farbstoffaufnahme des Mykols zeigt sich abhängig von der Konzentration der Farblsg. 24 Stdn. mit Anilinwassergentianviolett gefärbtes Mykol (oder Mykolester) wird durch frische Jodjodkaliumlsg. tief schwarzviolett u. entfärbt sich dann sehr schwer in absol. A. oder Acetonalkohol; ohne vorhergehende Jodierung entfärbt er sich in 8 Stdn. vollkommen. Das Mykol zeigt demnach das gleiche Verhalten bei der *Gramschen Färbung*, wie die Bakterienkörper selbst; es ist als wesentlichster Bestandteil für die spezifische Färbung der säurefesten Bakterien u. ihr Verhalten bei der GRAM-schen Färbung anzusprechen. Für die säurefesten Bakterien ist weiterhin für die Erklärung ihrer Grampositivität die Annahme einer Membran nicht nötig. — Für gefärbtes Mykol wirkt 5%ig. Alkalialkohol viel stärker entfärbend als 3%ig. HCl-Alkohol; durch Behandlung mit Jodjodkaliumlsg. nach der Carbofuchsinfärbung wird das Mykol nicht, wohl aber Mykolester, bei der Methylviolett-färbung werden beide durch Jodierung resistent gegen Entfärbung durch Acetonalkohol.

*Brommykol*,  $C_{29}H_{56}OBr$ , durch Zutropfen einer Lsg. von Brom in Eg. zu äth. Mykollg., farblose Krystalle vom F. 56°. — *Jodmykol*,  $C_{29}H_{56}OJ$ , Krystalle vom F. 58° aus A. — *Mykolbenzoat*, erhalten durch längeres Erhitzen von Mykol mit der 4-fachen Menge Benzoesäureanhydrid im zugeschm. Rohr auf 200° oder mit überschüssigem Benzoylchlorid auf ca. 160° im Ölbad; schneeweiße Krystalle vom F. 57°. — Durch 1-stdg. Erhitzen des Mykols mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler tritt unvollständige Acetylierung des Mykols ein. — Die den Bakterien durch Extraktion mit Ä. (vor der Hydrolyse) entzogene säurefeste Substanz besitzt bei Tuberkelbacillen den F. 46° und beim Mykolbacterium den F. 66°. Sie ist leichter l. in k. Bzl., schwerer l. in Ä. als Mykol; sie stellt einen *Mykolester* dar, aus dem durch Verseifung mit alkoh. Kalilauge Mykol erhalten wird.

	Tuberkel- bacillus	Mykobact. lact.		Tuberkel- bacillus	Mykobact. lact.
Arginin . . . .	2,16	2,927	l-Phenylalanin .	7,85	5,58
Histidin . . . .	0,51	0,27	l-Prolin . . . .	2,32	5,05
Lysin . . . .	0,735	0,475	Valin . . . .	9,35	0,645
Ammoniak . . .	0,097	0,089			



Aus dem Eiweiß der beiden Bakterien wurden erhalten: Arginin, Histidin, Lysin, Phenylalanin, Prolin und Valin; durch ihre Rkk. wurden nachgewiesen: Tyrosin und Tryptophan; Schwefelbleirk. wurde nicht erhalten. Die Bakterienproteine zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an *l*-Phenylalanin aus. Die Tabelle gibt den Prozentgehalt des Bakterieneiweißes an einzelnen Aminosäuren und Ammoniak an. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 85—114. 26/8. [8/7.] Heidelberg. Hygien. u. physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Arthur I. Kendall und Arthur W. Walker, *Studien über Bakterienstoffwechsel*. XI. Bestimmung des Harnstoffstickstoffs in Kulturen gewisser Bakterien. Bakterienkulturen verschiedenen Alters wurden auf ihren Gehalt an „Harnstoff-N“ und an  $\text{NH}_3$  analysiert. Der Gehalt an „Harnstoff-N“ stieg im allgemeinen proportional dem Gehalt an  $\text{NH}_3$ -N an; ob die Zunahme des Gehaltes an „Harnstoff-N“ wirklich auf dem Auftreten von Harnstoff beruht, läßt sich vorerst nicht entscheiden. (Journ. of Biol. Chem. 15. 277—82. August.) HENLE.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

S. B. Schryver, *Untersuchungen über das Phänomen der „Gerinnung“*. I. Teil. Über die Gerinnung der Milch. Beobachtungen über die „Gerinnung“ von Natriumcholatlgg. durch Ca-Salze führen zur Hypothese, daß bei allen Gerinnungen, so auch bei derjenigen der Milch, die gerinnende Substanz als solche gelöst vorhanden ist, und nur deshalb nicht ausfällt, weil sie gewisse einfache Substanzen adsorbiert hält. Die Wrkg. des die Gerinnung bewirkenden Ferments bestände dann lediglich in der Entfernung dieser adsorbierten Substanzen.

Bei dem Vers., diese Hypothese für die Erklärung der Milchgerinnung dienstbar zu machen, bemühte sich Vf. zunächst um die Darst. eines „natürlichen“ Caseinogens. Es stellte sich heraus, daß verschiedene Präparate sich hinsichtlich ihrer Löslichkeit in  $\frac{1}{2}$ -gesättigtem Kalkwasser sehr ungleich verhalten. Es wird gezeigt, daß frisch dargestelltes Caseinogen, bei dessen Darst. längere Berührung mit der Essigsäure vermieden war, beim Stehen mit verd. Essigsäure oder Erwärmen mit W. annähernd  $\frac{2}{3}$  seiner Löslichkeit in  $\frac{1}{2}$ -gesättigtem Kalkwasser verliert. Dieses „Metacaseinogen“ gewinnt durch Umfällen mittels NaOH u. Essigsäure die Löslichkeit des natürlichen Caseinogens wieder zurück.

Eine gesättigte Lsg. von Caseinogen in verd. NaOH [äquimolekular der  $\frac{1}{2}$ -gesättigten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lsg.] wird durch  $\text{CaCl}_2$  gefällt, sofern eine bestimmte Konzentration dieses Salzes nicht überschritten wird. Darüber hinaus tritt keine Fällung ein, doch wirkt Lab auch dann noch gerinnend. Bei der optimalen  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration kann durch Zusatz von Milchserum, Wittepepton oder Glycerin die Gerinnung verhindert werden. Lab bleibt auch dann noch wirksam, falls die hemmenden Substanzen nicht in zu starkem Überschuß angewandt sind. In einer Lsg. von Caseinogen in  $\frac{1}{2}$ -gesättigtem Kalkwasser bewirkt  $\text{CaCl}_2$  erst beim Erwärmen auf ca.  $25^\circ$  eine typische Gerinnung, ebenfalls nur innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereiches. Das Gerinnsel verhält sich genau wie das durch Lab erzeugte. Auch hier kann die Gerinnung durch geeignete Zusätze (Milchserum etc.) gehindert werden, bei erhaltener Wirksamkeit des Labferments.

Eine Reihe von Gründen und Beobachtungen spricht dafür, daß das Gerinnsel aus freiem Caseinogen oder Metacaseinogen, nicht aber aus dem Ca-Salze besteht. Und zwar entsteht das vom Lab gebildete Gerinnsel, seiner geringen Löslichkeit in Kalkwasser nach zu urteilen, aus Metacaseinogen, das durch  $\text{CaCl}_2$  gebildete aus Caseinogen. Da das durch Lab gefällte Casein nicht wie das Metacaseinogen



durch Umfallen in Caseinogen zurückverwandelt werden kann, so muß das Ferment noch eine weitere Veränderung des Metacaseinogens bewirken. Die Beziehungen zwischen Caseinogen, Metacaseinogen und den verschiedenen Fällungen bedürfen noch der Klärung; vielleicht stehen sie durch einfache Abspaltung oder Addition von  $H_2O$  untereinander in genetischer Beziehung. Auch die Hypothese, daß die Fermentwrkg. im angedeuteten Sinne, also durch Entfernung adsorbierter einfacher Substanzen wirkt, wird durch die Verss. zwar gestützt, aber nicht bewiesen. (Proc. Royal Soc. London. 86. Serie B. 460—81. 30/7. [6/3.] Research Inst. of the Cancer Hospital.)  
RIESSER.

George O. Peterson und E. H. S. Bailey, *Hickorynüsse und Hickorynußöl*. Hickorynüsse sind die Früchte der zur Familie der Juglandaceen gehörenden Bäume *Carya ovata* und *Carya amara*. Sie liefern bei der Extraktion 65—70% Öl. Das durch kalte Pressung gewonnene Öl ist hell und klar, von der Farbe des italienischen Olivenöles, von angenehmem, charakteristischem Geruch u. Geschmack. Das heiß gepreßte Öl ist ziemlich dunkel gefärbt. Nachstehend die wichtigsten Konstanten der Öle (I. *Carya amara*, II. *C. ovata*):

	D. <sup>24</sup>	N <sub>D</sub> <sup>20</sup>	HEHNER-Zahl	REICHERT-MEISZL-Zahl	Jodzahl	V.Z.
I.		1,4699	95,6	0,48	105,2	190,0
II.	0,9119	1,4699	95,7	0,47	106,8	189,6

Die Öle sind einander sehr ähnlich u. gehören zur Klasse der halbtrocknenden Öle. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 739—40. Sept. [26/6.] Lawrence. Chem. Lab. der Kansas-Univ.)  
GRIMME.

L. M. Tolman und L. C. Mitchell, *Die Zusammensetzung verschiedener Arten von spanischem Pfeffer*. Die Vff. geben ausführliche botanische u. chemische Beschreibungen von Cayenne- oder Chillipfeffer, den Früchten von *Capsicum frutescens* L., Paprika von *Capsicum annuum* L. u. Pimenton oder Pimiento, einer in Spanien kultivierten Varietät der vorigen. Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 747—51. Sept. [26/5.] Washinton. U. S. Dep. of Agriculture. Bureau of Chemistry.)  
GRIMME.

## Medizinische Chemie.

Gaston Danne, *Die Instrumentierung in der Radiumtherapie*. Ein zusammenfassender Überblick über die Energie des Radiums und die in der Radiumtherapie benutzten Instrumente und App. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 491—504. August.)  
DÜSTERBEHN.

S. Russ und Helen Chambers, *Über die Wirkung der Radiumstrahlen auf die Zellen des Jensenschen Rattensarkoms*. Stücke aus JENSENSCHEN Rattensarkomen, die mit den  $\beta$ -Strahlen einer Radiumquelle von der Intensität 1,63 mg pro qcm 90 Min. lang oder mit Radiumemanation der Konzentration 0,53 millicurie pro qcm 45 Min. behandelt wurden, verlieren ihre Wachstumsfähigkeit bei Inoculation in normale Ratten. Bei genügend langer Vorbehandlung ist selbst nach 60 Tagen kein Wachstum des inokulierten Tumors zu konstatieren. Bei kürzerer Behandlung ist das Wachstum stark verzögert, bei längerer wird das inokulierte Sarkomgewebe ganz resorbiert. Die mkr. Unters. zeigt, daß die Hemmung des Wachstums durch die Bestrahlung nicht notwendigerweise durch eine Zerstörung der Sarkomzellen bedingt ist. (Proc. Royal Soc. London. 86. Serie B. 482—89. 30/7. [14/3.]  
RIESSER.



**Hugo Fasal**, *Über den Tryptophangehalt normaler und pathologischer Hautgebilde und maligner Tumoren*. Mit Hilfe der früher (Biochem. Ztschr. 44. 392; C. 1912. II. 1735) beschriebenen colorimetrischen Methode wurde der Tryptophangehalt in einigen normalen und pathologisch veränderten Geweben verglichen. In der Epidermis ist relativ viel Tryptophan vorhanden, während es in der Subcutis fehlt. Psoriasissschuppen enthalten ebensoviel Tryptophan wie die Epidermis. Im Plattenepitheliom ist das Tryptophan stark vermehrt, ebenso im Lebercarcinom im Vergleich zum normalen Lebergewebe; bei beiden Neubildungen ist der Tryptophangehalt der gleiche. Im Mammacarcinom wurde dagegen keine Spur von Tryptophan gefunden. Man muß daher bzgl. dieses Verhaltens zwischen zwei Formen der Neoplasmen unterscheiden, solchen, die sich auf Kosten des Organismus an Tryptophan anreichern, und solchen, die aus einem tryptophanfreien u. daher vielleicht minderwertigen Eiweiß bestehen. (Biochem. Ztschr. 55. 88—95. 12/9. [27/7.] Wien. Lab. d. L. SPIEGLER-Stiftung.) RIESSER.

**Ludwig Dienes**, *Beitrag zur Kenntnis des Stoffwechsels in der Schwangerschaft und der Lactation*. An einer Hündin wurde vom 23. Schwangerschaftstage an bis zur Geburt, während der Lactation und nach ihrer Beendigung der Stoffumsatz durch kurz dauernde Respirationsverss. nach Tracheotomie, sowie in längeren, 24-stdg. Verss. im Respirationsapp. gemessen. Auch wurde der Stoffumsatz an der säugenden Mutter, die sich zusammen mit ihren Jungen im Respirationsapp. befand, sowie an den Jungen u. der Mutter allein während der Sägezeit untersucht. Bezüglich einiger besonderer Modifikationen der Versuchsanordnung sei auf das Original verwiesen. Während der ersten Hälfte der Schwangerschaft findet keine Steigerung des Stoffwechsels statt. Erst in der letzten Woche tritt sie ein, und zwar in erheblichem Umfange. Der  $O_2$ -Verbrauch stieg von durchschnittlich 60 cem auf 79,7 cem pro Min., die Wärmeproduktion entsprechend von 0,280 auf 0,387 Cal. Während der Lactationsperiode ist der Energieverbrauch des Tieres zwar ebenfalls höher als im Zustande geschlechtlicher Ruhe, erreicht jedoch nicht die in der Schwangerschaft beobachteten Werte. Dabei weisen Mutter wie säugende Junge gleiche Wärmeproduktion für die Oberflächeneinheit auf, die aber nach der Lactation bei der Mutter erheblich zurückgeht. (Biochem. Ztschr. 55. 124—33. 12/9. [29/7.] Berlin. Tierphysiol. Inst. d. Landwirtsch. Hochsch.) RIESSER.

## Pharmazeutische Chemie.

**Victor O. Homerberg** und **George M. Beringer jr.**, *Welches ist die geeignetste Zeit zum Einsammeln von Sanguinaria?* Die U. S. P. schreibt vor, daß Sanguinariarhizom nach dem Abfallen der Blätter eingesammelt werden soll. Systematische Unterss. der Vff. an frischem Material aus der Zeit von Mai bis August zeigen, daß das alkaloidreichste Material direkt nach dem Abblühen der Pflanze zu haben ist (6,50% Alkaloid), und daß mit dem allmählichen Absterben der Pflanze auch der Alkaloidgehalt sinkt (3,95%). (Amer. Journ. Pharm. 85. 394—95. Sept. [Juni\*].) GRIMME.

**A. Galvagni**, *Über die Salvarsanglycerinquajacollösung*. Brauchbare Lsgg. zum hypodermischen Gebrauche erhält man nach der Vorschrift: Salvarsan 0,03 g, absol. Guajacol 0,03 g, verd. Glycerin 2,0 g. Das verd. Glycerin erhält man durch Mischen von 5 Tln. W. mit 20 Tln. Glycerin (D. 1,260). (Boll. Chim. Farm. 52. 609. 31/8. Mailand. Apotheke des Hospitals.) GRIMME.



**Konrad Bournot**, *Gewinnung von Lapachol aus dem Kernholz von Avicennia tomentosa*. Aus dem Kernholz von *Avicennia tomentosa*, einer an den Küsten Ost- und Westindiens und an der Westküste Afrikas wachsenden Verbenacee, konnte durch Ä. in einer Ausbeute von 1% Lapachol extrahiert werden. — Es folgt eine Beschreibung und Mikroskopie der Droge. (Arch. der Pharm. 251. 351—54. 23/8. Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

**O. Anselmino**, *Der Alkaloidgehalt der Bilsenkrautblätter, der Tollkirschenblätter und ihrer Extrakte*. Bei der Herst. dieser Extrakte wird eine Ausbeute von mindestens 20% der angewandten Blättermenge erzielt. Der Alkaloidgehalt der beiden Extrakte sollte also höchstens das Fünffache desjenigen der Blätter betragen. Bei dem vom Arzneibuch für Tollkirschenblätter und -extrakt vorgeschriebenen Zahlen trifft dieses Verhältnis (0,3, bezw. 1,5%) zu, dagegen stimmen die Forderungen des Arzneibuches bezüglich des Alkaloidgehaltes der Bilsenkrautblätter und -extrakte mit dieser Überlegung nicht überein. Die Bilsenkrautblätter sollen nämlich mindestens 0,07%, das Extrakt aber soll mindestens 0,5% Alkaloid enthalten. Die zur Aufklärung dieses Widerspruches unternommenen Verss. haben folgendes ergeben. Die vom Arzneibuch vorgeschriebene Methode zur Gehaltsbest. der Bilsenkrautblätter ergibt einen zu niedrigen Wert. Während aus den Tollkirschenblättern durch verd. A. dieselbe Menge Alkaloid ausgezogen wird wie nach dem Versetzen mit Lauge durch Ä., geht bei den Bilsenkrautblättern mehr Alkaloid in den A. als in den Ä. über. Da bei beiden Drogen das angewandte Verf. dasselbe ist, so kann der Grund des verschiedenen Verhaltens darin erblickt werden, daß in den Bilsenkrautblättern ein anderes Alkaloidgemisch als in den Tollkirschenblättern enthalten ist, oder noch wahrscheinlicher, daß die Art der Bindung der Alkaloide in beiden Drogen verschieden ist, daß ein Teil der Bilsenkrautalkaloide in einer Form vorliegt, die durch das Verf. der Alkaloidbest. nicht gespalten wird. Das Ergebnis der Unterss. über die Bilsenkrautblätter des Handels (s. folgendes Ref.) läßt indessen noch eine andere Deutung zu, insofern nämlich, als das Alkaloidgemisch, das nur teilweise in die k. Ätherausschüttlung übergeht, nicht den Blättern, sondern der ganzen Pflanze entstammt. (Arch. der Pharm. 251. 361—67. 23/8. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

**O. Anselmino und E. Gilg**, *Die Bilsenkrautblätter des Handels*. Keine der aus dem Großhandel bezogenen, von den Vf. untersuchten Drogen oder Drogenpulvern entsprach den Vorschriften des Arzneibuches. Während dieses die vom blühenden Stengel abgestreiften Blätter vorschreibt, fanden sich im Handel entweder die ganzen Pflanzen mit Blättern, Blüten und Früchten, oder aber die erst-jährigen Rosettenblätter der noch nicht blühenden, zweijährigen Form von *Hyoscyamus niger*. Zu den Pulvern des Handels werden hauptsächlich die ganzen Pflanzen u. offenbar selbst die schlechtesten, große Mengen von Fremdkörpern u. Gesteinspartikelchen führenden Drogen verarbeitet, da der event. geringe Alkaloidgehalt der krautigen Bestandteile durch den höheren der Samen ausgeglichen wird. Die sich im Arzneibuch findende mkr. Charakterisierung der Droge stimmt, was die Angaben über das V. von Krystallen betrifft, nur für jugendliche Blätter. In älteren Blättern ist nicht nur die Menge an Krystallen eine bedeutend größere, als in jüngeren Blättern, sondern die ursprünglich fast ausschließlich vorhandenen Einzelkrystalle treten gegen die immer reichlicher erscheinenden, mehr oder weniger komplizierten Drusen an Zahl bedeutend zurück. Der vom Arzneibuch erwähnte Krystallsand konnte in den untersuchten Drogen nicht nachgewiesen werden. Die vom Arzneibuch geforderten Zahlen für den Alkaloidgehalt der Blätter und des



Extraktes scheinen sich auf Herba und nicht auf Folia Hyoseyami zu beziehen. (Arch. der Pharm. 251. 367—76. 23/8. [5/7.]) DÜSTERBEHN.

## Agrikulturrechemie.

Hans Brehm, *Über die Fortschritte und Aussichten der jüngeren Agrikulturrechemie (speziell der Bodenchemie) seit Anwendung der neueren Ergebnisse der physikalischen Chemie, besonders der Kolloidchemie.* Vff. gibt eine zusammenfassende Darst. der modernen Entw. der Agrikulturrechemie, sowie eine Literaturzusammenstellung. (Kolloid. Zeitschrift 13. 19—35. Juli. [28/3.] Dresden.) GROSCHUFF.

S. H. Katz und P. D. Buckminster, *Calciumthioarsenat als Spritzmittel.* ELLIS (U. S. Pat. 1002247) gibt als Bespritzmittel ein Präparat an, welches eine l. Form von Alkali- oder Erdalkalipolysulfiden enthält in Verb. mit einem die Wrkg. verstärkenden Thioarsenat oder einer anderen Thioarseverb. und einem Bindemittel oder einem die Adhäsion begünstigenden Material. Die Vff. stellten ein Calciumthioarsenat dar durch Schütteln von Arsentrisulfid (25 g) mit einer Schwefelkalklösung (100 ccm) u. ein wenig Gelatine (0,5 g). Die erhaltene Lsg. (D. 1,37) von der annähernden Zus. eines Calciumthioarsenats hinterließ an der Luft ein gelbes Gel und wirkte gegenüber *Penicillium glaucum* vielmals kräftiger als die Kalkschwefelbrühe. Trotz ihrer Billigkeit kann sie jedoch in wirksamen Dichten nicht zur Bespritzung von empfindlichen Pflanzen, wie Apfelbäumen, verwendet werden, weil sie das Blattwerk schädigt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 663—64. August. [23/6.] Chem. Lab. New Hampshire Coll. DURHAM.) BLOCH.

A. Sannino und A. Tosatti, *Erste Resultate der Düngung der Reben mit Mangansulfat.* Vff. haben in den Jahren 1907 u. 1908 systematische Verss. an den Reben eines italienischen Riesling von den Weinbergen der Kgl. Weinbauschule von Conegliano angestellt, um durch Düngen mit Mangansulfat die durch gewisse Oxydasen verursachte Trübung des Weines zu verhindern. Eine Einwirkung der Düngung (200 kg  $MnSO_4$  pro ha) auf das äußere Aussehen der Stöcke während der Vegetationsperiode war nicht wahrzunehmen, dagegen war der Ertrag um 7722 kg pro ha (147% der nicht gedüngten Stöcke) gestiegen, wahrscheinlich nicht allein verursacht durch die Einw. des Mn, sondern auch durch die Einw. der l. Sulfate auf die Bestandteile des Bodens. Dieser Zunahme der Quantität steht andererseits eine bemerkenswerte Abnahme der Qualität gegenüber, nämlich eine Verminderung an Zucker und eine Vermehrung des Säuregehaltes des Mostes. Die Moste, sowie die daraus erhaltenen Weine wurden nach den üblichen Methoden analysiert, die Best. des Mn geschah nach der Methode von LECLERC für die Analyse der Pflanzenschen. Die von je 20 gedüngten Stöcken gesammelten Trauben wurden zu Most verarbeitet, die eine Hälfte für sich im Thermostaten der Gärung überlassen u. die andere Hälfte über der entsprechenden Menge Schalen ebenfalls vergoren. Genau ebenso wurde mit den ungedüngten Stöcken verfahren. Die Analyse der so erhaltenen Weine bestätigt die Untersuchungsergebnisse der Moste; d. h. den schädlichen Einfluß des  $MnSO_4$  auf die Qualität des Weines. Gleichzeitig steigt der Mn-Gehalt, am meisten bei dem über den Schalen gegorenen Wein. Die Unterss. wurden vervollständigt durch die Geschmacksprobe und die Luftprobe (der Wein wurde im nur wenig gefüllten Becherglase längere Zeit der freien Luft ausgesetzt). Die Ergebnisse sind folgende: Ungedüngter Wein, ohne Trester gegoren (I.), klar, gelb, leichter Weingeruch, trockener Geschmack; do., über den Schalen gegoren (II.), klar, gelb, Weingeruch, Geschmack trocken und zusammenziehend; gedüngter



Wein für sich gegoren (III.), klar, hellgelb, Geruch nach Marsala, Geschmack trocken und säuerlich; gedüngter Wein über den Schalen gegoren (IV.), klar, gelb, Geruch wie der vorhergehende, aber schwächer, Geschmack trocken, leicht zusammenziehend, bitterlich. Oxydationsprobe an der Luft, I. und II. blieben klar ohne Farbänderung, III. u. IV. blieben ebenfalls klar, wurden aber viel dunkler u. gaben einen intensiven Geruch nach Marsala. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 237—42. 7/9. [18/8.\*]) CZERNY.

Th. Pfeiffer, E. Blanck und K. Friske, *Der Einfluß verschiedener Vegetationsfaktoren, namentlich des Wassers, auf die Erzielung von Maximalerträgen in Vegetationsgefäßen*. Bei manchen Vegetationsverss., z. B. bei solchen über die Anwendbarkeit der Pflanzenanalyse zur Feststellung des Düngebedürfnisses verschiedener Bodenarten, ist es nötig, von einem bei den verschiedenen Bodenarten wechselnden, aber unter sich vergleichbaren Wassergehalt auszugehen, da sonst die Zus. der Pflanzen nicht nur von der Menge der vorhandenen Nährstoffe, sondern auch von der des verfügbaren W. abhängt. *Vegetationsversuche* mit Hafer ergaben, daß durch Hygroskopizitätsbest. kein sicherer Maßstab für die gleichmäßige Bemessung der den Pflanzen zur Verfügung stehenden Wassermenge bei verschiedenartigen Böden zu erlangen ist. Die von FRÖHLICH ausgeführte mathematische Bearbeitung der bei verschiedenen Wassergaben erhaltenen Erträge zeigte, daß der Nullpunkt, d. h. diejenige Wassermenge, bei der rechnerisch kein Ertrag mehr stattgefunden haben könnte, die einfache Hygroskopizität überschreitet. Unter Umständen ist also nicht nur das hygroskopisch gebundene W., sondern bedeutend größere Mengen für das Pflanzenwachstum wertlos. — Steigende Wassermengen führten zu einer Erweiterung des Verhältnisses Körner: Stroh. Der N-Gehalt sank, der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- und K<sub>2</sub>O-Gehalt der Pflanzen stieg bei höheren Wassergaben. (Landw. Vers.-Stat. 82. 237—98. 17/7. [Febr.] Breslau.) KEMPE.

M. Kling, *Die Kassavawurzeln und deren Abfälle*. Aus den Wurzeln der Kassave, der Maniokpflanze, *Manihot utilisima*, wird ein Stärkemehl, das Tapiokamehl, welches als Nahrungsmittel verwendet wird, hergestellt. Außerdem wird daraus auch noch ein Stärkemehl gewonnen, das als Appreturmittel benutzt wird. Es werden hierzu die entschälten u. an der Luft getrockneten Wurzeln aus Java nach Deutschland exportiert und hier verarbeitet. Gereinigte Wurzeln enthielten 10,38% W., 0,2% Gesamt-N, 0,16% Eiweiß-N, 0,04% Amid-N, 0,35% Fett, 84,36% N-freie Extraktstoffe, 1,90% Rohfaser, 73,56% Stärkemehl, 0,63% Rohrzucker, 1,76% Gesamtsäure. Das aus den Knollen hergestellte Stärkemehl hat eine ganz ähnliche Zus., ebenso wie das bei der Darst. abfallende Stärkefuttermehl. Die bei einem zweiten Verf. gewonnene Schlempe ist sehr wasserreich (86,56%) u. fast ausschließlich nach dem Gehalt an N-freien Extraktstoffen (12,04%) zu bewerten. Zwei weitere Proben von Kassavawurzelabfällen, die als Stärkeabfall und als Pflanzenmehl aus dem Ausland eingeführt waren, hatten eine ähnliche Zus. wie die entschälten und getrockneten Wurzelknollen. Das Pflanzenmehl enthielt einen Zusatz von CaCO<sub>3</sub>. Als *Futtermittel* eignen sich die Abfälle der Kassavawurzeln wegen ihres Reichthums an Stärke. Durch Zugabe anderer Futtermittel muß für das nötige Eiweiß u. Fett in der Nahrung gesorgt werden. (Landw. Vers.-Stat. 82. 211—36. 17/7. 1913. [Dez. 1912.] Speyer. Landw. Kreisversuchsstation.) KEMPE.

## Mineralogische und geologische Chemie.

Edgar T. Wherry, *Zur Nomenklatur der Mineralvarietäten und Kolloidmineralien*. Vf. möchte die Namengebung eingeschränkt wissen und schlägt bei Varietäten



täten und Kolloidmineralien die Anwendung von Präfixen vor. Das zuerst beschriebene Calciumcarbonatphosphat war Dahllit, nennt man denselben  $\alpha$ -Dahllit, dann würde der Podolit zum  $\beta$ -Dahllit usw. In gleicher Weise würde der Bauxit im Sinne DITTLERS u. DOELTERS, sowie der Sporogelit TUCANS zum  $x$ -Diaspor usw. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 518—19. 1/9. South Bethlehem. U. S. A.) ETZOLD.

**K. Spangenberg**, *Die künstliche Darstellung des Dolomits*. Die Arbeit wurde im Anschluß an diejenigen von LINCK (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges., Monatsberichte 61. 230; C. 1911. I. 1243) u. DIESEL (Ztschr. f. Kristallogr. 49. 250; C. 1911. II. 265) ausgeführt. Durch direkte Fällung von  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{MgCl}_2$ -Lsgg. mit Ammoniumsquesquicarbonat unter Kohlensäureüberdruck wurden  $\text{Ca,Mg}$ -Carbonatsphärolithe erhalten, deren Mg-Gehalt abhängig ist vom Magnesium- und Ammoniumcarbonatgehalt der verwendeten Lsgg., von der Temp. u. dem Kohlensäureüberdruck. Ihre D. ist größer als 2,72. Mit Kobaltsolution färben sie sich nicht, dagegen mit LEMBERGScher Lsg. bei geringerem  $\text{MgCO}_3$ -Gehalt als der äquimolekularen Zus. entsprechen würde. Durch die letzteren Eigenschaften unterscheiden sie sich vom LINCKschen Mischsalz [sphärolithisches Mischsalz von  $\text{CaMg}$ -Carbonat in der Vateritmodifikation, durch LINCK u. SCHMIDT (Über Mischsalze von Calcium- u. Magnesiumcarbonat, Dissertation, Jena 1913) ohne Anwendung von Überdruck erhalten]. Diese „dolomitischen“ Sphärolithe entstehen vielleicht aus dem LINCKschen Mischsalz und bestehen wahrscheinlich aus Dolomit neben Calcit und Magnesit, je nach ihrer Zus. und der Versuchsdauer. — Verss., durch Umwandlung labiler  $\text{CaCO}_3$ -Modifikationen Dolomit darzustellen (Einw. von Magnesiumbicarbonat auf Vaterit als Bodenkörper mit und ohne Lösungsgenossen) hatten folgende Ergebnisse: Bei Zimmertemp. u. Normaldruck wurde nur wasserhaltiges  $\text{Mg}$ -Carbonat neben Vaterit erhalten. Bei 50—80° und 1—5 Atmosphären Kohlensäureüberdruck ergab sich im Bodenkörper LINCKsches Mischsalz mit nach Temp. und Druck steigendem Mg-Gehalt. Bei über 90°, über 15 Atmosphären, mehr als 50-stünd. Versuchsdauer und Anwendung äquimolekularer Mengen von Vaterit und  $\text{Mg}$ -Bicarbonat entstand ein Gemenge aus Aragonit, Dolomit und Magnesit. Der Aragonit wurde durch D., Trennung mittels Essigsäure und durch Kobaltsolution (eventuell im Verein mit Schwefelammonium) identifiziert. Der Dolomitgehalt wurde ungefähr durch Trennung mittels Essigsäure, genau durch solche mittels Kupfernitrat bestimmt und ließ sich durch längere Versuchsdauer steigern, so daß schließlich reiner Dolomit neben wenig Calcit vorlag. Die Dolomitbildung erfolgt, solange noch Vaterit im Bodenkörper vorhanden ist, sehr rasch, später bei Ggw. von Aragonit langsamer, mit Calcit am langsamsten. Die Umwandlung von Vaterit in Aragonit und von diesem in Calcit geht durch Lsg. vor sich. Der Vergleich der Versuchsergebnisse unter und über 90° zeigt, daß das LINCKsche Mischsalz je nach seiner chemischen Zus. unter erhöhtem Druck u. bei erhöhter Temp. wahrscheinlich in Dolomit und Calcit oder Dolomit und Magnesit oder Dolomit allein zerfällt. — Aus Gemengen von Calcit und Magnesit oder aus gemischten  $\text{Ca}$ - u.  $\text{Mg}$ -Bicarbonatlsgg. wurde unter Kohlensäureüberdruck bei Ggw. von  $\text{NaCl}$  ebenfalls ein Gemenge aus Calcit, Dolomit u. Magnesit erhalten. — Aus Vaterit,  $\text{MgCl}_2$  u. Natriumbicarbonat wurde bei 180—200° u. ca. 50 Atmosphären Kohlensäureüberdruck in einer Autoclave ein Gemenge aus Calcit und Dolomit erhalten, aus dem letzterer mittels Kupfernitrat in größeren Mengen gewonnen werden konnte.

Nach alledem *entsteht Dolomit* bei einem Kohlensäureüberdruck von ca. 15 Atmosphären an bei erhöhter Temp. (über 90°), wahrscheinlich aber auch bei normaler Temp., als stabilstes Prod. aus gemischten  $\text{Ca,Mg}$ -Bicarbonatlsgg. oder aus festen Phasen, bezw. aus festen u. fl. Phasen von solchen  $\text{Ca}$ - u.  $\text{Mg}$ -Verbb., aus denen sich gemischte  $\text{Ca,Mg}$ -Bicarbonatlsgg. bilden können, und zwar in der Menge, die



der Zus. der Lsgg. nach überhaupt möglich ist. Ein Überschuß von Calciumcarbonat bleibt als Calcit, ein solcher von Mg-Carbonat als Magnesit stabil.

Reiner, künstlicher Dolomit hat D. 2,825, reiner, künstlicher Magnesit 2,958, 1 Mol. Dolomit nimmt also denselben Raum ein, den 1 Mol. Calcit und 1 Mol. Magnesit zusammen beanspruchen. — Die von MAHLER (Über das chemische Verhalten von Dolomit und Kalkspat, Dissertation, Freiburg 1906) gegebene Methode der *Trennung von Dolomit und Kalkspat* mittels Kupfernitratslg. ließ sich weiter ausbauen. Bei der Umfällung fallen basisches Kupfercarbonat,  $(\text{CO}_3)_2\text{Cu}\cdot(\text{CuOH})_2$  [künstliche Kupferlasur] u. basisches Kupfernitrat,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  [künstlicher Gerhardtit]. Diese Prodd. werden durch Kochen mit Ammoniak und Ammoniumchlorid in Lsg. gebracht. Da Ca-Carbonate eine praktisch vollkommene, Dolomit nur eine teilweise, Magnesit praktisch überhaupt keine Umfällung mit Kupfernitrat ergeben, läßt sich die Methode zu einer praktisch genügend genauen Best. des Dolomitgehaltes in Gemengen der genannten Carbonate verwenden. Aus Gemengen von Ca-Carbonaten mit Dolomit läßt sich nach Auflösen der ausgefallenen basischen Cu-Verbb. der Dolomit zum größten Teil ganz rein gewinnen. — Mittels Kupfernitratslg. läßt sich durch Kochen eine *qualitative Unterscheidung von Ca-Carbonaten, Dolomit und Magnesit* herbeiführen. Ca-Carbonate färben sich sofort stark grün und entfärben die verwandte Lsg. Dolomit wird erst nach längerem Kochen schwach grün, reiner Magnesit beginnt sich erst nach mindestens viertelstündigem Kochen ein wenig grün zu färben. — Heiße Kupfernitratslg. kann in analoger Weise zur Unterscheidung von Calcit, Dolomit und Magnesit in Dünnschliffen verwendet werden. Die färbenden Cu-Verbb. lassen sich für durchfallendes Licht durch Ferrocyankaliumlg. als Ferrocyan kupfer leicht sichtbar machen. (Ztschr. f. Kristallogr. 52. 529—67. 2/9. Jena.) ETZOLD.

Fran Tučan, *Bauxit in neuem Licht*. Vf. betont, er u. KIŠPATIĆ (N. Jahrb. f. Mineral., Beilageband, 35. 401. 513; C. 1913. I. 124. 1057) hätten sich mit der Entstehung des Bauxits, DOELTER und DITTLER aber ausschließlich mit dessen kolloider Natur (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 193; C. 1913. I. 1836) beschäftigt, übrigens sei die von den letzteren eingeführte Bezeichnungswiese unrichtig, indem Gesteine mit vorwiegend Gibbsite (Gibbsitite) und solche mit vorwiegend Diaspor, Gibbsite und Kaolin unbekannt seien. Neu wird über die Löslichkeit des Sporogelits in HCl und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorgebracht, daß derselbe aus älteren Formationen (aus Velebit) swl., dagegen aus der jungen Terra rossa ll. ist. Wenn angenommen werden sollte, daß mit wachsendem Wassergehalt auch die Löslichkeit wachse, so findet das keine Bestätigung, denn die Analyse eines so jungen Bauxits wie desjenigen von Studeno vrelo bei Županjae in Bosnien zeigt, daß der Sporogelit nur als Monohydrat aufgefaßt werden kann. Daß in Bauxiten Dihydrate u. Trihydrate vorkämen, entbehrt zurzeit jeder analytischen Begründung. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 495—97. 15/8. Agram.) ETZOLD.

Esper S. Larsen und W. F. Hunt, *Zwei vanadiumhaltige Ägirine von Libby, Montana*. Die Mineralien treten vergesellschaftet mit Quarz, Calcit, Mikroklin, Sulfiden und anderen Mineralien in pegmatitähnlichen Gängen auf, die in einem wesentlich aus Diopsid, 10% Apatit, nahezu eben so viel titanhaltigem Magnetit und weniger Biotit bestehenden, 0,12%  $\text{V}_2\text{O}_5$  enthaltendem Gestein aufsetzen und letzteres längs ihrer Salbänder in charakteristischer Weise (siehe das Original) verändert haben. — 1. *Vanadiumhaltiger Ägirin* tritt hauptsächlich nahe den Salbändern u. senkrecht zu denselben in Gestalt zugespitzter Krystalle oder faseriger Aggregate auf, bildet aber auch zollgroße Sphärolithe in der Gangmasse. Die für Messungen geeigneten Krystalle waren teils kurze Prismen, teils Nadeln mit spitz abgebrochenen



Enden. Sehr vollkommene prismatische Spaltbarkeit, Härte 6–6,5, D. 3,55. Ziemlich stark magnetisch. Lebhafter Glanz. Dicke Stücke fast schwarz, dünne Splitter braun und durchscheinend. Optisch von anderen Ägirinen verschieden durch niedrigeren Brechungsindex, schwächere Doppelbrechung, kleineren Auslöschungswinkel, größeren Achsenwinkel und ausgesprochen braune Farbe. Analyse 1. läßt sich so deuten, daß eine isomorphe Mischung von 73% Ägirin, in welchem  $\text{Na}_2\text{O}$  durch  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durch  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  durch  $\text{TiO}_2$  vertreten wird und 27% Diopsid, in dem  $\text{MgO}$  zum Teil durch  $\text{FeO}$  und  $\text{MnO}$  ersetzt ist, vorliegt. — 2. *Vanadiumhaltiger Ägirinaugit* findet sich namentlich in den mikroklinreichen Gangpartien in Gestalt von bis zollgroßen Sphärolithen und radiärstreifigen Fasern, die für kristallographische Messungen ungeeignet waren. Optisch ähnelt der graugrüne Pyroxen mit D. 3,42 dem gewöhnlichen Ägirinaugit. Nach Analyse 2. scheint eine isomorphe Mischung von 43% Ägirin mit 57% Diopsid vorzuliegen:

	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{FeO}$	$\text{MnO}$
1.	51,91	0,91	21,79	3,98	0,38	5,53	3,08	1,48	0,58
2.	53,32	0,38	12,38	2,86	1,40	12,18	7,01	3,70	0,45
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}-$	$\text{H}_2\text{O}+$	S	$\text{CO}_2$	Summe	
1.	10,46	0,22	—	0,06	—	0,13	Sp.	100,51	
2.	6,26	0,26	Sp.	0,07	0,13	—	—	100,40.	

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 36. 289–96. September.)

ETZOLD.

Otto Westphal, *Beitrag zur Kenntnis der optischen Verhältnisse des Periklas*. An sehr reinem Periklas von Staßfurt [Zus.: 99,25 MgO (soll wohl heißen 98,25), 0,99 Glühverlust und 0,31 Unl.] wurden die Brechungsverhältnisse zwischen 24 u. 650° studiert. Die Indizes waren noch höher, als sie von MALLARD angegeben worden sind und stiegen mit dem Erhitzen derart, daß die Zunahme bei 650° sich in der 2. Dezimale bereits bemerkbar machte. Die Zahlen siehe im Original. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 516–18. 1/9. Leipzig.)

ETZOLD.

A. Osann, *Petrochemische Untersuchungen*. 1. Teil. Abhandlungen der Heidelberger Akademie der Wissenschaften (Stiftung HEINRICH LANZ). Math.-naturw. Klasse. 2. Abhandl. Heidelberg, 1913, 163 SS., 8 Taf. Vf. stellt sich die Aufgabe, die *Gesetzmäßigkeiten in der chemischen Zus. der Eruptivgesteine, die Unterscheidungsmerkmale zwischen der Alkali- und der Alkalikalkreihe, die chemischen Unterschiede zwischen Sediment- und Eruptivgesteinen zu studieren und das Gefundene für die Frage nach der Genese der kristallinen Schiefer zu verwerten*. Aus 441 Analysen von Tiefen-, 640 von Erguß- und 169 von Ganggesteinen wurden folgende Molekularverhältnisse berechnet:  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{O} = \text{SAIF-Verbb.}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = (\text{Na}, \text{K})_2\text{O} = \text{AlCalk-Verbb.}$ ,  $\text{MgO} : \text{CaO} = \text{MC-Verbb.}$  und  $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = \text{NK-Verbb.}$  Die beiden ersten wurden auf die Summe 30 berechnet u. in Dreiecksprojektion dargestellt, die beiden letzten auf die Summe 10 reduziert. Das Endresultat faßt Vf. in folgende Worte: Es sind eine Reihe von Beziehungen zwischen den wesentlichen chemischen Bestandteilen der Eruptivgesteine an der Hand eines großen statistischen Materials zahlenmäßig festgestellt und graphisch dargestellt worden. Inwieweit die durchgeführte Statistik zur korrekten Fassung dieser Beziehungen hinreicht, läßt sich nicht voraussehen und erst auf experimentellem Wege prüfen. Die gewonnenen Resultate können die Grundlage für spätere experimentelle Forschung abgeben; zurzeit werden sie bei der Unters. kristalliner Schiefer nicht unwesentliche Hilfe leisten. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 481–90. 15/8. Freiburg i. Br.)

ETZOLD.



## Analytische Chemie.

**R. Hornberger**, *Das Trocknen im elektrisch geheizten Vakuumexsiccator zur Bestimmung der Hygroskopizität*. Vf. benutzte bei Best. der Hygroskopizität der Böden nach MITSCHERLICH denselben elektrisch geheizten Vakuumexsiccator wie KÖNIG (Unters. landw. u. gewerblich wichtiger Stoffe, 4. Aufl., S. 78). Eine genügende Dichtung wurde durch eine ringförmige, mit Vaseline bestrichene Gummiplatte erzielt. Die erforderliche Temp. von 100° konnte nicht mit einer Heizplatte (von HUGERSHOFF, Leipzig), sondern erst mit 2 erreicht werden. Um die wirkliche Temp. der Bodenproben zu ermitteln, empfiehlt es sich, ein überzähliges, mit Boden beschicktes Glasschälchen in den Exsiccator zu geben, an dem ein Thermometer so befestigt ist, daß sein Gefäß vollständig von dem Bodenmaterial umgeben ist. (Landw. Vers.-Stat. 82. 303—7. 17/7. Münden.) KEMPE.

**M. Diskow**, *Zur Methode der Verbrennungscalorimetrie und der Elementaranalyse mit Hilfe der calorimetrischen Bombe*. Die Best. der bei der Wärmemessung im BERTHELOTschen Verbrennungscalorimeter entstehenden  $\text{HNO}_3$  darf nicht einfach durch Ermittlung der Acidität erfolgen, wenn es sich um Nahrungsmittel, Harn oder Kot von Tieren handelt, da neben  $\text{HNO}_3$  auch andere SS., insbesondere  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , entstehen. Die nach JODLBAUER bestimmte  $\text{HNO}_3$  beträgt oft nur  $\frac{1}{8}$  bis  $\frac{1}{4}$  der durch einfache Titrierung ermittelten S. Der Vers., ein einfaches colorimetrisches Verf. zur Best. der  $\text{HNO}_3$  auf Grund der Diphenylaminrk. auszuarbeiten, ist bisher noch nicht vollständig gelungen.

Die im Calorimeter gebildete  $\text{CO}_2$  läßt sich gravimetrisch durch Absorption im Natronkalkrohr bestimmen. Fängt man gleichzeitig durch geeignete Versuchsanordnung eine kleine Gasprobe zur Analyse auf und bestimmt in ihr nach dem von v. D. HEIDE, KLEIN u. ZUNTZ (Landw. Vers.-Stat. 79 u. 80. 781; C. 1913. I. 2053) geschilderten Verf.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  u. N, so läßt sich die Gesamtmenge des in der Bombe befindlichen Gases, sowie jedes einzelnen Bestandteils ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , N) berechnen. Genaue Angaben, insbesondere ein das Verf. demonstrierendes Versuchsprotokoll, sind im Original einzusehen. (Biochem. Ztschr. 55. 116—23. 12/9. [29/7.] Berlin. Tierphysiol. Inst. d. Landw. Hochschule.) RIESSER.

**Julius Bekk**, *Über Cerdioxyd als Kontaksubstanz bei der analytischen Verbrennung organischer Substanzen*. Durch Verss. mit brennbaren Gasgemischen (Naphthalin-, Benzol-, Anthracen-, Anthrachinon- und Phenanthrenchinondampf in Sauerstoffstrom) konnte der Vf. nachweisen, daß die Verbrennung brennbarer Gase und Dämpfe durch Cerdioxyd katalytisch beschleunigt wird. Die Gasgemische wurden über auf Rotglut erhitzten, mit Cerdioxyd imprägnierten Asbest geleitet. Die Herst. des letzteren erfolgte durch Tränken von reinem Asbest mit einer konz. Lsg. von Ceronitrat und nachfolgendes Ausglühen; die hellgelbe Farbe des so präparierten Asbests kennzeichnet die Reinheit des Cerdioxyds. Als Verbrennungsprodd. waren nur  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  nachweisbar. Zur Auslösung der *Kontakturkg.* des Cerdioxydasbests ist ungefähr die Temp. der dunklen Rotglut erforderlich. — Die quantitative Unters. des Verbrennungsprozesses nahm der Vf. nach Vorschrift DENNSTEDTS in einem Verbrennungsrohr vor, welches in der Mitte mit einer ca. 30 cm langen Schicht von Cerdioxydasbest beschickt war. Er verwendete einfache Sauerstoffzuführung, einen gewöhnlichen Verbrennungssofen, Asbestplattenschirme und ein Einsatzröhrchen mit ausgezogener Spitze. Bei Verbrennung N-haltiger Substanzen wurden am hinteren Ende des Rohres die gebildeten Stickoxyde durch eine vorgelegte Schicht von auf ca. 300° erwärmtem Bleisuperoxyd nach DENN-



STEDT absorbiert. — Bei halogenhaltigen Verbb. wurden die nach DENNSTEDTS Verf. vorgesehenen, mit Silberpulver beschickten Schiffchen durch eine feinmaschige Silberdrahtspirale ersetzt, welche zur Vermeidung des Abstreifens anhängender Partikelchen von Silberhalogenid mit einem Platindraht umwickelt waren. Dieses Verf. eignet sich auch gut zur *Halogenbest.* ohne Rücksicht auf C und H. Die erschöpfte Spirale läßt sich durch Reduktion im H-Strom regenerieren; etwa okkludierter H verbrennt beim Durchziehen der Spirale durch einen Bunsenbrenner.

Schwefelhaltige Substanzen lassen sich analysieren bei Absorption des entstehenden Schwefeldioxyds durch Bleisuperoxyd nach DENNSTEDT. Der Vers., durch Extraktion des vorgelegten Bleisuperoxyds gleichzeitig auch Schwefel zu bestimmen, ergab jedoch zu niedrige Werte. Das liegt am *Verhalten von Cerdioxyd zu Schwefeldioxyd.* Cerdioxyd absorbiert bei Glühhitze  $\text{SO}_2$ , u. gibt es bei heftigerem Glühen allmählich wieder ab; Cerdioxyd jedoch, welches mit  $\text{SO}_2$  bei Rotglut beladen und dann an der Luft heftig geglüht wurde, gibt im Sauerstoffstrom bei geringeren Glühtemp. keine Spuren von Schwefel mehr ab. Und da die katalytische Wkrg. des Cerdioxydasbestes durch  $\text{SO}_2$  kaum beeinträchtigt wird, so ist die Kontaktsubstanz nach Verbrennung schwefelhaltiger Substanzen durch Ausglühen am Gebläse wieder gebrauchsfertig.

Die Kontaktsubstanz wird — ein Vorteil gegenüber dem Platinkontakt DENNSTEDTS — durch arsenige S. und Bleisuperoxyd nicht vergiftet. Die einzig wahrnehmbare Veränderung der Kontaktsubstanz ist die, daß bei längerer Glühdauer der langfaserige Asbest in ein lockeres, leichtes Pulver zerfällt, ohne jedoch seine Brauchbarkeit einzubüßen. — Das Verf. ist (nach E. PERCI) auch zur Ausföhrung mit dem DENNSTEDT'schen App. zur doppelten Sauerstoffzuföhrung geeignet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2574—79. 27/9. [22/7.] Org.-Lab. Techn. Hochschule. Berlin.)  
BLOCH.

James G. Vail, *Mitteilung über Gasanalysen.* Die *Best. der KW-stoffe in Leuchtgas* nach der Absorption von  $\text{CO}_2$ , CO und O föhrt Vf. so aus, daß die zur Explosion nötige Menge von O + H in der Pipette selbst durch Elektrolyse schwach schwefelsauren W. hergestellt wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 756—57. Sept. [26/6.] Chester, PA.)  
GRIMME.

R. Hornberger, *Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Böden.* Bei Unters. der HCl-Auszöge zahlreicher Böden beobachtete Vf., daß der gelbe Nd. von Ammoniumphosphormolybdat sich nicht völlig in  $\text{NH}_3$ -Lsg. löste. Diese Ausscheidung röhrt von *Titansäure* her. Sie enthält stets noch etwas Phosphorsäure, und zwar am wenigsten, wenn gar keine HCl zugegen, u. die Molybdänlsg. in großem Überschuß gegeben ist. Um Fehler bei der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Best. zu vermeiden, filtriert Vf. diese Ausscheidung ab, wäscht mit W., dem etwas  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zugesetzt ist, um eine kolloide Lsg. zu vermeiden, aus, schmilzt den Nd. mit Soda, laugt die Schmelze mit W. aus, wobei das Phosphat in Lsg. geht, und saures Natriumtitanat zurückerbleibt, u. bestimmt in der Lsg. nach Austreiben von  $\text{CO}_2$  die kleine Menge  $\text{P}_2\text{O}_5$  für sich. (Landw. Vers.-Stat. 82. 299—302. 17/7. Münden.)  
KEMPE.

S. P. L. Sörensens und S. Palitzsch, *Über den „Salzfehler“ bei der colorimetrischen Messung der Wasserstoffkonzentration des Meerwassers.* (Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 10. 252—58. — C. 1913. II. 306.)  
RIESSER.

L. E. Walbum, *Über die Verwendung des Rotkohlauszugs als Indicator bei der colorimetrischen Messung der Wasserstoffionenkonzentration.* (Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 10. 227—32. — C. 1913. I. 1062.)  
RIESSER.



**Alfred Greeff**, *Titrimetrische Bestimmung des Fluors*. Die Methode ist schnell ausführbar und gibt genaue Resultate. Sie beruht darauf, daß eine Lsg. von Ferrichlorid in neutralen, wss. Lsgg. von Fluoralkalien weiße, krystallinische Ndd. erzeugt, die dem Kryolith analog sind:  $6\text{NaF} + \text{FeCl}_3 = \text{Na}_6(\text{FeF}_6) + 3\text{NaCl}$ . Es bildet sich tatsächlich ein *Eisenkryolith*; man erhielt aus wss. Lsgg. von  $\text{FeCl}_3$  und NaF, bezw. KF die *Verbb.*  $\text{Na}_6(\text{FeF}_6)$ , bezw.  $\text{K}_3(\text{FeF}_6)$ . Eine Angabe von GUYOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 71. 274; 73. 273), nach der Eisenchlorid mit KF ein Salz  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{KF}$  bilden soll, konnte nicht bestätigt werden. — Das Natriumeisenfluorid ist in W. swl. und gibt mit *Rhodansalzen* nicht die bekannte Rotfärbung von Eisenrhodanid; der Komplex  $\text{FeF}_6$  ist also ein sehr fester. Läßt man  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. in eine Fluoralkalilsg. + KCNS fließen, so verursacht ein Überschuß  $\text{FeCl}_3$  gelbe Färbung, doch ist der Umschlag nicht sehr deutlich. Zu einem ganz scharfen Übergang gelangt man, wenn man in hoher NaCl-Konzentration arbeitet und der Lsg. etwas A. und  $\text{A.}$  zusetzt. Bedingung ist, daß die Fluoridlsg. gegen Phenolphthalein neutral reagiert. Vf. beschreibt die Ausführung der Analyse genau; man titriert so lange, bis die A.- $\text{A.}$ -Schicht auch nach längerem Schütteln und Stehen die Rotfärbung nicht mehr verliert. Alsdann zeigt jedes Mol. verbrauchtes  $\text{FeCl}_3$  das Vorhandensein von 6 Mol. NaF an. — Das NaF der Technik enthält meistens saures Fluorid, NaF, HF, auch Kieselfluornatrium. In diesem Falle titriert man zunächst mit n. NaOH, dann erst mit  $\text{FeCl}_3$ ; Ausführung siehe Original. Das Verf. hat sich als Betriebsanalyse bewährt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2511—13. 27/9. [2/7.] AuBig a. E.)

JOST.

**Ernst Deussen**, *Eine quantitative Bestimmung des Schwefels im Kautschuk*. Es wird das früher angegebene Verf. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1258; C. 1910. II. 1163) zu einer quantitativen Schwefelbest. in Kautschukmustern, welche sich auch zur schnellen orientierenden Best. des S-Gehaltes gut eignet, ausgearbeitet. Das Prinzip des Verf. besteht darin, die Kautschuksubstanz mittels Salpetersäure in das gelbe Kautschuknitrosit überzuführen. Dieses ist in wss. Sodalsg. mit rotbrauner Farbe l., der Schwefel wird in der Hauptsache zu Schwefelsäure oxydiert, während die im Kautschukmuster etwa enthaltenen Metalle zum größten Teil in Nitrate und Sulfate übergehen, zum kleinen Teil unverändert bleiben ( $\text{BaSO}_4$ ). Der Zusatz von Soda zu dem von überschüssiger  $\text{HNO}_3$  befreiten Reaktionsgemisch hat vor allem den Zweck, den oxydierten Schwefel bei dem nachfolgenden Reduktionsprozesse an Na in Form von  $\text{Na}_2\text{S}$  zu binden. Daß bei diesem Prozesse nebenher in geringen Mengen Thiosulfat u. Sulfit entstehen, ist für die quantitative Best. ohne Einfluß, weil ein Soda-Natriumsulfatgemisch von bestimmtem S-Gehalt der Reduktion unter den gleichen Bedingungen unterworfen wird. Die bei dem Reduktionsprozesse benutzte Stichtlampe der Lötlampe dient in der Hauptsache dazu, die notwendige hohe Temp. zu erzeugen, und dann auch, eine zu schnelle Oxydation des aus der Papiermasse stammenden Kohlenstoffs zu verhüten. Beim Lösen der Schmelze in W. und Filtrieren der Lsg. bleiben die etwa vorhandenen Metalle als Carbonate oder Oxyde auf dem Filter zurück, das Filtrat enthält die Schwefelnatriumlsg., deren S-Gehalt nach entsprechender Verdünnung colorimetrisch mit einer aus Na-Sulfat gewonnenen von bekanntem Gehalte verglichen wird. — Die Prüfung der vom Vf. benutzten reinen  $\text{HNO}_3$  von D. 1,4 ergab einen Gehalt an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von annähernd 0,2%. Zur Darst. von reiner, sulfatfreier  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) wurde dieses Handelspräparat nach Zusatz von etwas gepulvertem  $\text{Ba(OH)}_2$  zweimal der fraktionierten Dest. unterworfen. Der Gehalt der mittleren Fraktionen liegt dann unterhalb der Grenze von 0,0005%.

Ausführung der Best., sowie Beleganalysen, deren Resultate mit den nach dem ROTHEschen Verf. erhaltenen gut übereinstimmen, sind aus dem Original zu



entnehmen. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 494—96. 12/9. [14/8.] Lab. f. angewandte Chemie Univ. Leipzig) BLOCH.

J. R. Cain und F. H. Tucker, *Über die Bestimmung von Phosphor in vanadinhaltigem Stahl*. Ausführliche Beschreibung des S. 174 kurz angegebenen Verf. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 647—50. August. [19/5.\*] Bureau of Standards Washington.) BLOCH.

Paul Jannasch und Robert Leiste, II. *Die quantitative Analyse von Mineralphosphaten und Aschen nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode*. (Forts. von S. 994.) Die vorliegende Arbeit enthält ausführliche Beschreibungen der quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure in Aschen und der Analyse von *Triphylin* (I.), *Vivianit* (II.), arsenhaltigem *Pyromorphit* (III.) und *Fluorapatit* (IV.) nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode. Die Resultate ergibt folgende Zusammenstellung:

	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	Li <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
I.	42,51	30,03	3,64	9,72	0,51	1,49	8,77	0,53
II.	28,77	31,04	12,90	—	—	—	—	—
III.	13,38	3,60	—	—	0,37	0,28	—	—
IV. <sup>1)</sup>	39,68	—	0,49	—	54,67	1,34	—	0,50
IV. <sup>1)</sup>	39,74	—	0,48	—	54,74	1,22	—	0,47

	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	PbO	PbCl <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	F	H <sub>2</sub> O
I.	1,76	—	—	—	—	—	0,96
II.	—	—	—	—	—	—	27,19
III.	—	65,30	12,54	1,20	2,82	—	0,56
IV. <sup>1)</sup>	0,92	—	—	—	—	3,75	0,12
IV. <sup>1)</sup>	0,92	—	—	—	—	3,68	0,10

<sup>1)</sup> Von der Gesamtsamme ist abzuziehen: O für F: 1,57, bezw. 1,54%.

(Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 273—92. 14/8. [April.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Francis C. Frary und M. Gordon Mastin, *Die Bestimmung von Zink in imprägnierten Eisenbahnschwellen*. 2 g der getrockneten Holzspäne werden in einer Nickelschale von 200—300 ccm Fassungsvermögen mit etwas W. durchfeuchtet u. mit ca. 30 g KOH zum Schmelzen gebracht. Wenn alles W. verdampft ist, hat die Schmelze eine Lachsfarbe, die bei längerem Erhitzen in Gelblich übergeht. Alsdann gibt man zur Zerstörung der organischen Substanz ca. 0,5 g KNO<sub>3</sub> in kleinen Stücken unter beständigem Rühren zu und erhitzt bis zur Farblosigkeit. Nach dem Erkalten die Schmelze in W. lösen, 20 ccm Bromwasser zugeben und 1 Min. kochen. Filtrieren und mit HCl ansäuern, genügend Natriumsulfit zugeben, bis die Gasentw. nachläßt, und mit so viel HCl versetzen, bis die Fl. 2—6% enthält. Verd. auf 400 ccm u. in der Siedehitze mit Kaliumferrocyanid titrieren (Indicator Tüpfeln mit Urannitrat). Ergebnis eines korrespondierenden blinden Vers. vom Resultat abziehen. Die Kaliumferrocyanidlsg. enthält 5 g in 1 l. 1 ccm = 1 mg Zn. — Die Vff. geben noch eine *elektrolytische Bestimmungsmethode*, ausgearbeitet von L. A. Stenger. 5—10 g Holzspäne werden mit 150 ccm W. und 6—8 g NaOH 5 Min. lang bis nahe zum Sieden erhitzt und die Lsg. mit einer rotierenden Pt-Anode und einer silberplattierten Cu-Kathode ca. 40 Min. elektrolysiert. Stromstärke 5 Ampère, 6 Volt. Kathode mit W. waschen, dann mit A., und trocknen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 738—39. Sept. [16/6.] Minneapolis. Minnesota Univ.) GRIMME.



**Raoul Meurice**, *Einwirkung eines löslichen Ferrocyanids im Überschuß auf die Lösungen des Zinks, Kupfers und Nickels und über eine volumetrische Bestimmung des letzteren*. Bekanntlich fällt überschüssiges Kaliumferrocyanid aus Zinklsgg. einen Nd. von der konstanten Zus.  $Zn_3K_2(FeCy_6)_2$ . Die Rk. verläuft glatt; sie kann zur volumetrischen Best. des Zn dienen, wenn man nach GALLETTI den Überschuß an Kaliumferrocyanid im Filtrat durch  $KMnO_4$  zurücktitriert. Die Titration hat in stark verd. Lsg. in Ggw. von viel freier  $H_2SO_4$  zu erfolgen. — Der durch Kaliumferrocyanid in Kupfersalzlsgg. erzeugte Nd. zeigt keine konstante Zus.; eine volumetrische Best. des Cu ist nicht möglich. — Der durch überschüssiges Kaliumferrocyanid in Nickelsalzlsgg. erzeugte Nd. besitzt die Zus.  $NiK_2FeCy_6$ . Diese Rk. läßt sich als Grundlage einer volumetrischen Best. des Ni benutzen, wenn bei der Fällung Ammoniumsulfat zugesetzt, und ein genügender Überschuß an Ferrocyanid verwendet wird. Man gibt die ca. 0,1 g Ni enthaltende Lsg. in einen 200 ccm-Kolben, setzt 100 ccm einer 3,5%ig. Kaliumferrocyanidlsg. u. 5 g Ammoniumsulfat hinzu, füllt auf 200 ccm ein, filtriert und titriert in 100 ccm des Filtrats, welche zuvor auf 800 ccm verdünnt worden sind, den Ferrocyanidüberschuß mit  $KMnO_4$  in Ggw. von freier  $H_2SO_4$  zurück. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 342—45. 15/9. Gembloux. Analyt. Lab. d. agronom. Inst.)

DÜSTERBEHN.

**C. R. McCabe**, *Colorimetrische Bestimmungsmethode für Titan in Eisen und Stahl*. Herst. der Standardtitanlsg. 100 g Ferrotitan werden in einer Schale mit 50 ccm konz. HCl übergossen, kurze Zeit erhitzt und mit 5 ccm  $HNO_3$  (D. 1,2) versetzt. Erhitzen, bis ca. die Hälfte der S. verdampft ist, mit 15—20 ccm W. verdünnen u. durch ein dickes Filter filtrieren. Die Behandlung des Ungel. wird in gleicher Weise wiederholt, bis genügend in Lsg. gegangen ist. Vereinigte Filtrate abdampfen, bis Titansäure sich abscheidet. Lsg. mit Ä. eisenfrei waschen, dann in einem 400 ccm-Becherglase mit 150 ccm  $H_2SO_4$  (1 : 3) erhitzen u. filtrieren. Filtrat auf 700 ccm mit W. verdünnen,  $NH_3$  im Überschuß zugeben und ausgeschiedene Titansäure durch Dekantieren chlorfrei machen, darauf in 50 ccm  $H_2SO_4$  (1 : 1) lösen u. mit W. zu 1 l auffüllen. Bestimmen des Gehalts durch Ausfällen von 100 ccm mit  $NH_3$  u. Einstellen der restierenden Lsg. auf einen Gehalt von 0,0002 g Ti in 1 ccm. — Best. von Titan in Metallen mit mehr als 0,02% Ti. Je 2 g Ti-haltiger und Ti-freier Stahl werden in 300 ccm-Erlenmeyerkolben durch Erhitzen mit 80 ccm  $H_2SO_4$  (1 : 3) in Lsg. gebracht, Zugabe von 4 ccm  $HNO_3$  (D. 1,2) und Erhitzen bis zum Verschwinden der nitrosen Dämpfe. Ti-freie Lsg. in ein Colorimeterglas mit möglichst wenig W. überspülen. Zu prüfende Lsg. in einem anderen Glase mit W. auf gleiche Farbtiefe verdünnen (Lsgg. von Gußstahl müssen durch Watte filtriert werden). Jede Lsg. mit 2 ccm 3%ig.  $H_2O_2$  versetzen, nach dem Umschütteln Färbungen vergleichen und Testlsg. mit Standardtitanlsg. bis zur gleichen Farbtiefe versetzen. — Bei der Analyse von Gußstahl bleibt bei der Herst. der schwefelsauren Lsg. meist ein geringer unl. Rückstand, welcher Ti zurückhält. Dieser kann bei technischen Analysen vernachlässigt werden, bei exakten Analysen gibt man den Nd. in einen Pt-Tiegel, verflüchtigt die  $SiO_2$  mit HF +  $H_2SO_4$ , schmilzt den Rückstand mit Soda, löst in verd.  $H_2SO_4$  und gibt die Lsg. zur Eisenslg. — Best. von Titan in Metallen mit weniger als 0,02% Ti. Je 2 g titanhaltiges u. titanfreies Eisen werden wie oben unter Ersatz der  $H_2SO_4$  durch 50 ccm konz. HCl gel., durch Zusatz von 4 ccm  $HNO_3$  (D. 1,2) oxydiert, Lsgg. auf 10 ccm abdampfen und mit verd. HCl in einen Schütteltrichter spülen. Gesamtvolumen 25 ccm. Mit Ä. ausschütteln, mit h. W. auf 225 ccm verdünnen und nach dem Versetzen mit überschüssigem  $NH_3$  kochen. Nach dem Abkühlen filtrieren und Rückstand chlorfrei waschen, in 10 ccm  $H_2SO_4$  (1 : 3) lösen u. in Colorimetergläser spülen (Volumen höchstens 18 ccm), mit



je 3 cem  $H_2O_2$  versetzen und wie oben colorimetrisch vergleichen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 735—36. Sept. [6/3.] Lima, Ohio. Lima Locomotive Corporation.) GRIMME.

**C. R. Mc Cabe**, *Bestimmung von Vanadium in Eisen nach der colorimetrischen Wasserstoffsperoxydmethode*. Herst. der Standardvanadiumlsg. 5 g Eisenvanadat mit einem Gehalt von ca. 60%  $V_2O_5$ , 38%  $Fe_2O_3$  und 2%  $SiO_2$  werden in 100 cem HCl bis zur Lsg. erhitzt, die Lsg. wird mit 20 cem W. verd. und 1 cem HF zugegeben. Filtrieren, Filtrat mit Ä. ausschütteln (Prüfung mit KCNS auf Eisenfreiheit), auf 400 cem verdünnen u. Ä. durch Durchblasen von Luft verjagen. Unter Erhitzen mit 10 g  $KClO_3$  oxydieren, S. mit  $K_2CO_3$  abstumpfen, ausgeschiedene Vanadinsäure abfiltrieren und trocknen bei 100°. 0,2 g  $V_2O_5$  mit 30 cem  $HNO_3$  (D. 1,2) warm lösen und auf einen Gehalt von 0,0002 g V in 1 cem verdünnen. — Best. von Vanadium bei Abwesenheit von Chrom. Je 2 g Vanadiumstahl und vanadiumfreier Stahl werden in 40 cem  $HNO_3$  (D. 1,2) unter Erwärmen gel., nach Zusatz von 0,1 g  $KMnO_4$  2 Min. digeriert, dann mit verd. Ammoniumbisulfatlsg. geklärt u. bis zum Verschwinden der  $SO_2$  erhitzt. Hierbei wird aller Kohlenstoff oxydiert. Lsgg. unter fließendem W. abkühlen, in Colorimetergläser und auf gleiches Volumen bringen. Zugeben von je 1 cem 3%ig.  $H_2O_2$  und mischen. Einstellen auf gleiche Farbtiefe durch Zugabe von Standardvanadiumlsg. zur Testlsg. — Best. von Vanadium bei Anwesenheit von Chrom. Je 2 g werden wie bei 1 abgewogen, zur chromfreien Probe gibt man je nach Gehalt der chromhaltigen Probe Kaliumbichromat, löst unter Erhitzen in 80 cem  $H_2SO_4$  (1 : 3), versetzt mit 25 cem konz.  $HNO_3$  u. erhitzt noch 10 Min. Wie oben colorimetrisch prüfen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 736—37. Sept. [6/3.] Lima, Ohio. Lima Locomotive Corporation.)

GRIMME.

**A. L. Hyde**, *Die quantitative Trennung des Nitroglycerins von nitrosubstituierten Verbindungen*. Vf. hat eine Apparatur (Fig. 30) konstruiert, die eine quantitative Trennung des Nitroglycerins von Nitroverb. ermöglicht. Eine einmalige Fraktionierung ist meistens genügend, vor allen Dingen bei Trennung von Mono- und Trinitroverb. Die Methode beruht auf folgenden Grundlagen: Zwei nahezu unmischbare Lösungsmittel (70%ig. Essigsäure u.  $CS_2$ ), von denen das eine mit bedeutend höherem spezifischen Gewicht den niedrigen Kp. hat, kommen zur Verwendung. Die Löslichkeitsverhältnisse der Bestandteile in den beiden Lösungsmitteln müssen verschieden sein, u. ferner darf die in der Sammelflasche angesammelte Substanz nicht so flüchtig sein wie das Lösungsmittel. Die verwendete Apparatur besteht aus 13 in der Mitte verengten, 19 cm langen Reagensgläsern, die mit dem Sammelgefäß e in Verbindung stehen, das letztere befindet sich 30 cm

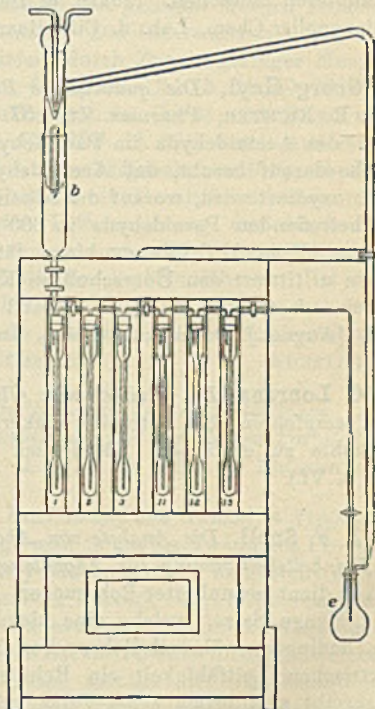


Fig. 30.



unterhalb der Reagensgläser. Durch Erwärmen von *e* gelangen die kondensierten Dämpfe in ein Gefäß *b*, welches zum Messen der während der ganzen Extraktionsdauer durch die Apparatur geleiteten Menge  $\text{CS}_2$  dient, und aus welchem der  $\text{CS}_2$  wieder in die Reagensgläser gelangt. In Glas 1 wird die zu untersuchende Substanz, die in 10—15 cem 70%ig. Essigsäure gel. ist, gegeben. In den Glaszylindern 2—11 befindet sich bis zur Höhe des eintauchenden langen Glasrohres  $\text{CS}_2$ , der übrig bleibende Raum wird mit Essigsäure gefüllt. Die capillare Spitze des kurzen Rohres taucht 2—3 cm in die Fl. ein. Zylinder 12—13 enthalten an Stelle von Essigsäure W. Das Sammelgefäß wird so erwärmt, daß 3—4 cem  $\text{CS}_2$  pro Minute in dasselbe zurückfließen. Nitroglycerin ist in den essigsäuren Fl. der ersten Zylinder angesammelt, während die höheren Nitroverb., die sich in  $\text{CS}_2$  lösen, sich in dem Sammelgefäß *e* befinden. Die Analysenergebnisse von Gemischen von Nitroglycerin mit verschiedenen Nitroverb. (Nitrotoluolen, Dinitrobenzol, Nitronaphthalin) sind in einer Reihe von Tabellen im Original zusammengestellt (vgl. Com. 8. Intern. Congr. Appl. Chem. 4. 69). (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1173 bis 1182. September. [27/6.])

STEINHORST.

Jack J. Hinman jr., *Bestimmung des Gesamtformaldehydgehaltes in Räucher-  
tabletten und käuflichen Lösungen.* Vergleichende Formaldehydbest. nach den  
bekannteren Methoden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 752—55. Sept. [13/6.]\*  
Indianapolis. Chem. Lab. d. City Board of Health.)

GRIMME.

Georg Heyl, *Die quantitative Bestimmung des Acetaldehyds im Paraldehyd.*  
(Vgl. R. RICHTER, Pharmaz. Ztg. 57. 125; C. 1912. I. 1148.) Zur quantitativen  
Best. des Acetaldehyds im Paraldehyd eignet sich auch die Perhydrolmethode,  
welche darauf beruht, daß Acetaldehyd in alkal. Lsg. durch Perhydrol zu Essig-  
säure oxydiert wird, worauf der Alkaliüberschuß zurücktitriert wird. Man löst 25 g  
des betreffenden Paraldehyds in 300 cem k. W., setzt 30 cem n. Kalilauge und  
20 cem 30%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -MERCCK hinzu, läßt die Mischung gut verschlossen über Nacht  
stehen u. titriert den Überschuß an KOH mit n. HCl in Ggw. von Phenolphthalein  
zurück. 1 cem n. KOH = 0,04403 g Acetaldehyd. (Apoth.-Ztg. 28. 720—21.  
10/9. [August.] Darmstadt. Chem. Inst. [Abt. f. Pharm.] d. Techn. Hochschule.)

DÜSTERBEHN.

C. Lourens, *Die titrimetrische Glucosebestimmung für Fabriklaboratorien.* Es  
wird empfohlen, die entbleite zuckerhaltige Lsg. vor Zusatz der Cu-Lsg. mittels  
Tierkohle zu entfärben. (Mededeel. Proefstation Java-Suikerind. 1913. 113—21.  
Sep. v. Vf.)

HENLE.

J. F. Snell, *Die Analyse von Ahornprodukten. I. Die elektrische Leitfähigkeit  
als Reinheitsbestimmung für Ahornsirup.* Als Hauptverfälschungsmittel für Ahorn-  
zucker dient granulierter Rohrzucker. Nun enthält Ahornzucker stets eine beträcht-  
liche Menge Salze, welche eine ziemlich große elektrische Leitfähigkeit der wss.  
Lsg. bedingen, während Rohrzucker fast salzfrei ist. Es ist also in der Best. der  
elektrischen Leitfähigkeit ein Reinheitskriterium für Ahornzucker gegeben. Vf.  
beschreibt ausführlich seine Verss. mit reinem Sirup, seinen wss. Verdünnungen,  
mit Zuckersirupen nebst der erforderlichen Apparatur. Gleichlaufend gehen Best.  
der Leitfähigkeit der wss. Aschenlsgg. Die erhaltenen Werte sind in zahlreichen  
Tabellen niedergelegt, auf Grund deren folgende Schlüsse gezogen werden: Die  
Best. der Leitfähigkeit gestattet leicht den Nachweis von Sucrose in natürlichem  
Ahornsirup. Unter Leitfähigkeitszahl versteht Vf. das 100000fache der spezifischen  
Leitfähigkeit bei 25° einer Mischung von 1 Tl. Sirup mit 2 Tln. W. Reiner Ahorn-



sirup hat Leitfähigkeitszahlen von 110—200. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 740—47. September. [28/5.\*] Quebec. MACDONALD College.) GRIMME.

**H. F. Lichtenberg**, *Schnellmethode zur Bestimmung von Fett in Schlagsahne*. 9 g der Probe werden in eine 10%ig. Babcockmilchflasche eingewogen, mit 20 ccm Eg. (D. 1,049) gemischt und mit 10 ccm  $H_2SO_4$  (D. 1,83) versetzt. Durch kräftiges Schütteln mischen und wie bei der Fettbest. in Milch weiter verarbeiten. Temp. der Ablesung 130° F. Resultat  $\times 2 = \%$  Fett. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 786. September. [30/7.] Buffalo, N. Y. HOEFLER Ice Cream Co.) GRIMME.

**L. Mathieu und L. Ferre**, *Bestimmung der fixen organischen Säuren und ein neues Verfahren zur Bestimmung der Citronensäure in den Mosten und Weinen*. (Kurzes Ref. nach Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist., s. S. 709.) Nachzutragen ist folgendes. Die l. c. angegebene Gleichung:

$$v \times 0,615 + z \cdot 0,480 = V' a - x \cdot 0,620$$

ist hier durch die folgende:  $v \times 0,615 + z \cdot 0,380 = V' a - x \cdot 0,620$  ersetzt. Es erfordert 1 g Citronensäure zur Oxydation in alkal. Lsg. nicht 0,480, sondern nur 0,380 g  $KMnO_4$ . (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 352—55. 15/9.) DÜSTERBEHN.

**Else Hirschberg**, *Die quantitative Bestimmung von geringen Mengen Traubenzucker im Harn mittels der Bertrandschen Methode*. Die BERTRANDSche Methode zur Best. von Traubenzucker im Harn, modifiziert durch Zusatz geringer Mengen A. zur Erniedrigung des Kp. (OPPLER, Ztschr. f. physiol. Ch. 75. 71; C. 1912. I. 380), ergibt etwas niedrigere Werte als die Zuckerbest. im Harn nach BANG und BOEMANSSON (Ztschr. f. physiol. Ch. 63. 445; C. 1909. II. 871) durch Ausschüttung mit Blutkohle und konz. HCl. Bei einem Zuckergehalt von 0,4% abwärts wurden nach dem BANGSchen Verf. keine brauchbaren Resultate erhalten. Mit der BERTRANDSchen Methode gelingt es, eine Differenzierung des durch den Traubenzucker und des durch die anderen reduzierenden Harnbestandteile bedingten Reduktionsvermögen des Harns quantitativ herbeizuführen. Bei den klinisch vor allem in Betracht kommenden Fällen (0,5—0,9% Traubenzucker im Harn) wurden vollkommen zuverlässige Resultate erhalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 484—93. 7/8. [2/7.] Rostock. Med. Universitätsklinik.) FÖRSTER.

**G. Chlopin und P. Wassiljewa**, *Die Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit als Methode zur Unterscheidung von künstlichen und natürlichen Farbstoffen*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 802—5. — C. 1913. II. 315.) FRÖHLICH.

**Otto Frey**, *Über eine einfache quantitative Bestimmung von Gummi in Traganth*. 0,3—0,4 g des zu untersuchenden Pulvers bringt man in ein starkwandiges Probierrohr, übergießt mit ca. 10 g Cuoxam (Kupferoxydammoniaklg., hergestellt durch Sättigen von 23—25%ig.  $NH_3$  mit Cu in Spänen oder Pulver), rührt mit einem Glasstabe gleichmäßig durch u. füllt dann die Röhre nahezu voll auf. Unter zeitweiligem Rühren  $\frac{1}{2}$  Tag stehen lassen, dann die Fl. durch ein Zuckerröhrchen filtrieren, welches mit einer Siebplatte nebst dichtem Glaswollebausch montiert ist. Rückstand im Röhrchen nochmals zweimal je 2 Stdn. mit Cuoxam stehen lassen, Fl. abgießen, Rückstand mit A. dekantieren, auf das Filter bringen u. mit A. u. Ä. auswaschen. Röhrchen bei 100° vortrocknen, dann bei 110—120° bis zur Gewichtskonstanz trocknen. Ungel. = Gummi. (Pharm. Post 46. 812—13. 24/9. Wien. Chem. Lab. der vereinigten Großdrogenhandlungen G. u. H. FRITZ PEZOLDT u. SÜSZ, A.-G. Vortrag auf der 85. Versammlung Deutscher Naturforscher u. Ärzte Wien 1913.) GRIMME.



Karl Enz, *Zur Prüfung von Chloroform*. Veranlaßt durch die Ausführungen BUDES (vgl. S. 1341) hat Vf. die *Benzidinreaktion* nochmals genau nachgeprüft mit dem Ergebnis, daß bei Anwendung von Glasstöpselgläsern und sofortigem, völligen Lichtabschluß Übereinstimmung mit den Angaben BUDES erhalten wurde. (Apoth.-Ztg. 28. 776—77. 27/9.) GRIMME.

C. Frank Sammet, *Quantitative Bestimmung von Kolophonium in Papier*. Nach einer Zusammenstellung der einschlägigen Literatur gibt Vf. folgende Methode: 5 g ca.  $\frac{1}{2}$  Zoll breit geschnittenes Papier wird möglichst eng zusammengefaltet und in einem Soxhletapp. mit angesäuertem 83%ig. A. (100 ccm 95%ig. A. + 15 ccm W., das 5% Eg. enthält) übergossen und durch Einstellen in ein sd. Wasserbad 10—12 mal extrahiert. Lsg. in einem Becherglase auf 5 ccm einengen, mit 25 ccm Ä. versetzen und mit 150 ccm stark verd. NaCl-Lsg. ausschütteln. Wss. Lsg. in einem anderen Scheidetrichter nochmals mit 25 ccm Ä. ausschütteln, vereinigte Ätherlsgg. mit W. klar waschen, in einer Pt-Schale verdampfen, bei 98 bis 100° genau 1 Stde. trocknen und wägen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 732—35. September. [7/7.] Washington. Bureau of Chemistry. Leder- u. Papierlab.) GRIMME.

A. Wagener, *Über den Wasser- und Aschengehalt des Koks*. Vf. bespricht die in der Praxis üblichen Methoden für die Probenahme, Verarbeitung, Wasser- und Aschenbestimmung von Koks und zeigt, daß diese nicht frei von Fehlern sind. Neue Methoden werden in Vorschlag gebracht und ihre praktische Brauchbarkeit durch Verss. gezeigt. Dann werden Verss. über den Einfluß des Wasser- und Aschengehaltes auf die Festigkeit des Koks mitgeteilt. Wegen des vorwiegend technischen Interesses der Arbeit muß auf das Original verwiesen werden. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 321—36. 8/8. 353—69. 8/9. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

## Technische Chemie.

Rud. Schröder, *Erfahrungen mit der Verwendung von schwefelsaurer Tonerde für Vorklärungszwecke im Betrieb des Hamburger Elbwasserwerkes*. Die Erfahrungen mit Anwendung von arsenfreier, schwefelsaurer Tonerde mit Gehalt an wasserlöslichem Aluminiumoxyd von mindestens 14,00%, wasserunl. Rückständen höchstens 0,60%, freier Schwefelsäure höchstens 0,80% werden folgendermaßen zusammengefaßt: Das abgelagerte Rohwasser erfährt eine ganz bedeutende, auch beim Filtrate durch die völlige Beseitigung des diesem sonst meist anhaftenden gelblichen Schimmern sich bemerkbar machende Zunahme der Durchsichtigkeit und wesentliche Abnahme der durch den Kaliumpermanganatverbrauch ausgedrückten Oxydierbarkeit — d. h. des Gehaltes an gelösten organischen Stoffen —, sowie des Gehaltes an suspendierten organischen und anorganischen Stoffen, wie sie ohne das Klärmittel durch Ablagerung allein nicht erreicht wird. Die von dieser Verbesserung des abgelagerten Rohwassers erwartete Erhöhung der Laufzeiten der Filter, bezw. ihrer quantitativen Leistungen tritt in der kälteren Jahreszeit nicht ein, weil die durch das Klärmittel bewirkte Ausfällung bei niedrigen Wassertemp. zu langsam vor sich geht, alsdann große Mengen des Tonerdehydrats mit auf die Filter gelangen und diese bedeutend schneller verstopfen, als es durch abgelagertes W. ohne den Zusatz von schwefelsaurer Tonerde geschehen würde. Dieser ist daher zur Erhöhung der Betriebsdauer der Filter in den Wintermonaten zu unterlassen. In den Sommermonaten scheint dagegen infolge des Zusatzes eine geringe Erhöhung der quantitativen Leistung der Filter zwischen zwei normalen Reinigungen



einzutreten, wobei jedoch die Größe der Filtriergeschwindigkeit oder der Flächenbeanspruchung auf die durchschnittliche Ergiebigkeit ohne Einfluß ist. — Durch die Verwendung des Klärmittels wird eine ganz erheblich größere Abnahme des Keimgehaltes des abgelagerten Rohwassers erreicht als durch dessen Ablagerung allein, und diese bakteriologische Verbesserung des den Filtern zugeführten W. kommt auch fast durchweg in einer Verringerung der Keimzahlen des Filtrates zum Ausdruck, wenn auch das Verhältnis von diesen zu denen des Rohwassers im allgemeinen das gleiche ist, einerlei, ob ihm vor der Ablagerung schwefelsaure Tonerde zugesetzt wurde oder nicht. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 878—85. 6/9. 904—7. 13/9. Hamburg.)

BLOCH.

E. Briner und A. Kuhne, *Über den Mechanismus der Schwefelsäurebildung in den Bleikammern*. Die Vff. machen den Vers., die B. der Schwefelsäure in Bleikammern so zu erklären, daß sie nur diejenigen Verbb. aufeinander wirkend annehmen, deren Existenz im gasförmigen Zustand sicher ist. Danach kommen von den bisher zur Erklärung herangezogenen Substanzen nur  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Betracht. Im Verfolg früherer Mitteilungen (vgl. BRINER, C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1149; C. 1913. I. 375 und S. 1354) legen die Vff. dem durch Dissoziation von  $\text{NO}_2$  in  $\text{NO}$  und  $\text{O}$  immer von neuem in Freiheit gesetzten atomaren Sauerstoff eine wichtige Rolle bei. Er lagert sich direkt an  $\text{SO}_2$  an, zu welchem er eine unvergleichlich viel größere Affinität hat, als molekularer  $\text{O}_2$ . Das so gebildete Anhydrid  $\text{SO}_3$  liefert mit  $\text{W. H}_2\text{SO}_4$ , welche infolge ihrer bei Kammer-temp. (40—60°) geringen Dampftension sich rasch kondensiert u. aus der Gasphase verschwindet. — Werden Schwefeldioxyd und Stickstoffperoxyd bei 60° aufeinander reagieren gelassen, so kondensiert sich in den dieser Temp. unterliegenden Gefäßteilen nichts, dagegen sind in den kälteren Gefäßteilen weiße Flecken von  $\text{SO}_3$  bemerkbar. Der in der Kammer erfolgende Wasserzusatz muß diese Oxydation stark beschleunigen, da er eben  $\text{SO}_3$  in Form von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wegschafft. Die oxydierende Wrkg. von Stickstoffperoxyd zeigt sich auch gegenüber Kohlenoxyd, welches damit in Kohlensäure übergeführt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 448 bis 450. [8/9.\*])

BLOCH.

William H. Ross, *Die Zersetzung von Feldspat und seine Anwendung zur Fixierung atmosphärischen Stickstoffs*. Nach einer eingehenden Besprechung der Literatur über die Verarbeitung von Feldspat auf Kaliumsalze u. der neueren Patentliteratur zur Fixierung des Luftstickstoffs beschreibt Vf. seine eigenen Versuche. Als Material diente ein Feldspat folgender Zus. in %:

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$
64,32	19,64	Spuren	0,16	0,08	13,72	2,18

Er wurde in Mischung mit Zuckerkohle in einem Röhrenofen unter Überleitung von N erhitzt. Der N wurde dargestellt durch Eintropfen von konz.  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. in gesättigte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. Temp. 1400°. Es wurde nur ca. 1% N gebunden. Dagegen ergaben die Verss. bessere Erfolge, wenn der Feldspat mit  $\text{CaCO}_3$  gemischt wurde. Als bestes Mischungsverhältnis ergaben sich 4 Tle. Feldspat auf 4,3 Tle.  $\text{CaCO}_3$ . Je nach der Erhitzungsdauer (1—4 Stdn.) und nach der Höhe der Temp. (1200—1400°) wurden 12,2—71,5% N, berechnet auf den Al-Gehalt des Feldspates gebunden. Da Aluminiumnitrid nur 51,6% N enthält, so muß also auch N anderweitig gebunden sein. Die Verss. werden fortgesetzt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 725—29. September. [21/6.] Washington. U. S. Dep. of Agriculture. Bureau of Soils.)

GRIMME.



**William H. Waggaman**, *Eine mögliche kommerzielle Ausnutzung von Nelsonit*. Nelsonit besteht in der Hauptsache aus einer Mischung von *Ilmenit* und *Apatit*. Für ihre Trennung kommen hauptsächlich 2 Verf. in Betracht, einmal ein Auseinanderschlämmen auf Grund ihrer verschiedenen DD. (Apatit D. 3,2, Ilmenit D. 4,5), dann die Entfernung des stark magnetischen Ilmenits mittels eines Magnets. Vf. bevorzugt bei seinen Verss. die letztere Methode. Eine Probe Nelsonit wurde fein gepulvert ( $\frac{1}{2}$  mm Sieb) und der Wrkg. eines Magnets ausgesetzt. Es resultieren 23,8% Apatit der Zus.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  6,5%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  33,3%,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  72,8% und 76,2% Ilmenit der Zus.  $\text{FeO}$  44,2%,  $\text{TiO}_2$  44,5%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,8%. Der hohe Gehalt an  $\text{P}_2\text{O}_5$  macht die direkte Verhüttung des Ilmenits unmöglich, durch Behandlung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (32° Bé.) ließ sich jedoch der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt auf 0,31% herabdrücken. Andererseits macht der hohe Eisengehalt den Apatit weniger wertvoll als Düngemittel, jedoch ist seine Verarbeitung auf Superphosphat noch recht rentabel. Ebenso lassen sich die schwefelsauren Wässer von der Ilmenitreinigung auf  $\text{P}_2\text{O}_5$  verarbeiten. Vf. gibt ausführliche Rentabilitätsberechnungen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 730—32. September. [23/6.] Washington. U. S. Dep. of Agriculture Bureau of Soils.) GRIMME.

**A. B. Merz und J. R. Lindemuth**, *Die Auslaugung von Kali aus frisch geschnittenen Algen*. Treibende Algen haben einen niedrigen  $\text{K}_2\text{O}$ -Gehalt, während frisch geschnittene sich durch relativ hohen Gehalt auszeichnen, so daß sich ihre Verarbeitung auf Kaliumsalze lohnen würde. Exakte Verss. mit *Macrocystis*-Algen ergaben, daß die Auslaugung der Kaliumsalze durch Seewasser sehr schnell geschieht, worauf bei einer industriellen Ausbeutung Rücksicht zu nehmen ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 729—30. September. [27/7.] Washington. U. S. Dep. of Agriculture. Bureau of Soils.) GRIMME.

**Richard K. Meade**, *Die Wirkung verschiedener Substanzen auf Beton*. Die Arbeit des Vfs. bezweckt eine Klärung des Einflusses der im Grundwasser enthaltenen Salze auf die Haltbarkeit von Beton. Auf Grund äußerst zahlreicher Verss., die an vielen Tabellen erläutert sind, ergab sich, daß vor allem Mg-Salze und Sulfate eine ausgesprochen zersetzende Wrkg. auf Beton ausüben, und daß alle vorgeschlagenen Konservierungsmittel wertlos sind. Als praktisch erwiesen hat sich die Verarbeitung von Al-armen Zementen für Bauten in Seewasser. Als Anhang sind Verss. ausgeführt über die Einw. von Schmierölen auf Beton. Sie waren durchschnittlich ohne Einw. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 723—25. September. [25/6.\*] Baltimore. 202 North Calvert St.) GRIMME.

**Carl Irresberger**, *Der Formsand, seine Prüfung und Bewertung*. Vf. bespricht in zusammenfassender Darst. die Eigenschaften, welche für die Beurteilung des Formsandes entscheidend sind (Feuerbeständigkeit, Porosität, Durchlässigkeit, Bildsamkeit und Stärke), und die Best. derselben. (Stahl u. Eisen 33. 1433—38. 28/8. 1595—1601. 25/9. Salzburg.) GROSCHUFF.

**W. Mathesius**, *Untersuchungen über die Vorgänge im Hochofen*. (Bericht für die Hauptvers. des Vereins deutscher Eisenhüttenleute 4/5.) Auf rein mathematischem Wege leitet Vf. eine Formel ab, die gestattet, bei Entnahme einiger leicht zur Verfügung stehender Betriebsangaben für jeden Hochofen rechnerisch festzustellen, welche Koksmengen für die Deckung des Energiebedarfes von schädlichen Rk., die sich im Hochofen abspielen, verwendet werden. In diese Berechnungen wurden die Ergebnisse einer rechnerischen Durcharbeitung von 25 verschiedenen Hochofenbetrieben einbezogen. Es gelang dabei festzustellen, daß die



Wärmeverluste, welche jeder Hochofen infolge von Ausstrahlung und Kühlung erleidet, in einem anscheinend umgekehrten linearen Verhältnisse zur Erzeugungsmenge stehen. Es müssen also diese Verluste für die Tonne Roheisen um so kleiner sein, je rascher der Ofen betrieben wird. Weiter wurden Verss. über die Reduzierbarkeit von Briketts und anderen Agglomeraten im Leuchtgasstrom bei 600—900° ausgeführt. Aus diesen ergab sich, daß die Reduzierbarkeit von Briketts in ausschlaggebendem Maße günstiger ist als die von Sintern, und sogar erheblich größer als die der Stückerze ist. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Stahl u. Eisen 33. 1465—71. 4/9. 1517—22. 11/9. Charlottenburg.) GROSCHUFF.

E. Gumlich und W. Steinhaus, *Einfluß von Erschütterungen und Erwärmungen auf die magnetischen Eigenschaften von Eisenblech*. Systematische Verss. der Vff. zeigen, daß dauernde Erschütterungen, die magnetischen Eigenschaften frisch geglähten Dynamobleches erheblich verschlechtern, die Permeabilität verringern und den Hystereseverlust vergrößern. (Stahl u. Eisen 33. 1477—81. 4/9. Physik.-Techn. Reichsanstalt.) GROSCHUFF.

A. Stadeler, *Beitrag zur Kenntnis des Ferrits*. Der Vf. berichtet über Zus. und Struktur (vgl. Photogramme im Original) eines sog. „Knochens“, wie man im Stahlwerksbetrieb den mittels durchlochter Steine gebauten Verbindungsweg innerhalb der Gespannplatte beim Vergießen von Blöcken nennt. Es lag ein sehr kohlenstoffarmes Flußeisen mit geringem Gehalt an Mn, S u. P vor. Das Gefüge war stark strahlig und äußerst grobkristallinisch. Der Bruch tritt nicht längs der Krystallfugen, sondern quer durch das Krystallkorn auf. Schlackenteilchen finden sich im Inneren des Ferritkornes. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 376 bis 379. 8/9.) GROSCHUFF.

C. Jüngst, *Beitrag zur Untersuchung des Gußeisens*. (Auszug aus einer größeren gleichbetitelt Monographie.) Vf. teilt die Ergebnisse einer umfassenden Unters. der Festigkeitseigenschaften (Durchbiegung und Biegefestigkeit, Zugfestigkeit, Pendelschlagfestigkeit, Fallbärschlagfestigkeit, Schlagstauchfestigkeit, Druckfestigkeit, Kugeldruckhärte) zahlreicher Gußeisenproben verschiedenster Herkunft mit. (Stahl u. Eisen 33. 1425—33. 23/8. Berlin.) GROSCHUFF.

Wirt Tassin, *Die Mikrostruktur von Gußstahl*. Vf. bringt Mikrophotographien von Gußstählen verschiedener Herst. und Bearbeitung und zeigt an ihnen und gleichlaufenden chemischen und physikalischen Unterss., daß man aus der Mikrostruktur wertvolle Schlüsse auf die Güte des Materials ziehen kann. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 713—17. Sept. [23/7.] Washington, D. C. 1423 R. St. N.W.) GRIMME.

Richard H. Gaines, *Die Korrosion von Blei*. Ein Sammelbericht über die korrodierenden Einflüsse von Alkalien, Beton, Boden, W. und elektrolytischen Prozessen auf Blei. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 766—68. Sept. [9/5.\*] New York City. 147 Varick St.) GRIMME.

Roland Sterner-Rainer, *Cyanlaueversuche mit Golderzen der Hohen Tauern*. Eingehender Bericht über solche Verss. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 61. 451—55. 16/8. 465—69. 23/8. 482—86. 30/8. 526—29. 13/9. 540—41. 20/9. 1913. [Dez. 1912.] Hüttenmänn. Inst. Sächs. Bergakad. Freiberg.) BLOCH.

Charles F. Mabery, *Schmierien mit Ölen und mit kolloidalem Graphit*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. Journ. Franklin Inst. 169. 317; C. 1910. I. 1996)



berichtet Vf. über seine Verss. mit kombinierter Öl-Graphitschmierung, erläutert an graphischen Reibungstabellen. Es ergab sich ein erheblicher Vorteil gegenüber der reinen Ölschmierung. Der wahre Effekt der kombinierten Schmierung tritt erst nach B. der sog. „graphoiden“ Oberfläche ein, d. h. wenn der Graphit in die Poren der Wellen eingedrungen ist und letztere mit einem dünnen, firnisartigen Belag überzogen hat. Betrefts Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 717—23. Sept. [14/7.] Cleveland, Ohio. Case School für angewandte Wissenschaft.) GRIMME.

**Lüppo-Cramer**, *Farbschleierstrukturen*. Farbschleier sind keine Plattenfehler und lassen sich durch geeignete Verarbeitung der Platte vermeiden. (Photograph. Industrie 1913. Heft 27. 5 Seiten. 2/7. Sep. v. Vf.) BYK.

**A. und L. Lumière und A. Seyewetz**, *Photographisch-chemische Untersuchungen*. (Vgl. Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 27. 30; C. 1913. I. 1243.) I. Über die Darstellung und die Entwicklereigenschaften des Chloranols. Früheren Beobachtungen der Vf. zufolge vereinigt sich das Hydrochinon mit 2 Mol. Methyl-p-aminophenol (Metol) zu einer einheitlichen Verb., dem *Metochinon*, welche wertvolle Entwicklereigenschaften besitzt. Eine analoge Verb., das Chloranol, bildet, wie Vf. neuerdings gefunden haben, das Chlorhydrochinon und Methyl-p-aminophenol. Zur Darst. des *Chloranols*,  $C_6H_5Cl(OH)_2 + 2C_6H_4(OH) \cdot NHCH_3$ , mischt man die wss. Lsgg. des Chlorhydrochinons u. Methyl-p-aminophenolsulfats im obigen Verhältnis und setzt der Mischung Natriumsulfit zu. Blättchen, F. 99 bis 100°, wl. in Ä., Bzl., Chlf., ll. in A. u. Aceton, l. in W. von 18° zu 20°, leichter in h. W. Krystallisiert man das Chloranol in Ggw. von SO<sub>2</sub> oder Alkalidisulfit um, so fixiert es schweflige S., welche aber durch Krystallisation aus h. W. leicht wieder abgespalten wird. Die wss. Lsgg. des Chloranols sind selbst bei Abwesenheit von Sulfit an der Luft auffallend beständig. Noch weit luftbeständiger sind die alkalisulfithaltigen Chloranolsgg., auch bei Ggw. von Alkalicarbonat. Verd. SS. zerlegen das Chloranol sofort in seine Komponenten. — In alkalisulfithaltiger, wss. Lsg. wirkt das Chloranol bereits als Entwickler, wenn auch weniger rasch als das Metochinon. Durch Zusatz kleiner Mengen von Alkalicarbonat, Aceton oder Formosulfit wird die reduzierende Energie des Entwicklers beträchtlich gesteigert.

II. Beitrag zur Kenntnis der Rolle der Säuren bei der Platin-tonung. Bestimmung der Zusammensetzung der getonten Bilder. Der günstige Einfluß der Acidität der Platin-tonbäder scheint seinen Grund in der Ionisierung des Chloroplatinits zu haben, welche in saurer Lsg. leichter eintritt, als in neutraler. Die sauren Kaliumchloroplatinatbäder werden zu etwa 90% des vorhandenen Pt ausgenutzt, also weit besser als die Goldtonbäder. Die mit Pt getonten Silberbilder enthalten noch eine ziemlich beträchtliche Menge (25—30%) des ursprünglichen Silbergehaltes, während bei der Goldtonung nach früheren Unterss. der Vf. 39% Au fixiert u. 61% Ag zurückgehalten werden.

III. Tonung durch Schwefelung mit Hilfe von kolloidalem S ohne Zusatz eines Kolloids. Man erzielt eine Schwefeltonung des Silberbildes in einfachster Weise dadurch, daß man das mit Hyposulfit fixierte Bild, ohne es vorher auszuwaschen, 30—40 Min. in 1%ig. HCl legt. Der endgültige Ton wird darauf durch 1½-stdg. Waschen mit W. erreicht.

IV. Über die Tonung der Silberbilder durch Schwefelung mit kolloidalem Schwefel. Man kann bei diesem Prozeß (l. c.) dadurch Zeit ersparen, daß man die mit Hyposulfit fixierten Bilder nicht erst auswäscht, sondern direkt mit kolloidalem S tont und erst nach beendigter Tonung 1½ Stdn. in fließendes W. legt. (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 299—305. 21/9. Lyon.)

DÜSTERBEHN.



**Charles Baskerville, Holzgeist.** Eine zusammenfassende Schilderung über die Nomenklatur, Herst., Wichtigkeit der Industrie, Gebrauch u. giftigen Eigenschaften des Holzgeistes. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 768—72. Sept. New York City.) GRIMME.

**C. Le Chatelier, Die Vorgänge im Gaserzeuger auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.** Vf. weist auf einige Fehler in einer Zahlentafel der Abhandlung von NEUMANN (Stahl u. Eisen 33. 394; C. 1913. I. 2191) hin und erörtert einige Punkte (Verringerung des Heizwertes des Gases zwischen der letzten Brennstoffschicht und seinem Austritt, Einfluß des Wärmeleitungsvermögens der Koksmasse). Hierzu bemerkt Kurt Neumann, daß in der Zahlentafel einige Spalten vertauscht wurden, daß er den übrigen Ausführungen LE CHATELIERS aber nicht beipflichte. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Stahl u. Eisen 33. 1485—87. 4/9. [Mai, bzw. Juli.] Khartsist und Dresden.) GROSCHUFF.

**Hans Bunte, Flammenlose Oberflächenverbrennung.** Besprechung der Heizapparate BONE-SCHNABEL, welche auf der flammenlosen Verbrennung von Leuchtgas an Oberflächen feinverteilter, katalytisch wirkender Substanz beruhen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 853—59. 30/8. Vortrag bei der 54. Jahresversammlung des Deutschen Vereins von Gas- u. Wasserfachmännern, Straßburg i. Els. 24.—26. Juni.) LEIMBACH.

## Patente.

**Kl. 8m. Nr. 265524 vom 13/3. 1912. [7/10. 1913].**

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung echter Färbungen.** Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß man überfärbecchte und waschechte Färbungen erhält, wenn man die aus den Tetrazoverbb. von aromatischen Diaminen durch Reduktion zu Hydrazinen und Kondensation der letzteren mit  $\beta$ -Ketonsäureestern erhältlichen Di-1-arylen-5-pyrazolone zum Entwickeln benutzt. Beispielsweise erhält man beim Entwickeln einer diazotierten Primulinfärbung mit *Diphenylenmethylpyrazolon* ein Goldgelb von vollkommener Überfärbecchtheit und ausgezeichnete Waschechtheit, beim Entwickeln einer diazotierten Färbung von Dianilbraun MH mit dem Dipyrazolon aus Diaminodiphenyläthylenäther ein Rotbraun von ausgezeichneter Überfärb- u. Waschechtheit und beim Entwickeln einer diazotierten Färbung von Dianilblau H6G mit demselben Entwickler ein Grün, das ebenfalls sehr gut überfärb- und waschecht ist.

**Kl. 12k. Nr. 265294 vom 3/5. 1912. [6/10. 1913].**

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur synthetischen Herstellung von Ammoniak durch abwechselndes Überleiten von Stickstoff und Wasserstoff über Metalle o. dgl.** Es wurde gefunden, daß es vorteilhaft ist, wenn der jeweils zugeführte Stickstoff Wasserstoff enthält. Hierbei genügen meist sehr geringe Mengen, z. B. schon 1—3 Volumprozent oder weniger. Es werden dadurch in der Wasserstoffperiode in der entsprechenden Zeit wesentlich größere Mengen an Ammoniak erhalten. Diese Wrkg. des Wasserstoffgehalts hängt möglicherweise damit zusammen, daß die Aufnahme des Stickstoffs erleichtert wird, bzw. daß eine Stickstoffwasserstoffverb. des Metalles leichter entsteht oder auch den Stickstoff leichter in Form von Ammoniak abgibt als eine reine Stickstoffverb.



des Metalles. Wie sonst bei dem abwechselnden Verf. ist es auch hier im allgemeinen vorteilhaft, nicht eine vollständige Überführung des Metalles in die Stickstoffverb. oder eine vollständige Reduktion dieser zu Metall oder dessen Wasserstoffverb. zu erzielen, da meistens nur eine beschränkte Menge Stickstoff leicht aufgenommen und abgegeben wird. Die Temp. wird zweckmäßig zwischen 400 u. 700° gehalten. Als besonders geeignet wird Molybdän, bezw. Gemische desselben mit anderen Metallen usw. genannt.

**Kl. 12k. Nr. 265295** vom 22/9. 1912. [6/10. 1913].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Arbeiten mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasgemischen unter Druck bei erhöhter Temperatur, insbesondere zur katalytischen Herstellung von Ammoniak*, dadurch gekennzeichnet, daß man die h., drucktragende Wand des Reaktionsgefäßes durch eine Atmosphäre von Stickstoff vor dem Angriff durch Wasserstoff schützt.

**Kl. 12i. Nr. 263715** vom 15/5. 1912. [8/10. 1913].

**Königliche Berginspektion**, Vienenburg, *Verfahren zur Zersetzung von Rohcarnallit*, dadurch gekennzeichnet, daß grob zerkleinerter Rohcarnallit in einem mit Siebboden versehenen Lösekessel durch Auslaugung mittels W. oder geeigneter Laugen, die von unten eintreten und oben abfließen, vom Chlormagnesium befreit wird, während das gebildete Chlorkalium beim Rückstand bleibt, u. daß das durch die Zers. gebildete Chlorkalium am Entstehungsort durch Behandeln mit h., chlormagnesiumarmen Laugen, die von oben aufgegeben werden, vom Rückstand getrennt und unter dem Siebboden als klare Lsg. abgezogen wird.

**Kl. 12i. Nr. 265168** vom 10/12. 1910. [4/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 263432; C. 1913. II. 1091.)

**Jean Billiter**, Wien, *Einrichtung zur Elektrolyse von Alkalichloriden und ähnlichen Salzen*. Die Schirme für die Bedeckung der Kathoden verjüngen sich nach oben und fallen an ihren Seiten bis unter die Kathode nach unten ab, zum Zweck, das Abgleiten des sich absetzenden Schlammes zu bewirken u. um zu verhindern, daß die oben sich sammelnden Gase einen größeren Querschnitt einnehmen können.

**Kl. 12i. Nr. 265169** vom 10/12. 1910. [4/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 263432; früheres Zus.-Pat. 265168; s. vorst. Ref.)

**Jean Billiter**, Wien, *Verfahren zur Elektrolyse von Alkalichloriden und ähnlichen Salzen*, unter Benutzung eines Anodenraumes, welcher durch nahezu horizontal gelagerte Kathoden unten abgegrenzt wird, die ihrerseits keine geschlossene, sondern eine beispielsweise streifenweise und unterbrochene Fläche bilden, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt ausschließlich oder größtenteils erst durch die Zwischenräume zwischen den Kathodenstreifen nach abwärts und dann in eine Seitenkammer abgeführt wird, aus welcher er abgezogen werden kann.

**Kl. 12i. Nr. 265296** vom 10/8. 1912. [4/10. 1913].

**Ernst Natho**, Geseke i. W., *Verfahren zur Beseitigung des Magnesiumchlorids in Form von Magnesiumsilicat aus Endlaugen der Kalifabrikation*. Die Überführung des Magnesiumchlorids in Magnesiumsilicat geschieht mit Hilfe von Kieselsäure, indem man die Magnesiumchloridlauge zweckmäßig in konz. Zustände mit der entsprechenden Menge feinen Sandes oder dgl. zu einem sirupförmigen Brei anrührt u. diese Mischung im Autoklaven auf eine Temp. von 400—600° erhitzt. Hierbei bildet sich *Magnesiumsilicat* und je nach der Höhe des Druckes Salzsäure-, bezw. Chlorgas.



Kl. 12<sup>i</sup>. Nr. 265414 vom 19/3. 1912. [9/10. 1913].

Bosnische Elektrizitäts-Aktiengesellschaft, Wien, *Einrichtung zur elektrolytischen Zersetzung von Alkalisalzen unter Benutzung einer beweglichen Quecksilberkathode*, wobei Anoden- u. Kathodenräume im selben Bade untergebracht sind und die Quecksilberspeisevorrichtung mittels Druckgas oder Druckflüssigkeit betätigt wird, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Quecksilberspeisevorrichtung außerhalb des Bades befindet.

Kl. 12<sup>i</sup>. Nr. 265586 vom 22/1. 1913. [9/10. 1913].

Theodor Lichtenberger und Georg Kassel, Heilbronn a. N., *Verfahren zur Herstellung von gegossenen Salzkörpern*, dadurch gekennzeichnet, daß die noch glühflüssigen Formlinge gepreßt werden.

Kl. 12<sup>o</sup>. Nr. 264923 vom 15/8. 1911. [6/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 257640; C. 1913. I. 1314.)

Hermann Staudinger, Zürich, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung von Isoprenen*. Es wurde gefunden, daß sich an Stelle der gemäß dem Hauptpat. benutzten Terpenkohlenwasserstoffe auch diejenigen Kohlenwasserstoffe, welche als di- u. event. höher molekulare Prodd. bei der Polymerisation von Isopren u. dessen Homologen stets neben Kautschuk entstehen, mit Vorteil benutzt werden können; man erhält auf diese Weise die entsprechenden Isoprene zurück. Die genannten Kohlenwasserstoffe, aus welchen nichtpolymerisierte Isoprene zweckmäßig entfernt werden, können entweder so, wie sie durch Destillation mit Wasserdampf erhalten werden, also in rohem Zustande, oder nach geeigneter Zerlegung durch fraktionierte Destillation im Vakuum zur Anwendung kommen. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung des bei der Polymerisation von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien neben kautschukartiger Substanz gewonnenen, vom unveränderten Dimethylbutadien befreiten u. mit Dampf destillierten Öls.

Kl. 12<sup>o</sup>. Nr. 265171 vom 16/10. 1912. [6/10. 1913].

Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von reinem Äthan aus Äthylen und Wasserstoff mit Hilfe von Katalysatoren*. Das beim Überleiten eines Gemisches aus Äthylen und Wasserstoff über Katalysatoren entstehende Gas wird zwecks Vereinigung von nicht umgesetztem Äthylen u. Wasserstoff unter Anwendung von Druck erneut über den Katalysator geleitet. Man erlangt von Zersetzungs- u. Polymerisationsprodd. freies Äthan, wenn man die Rk. in zwei Stufen vor sich gehen läßt, weil in diesem Falle die im Autoklaven noch freiwerdende Bildungswärme nicht mehr stört.

Kl. 12<sup>o</sup>. Nr. 265297 vom 16/10. 1912. [6/10. 1913].

Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Äthan aus Äthylen und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators*, dadurch gekennzeichnet, daß das Äthylen vor seiner Verwendung zur Katalyse nach Befreiung von bekannten Kontaktgiften noch einer Intensivwaschung mit konz. Schwefelsäure unterworfen wird, um Kontaktgifte unbestimmter Zus. zu entfernen. Zweckmäßig ist, nach der Waschung mit konz. Schwefelsäure das Gas noch über festes Natriumhydroxyd zu leiten, um event. noch Spuren entstandener schwefeliger S. zu entfernen.

Kl. 12<sup>p</sup>. Nr. 264926 vom 13/2. 1912. [29/9. 1913].

Robert Uhl, Wien, *Verfahren zur Darstellung von löslichen Schwermetallverbindungen geschwefelter Eiweißkörper*, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch



Einw. von Schwefelkohlenstoff oder Kohlenoxysulfid auf Eiweißkörper oder eiweißähnliche Spaltungs- und Abbauprodd. in alkal. Lsg. erhältlichen Prodd. in rohem Zustand oder gereinigt mit Schwermetallen oder deren Verbb., mit Ausnahme von Blei oder dessen Verbb., in alkal. Lsg. umsetzt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. von *Kupfer-, Silber-, Quecksilber- und Eisenschwefelpepton, Kupferschwefelcasein und Kupferschwefelpferdeserum*. Die neuen Verbb. besitzen antiseptische u. baktericide Wrkg., sie zeigen keine Ätzwirkg. u. sind ungiftig.

**Kl. 12 p. Nr. 265725** vom 5/10. 1912. [8/10. 1913].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe.** Es wurde gefunden, daß die Aminoanthrachinone beim Erhitzen mit Naphtholen in Ggw. von Chlorzink auf Tempp. von ungefähr 200° woblcharakterisierte Kondensationsprodd. liefern, welche nach dem Ergebnis der Elementaranalyse durch Zusammentritt von 2 Mol. Naphthol mit 1 Mol. Aminoanthrachinon unter Austritt von 3 Mol. Wasser entstehen. Das Kondensationsprod. aus *1-Aminoanthrachinon* und  $\beta$ -Naphthol bildet, aus Pyridin umkrystallisiert, ein rotes, krystallinisches Pulver, unl. in W., verd. SS. oder Alkalien, wl. in organischen Fl., l. in h. Pyridin mit orangeroter Farbe. Die Lsg. in  $H_2SO_4$  ist eosinrot, in 20%ig. Oleum blau. Das Kondensationsprod. aus *2-Aminoanthrachinon* u.  $\beta$ -Naphthol ist ein krystallinisches Pulver, unl. in Pyridin; die Lsg. in  $H_2SO_4$  u. in 20%ig. Oleum ist grüngelb. Das Kondensationsprod. aus *1-Aminoanthrachinon* u.  $\alpha$ -Naphthol ist ein dunkelviolettes Pulver, sl. in Pyridin mit orange-gelber, wl. in Eg. mit rotvioletter Farbe; die Lsgg. in  $H_2SO_4$  u. in 20%ig. Oleum sind blau. Das Kondensationsprod. aus *1-Amino-4-chloranthrachinon* u.  $\beta$ -Naphthol ist ein rotes Krystallpulver, swl. in Pyridin; die Lsg. in  $H_2SO_4$  ist rot, in 20%ig. Oleum blau. Die neuen Prodd. sind Ausgangsstoffe zur Darstellung von Farbstoffen.

**Kl. 12 q. Nr. 265415** vom 17/3. 1912. [7/10. 1913].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Kresolsulfosäuren,** darin bestehend, daß man diese unter vermindertem Druck für sich oder unter Zusatz von kondensationsfördernden Mitteln erhitzt und die so erhaltenen Prodd. gegebenenfalls noch bei gewöhnlichem Druck mit kondensierenden Mitteln nachbehandelt. Die aus den verschiedenen Kresolsulfosäuren erhältlichen Kondensationsprodd. sind durchweg einander sehr ähnlich. Sie bilden dicke, nicht krystallisierende Stoffe, von denen einige in der Kälte erstarren. Ihre Alkalisalze sind farblos, amorph, in W. ll.; sie geben mit Eisenchlorid kräftige Färbungen und koagulieren nach dem Ansäuern Leimlsg. Die Lsgg. der freien SS. wie die angesäuerten, wss. Lsgg. der Salze gerben tierische Häute und liefern ein festes, weißes, volles Leder von großer Weichheit u. Geschmeidigkeit. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von *o-* u. *m*-Kresolsulfosäuren.

**Kl. 18 a. Nr. 265305** vom 16/4. 1910. [9/10. 1913].

**William Speirs Simpson und Howard Oviatt, London, Verfahren zur Herstellung von Eisen oder Stahl aus Eisenoxyden.** Die Eisenoxyde werden unmittelbar durch Hitze in Berührung mit einer Mischung von Natriumchlorid oder gleichwertigen Verbb. und Kieselsäure oder kieselsäurehaltigem Material unter Verhinderung des freien Luftzutritts und unter Anwendung eines Flußmittels zu Metall reduziert.

**Kl. 18 b. Nr. 265306** vom 22/11. 1911. [4/10. 1913].

**Albert Hiorth, Kristiania, Verfahren zum Raffinieren von Eisen und Stahl,**



bei welchem der Phosphor des Eisens in die Schlacke übergetrieben u. aus dieser durch Reduktionsmittel in ein Eisenbad zurückgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Schlacke während der Behandlung einer Anzahl von Beschickungen im Ofen belassen wird, während der Phosphor bei jedem Arbeitsgange in eine kleine Eisenmenge übergetrieben und in Form von phosphorreicher Eisen aus dem Ofen entfernt wird.

**Kl. 21b. Nr. 265424** vom 15/6. 1912. [6/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 264026.)

**Walther Nernst**, Berlin, *Verfahren zum Betriebe von Brennstoffelementen*. Bekanntlich erhält man Elemente von starker Polarisierbarkeit, wenn man zwei unangreifbare Elektroden benutzt, von denen die eine mit Luft oder anderen oxydierenden Gasen, die andere mit Wasserstoff oder anderen reduzierenden Gasen behandelt wird. Die Ströme werden, wie in der Patentschrift 264026 auseinandergesetzt wurde, außerordentlich verstärkt, wenn man gewisse Reduktionsmittel, beziehentlich Oxydationsmittel, insbesondere eine Mischung von Titansulfat u. Thalliumsulfat oder von Titansulfat und Cersulfat oder von Titansulfat, Thalliumsulfat und Cersulfat, dem Elektrolyten beimengt. Eine weitere erhebliche Verstärkung ergibt sich, wenn man die Temp. der Elemente erheblich über Zimmertemp., z. B. auf 40° oder besser noch 60°, dauernd erhält. Sowohl die Einwirkungsgeschwindigkeit der betreffenden Gase wie auch die Güte der benutzten Elektroden, was ihre Konstanz der Spannung anlangt, wird dadurch erheblich gesteigert.

**Kl. 21b. Nr. 265590** vom 23/11. 1912. [8/10. 1913].

**Erwin Achenbach**, Hamburg, *Braunsteinelement mit alkalischem Elektrolyten*. Es wird der Braunsteingraphitmasse Quecksilberoxyd, vorzugsweise rotes Quecksilberoxyd, zugesetzt. Hierdurch erhöht sich die Spannung bei Dauerbelastung bedeutend, und die Kapazität wird selbst bei stärkerer Dauerbeanspruchung des Elementes wesentlich größer gegenüber den gebräuchlichen Braunsteinbeutel-elementen, zumal bei Benutzung eines alkal. Elektrolyten, z. B. Kali- oder Natronlauge.

**Kl. 22a. Nr. 265314** vom 5/4. 1912. [6/10. 1913].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung basischer Azofarbstoffe*. Es wurde gefunden, daß man die Aminoazokörper aus Aminophenyltrialkylammoniumchloriden oder ihren Homologen, bezw. Aminobenzylpyridoniumchloriden, die keine salzbildenden Gruppen aufweisen, durch Phosgen zu Disazofarbstoffen vereinigen kann. Es wird so eine Gruppe von basischen Farbstoffen, die sich vom p,p-Diaminodiphenylharnstoff ableiten, erhalten. Als Schlußkomponenten können z. B. verwendet werden: Amine der Benzol- und Naphthalinreihe mit freier p-Stellung, wie p-Kresidin, p-Xylidin, m-Toluidin, m-Anisidin,  $\alpha$ -Naphthylamin usw. Der Farbstoff aus dem Aminoazokörper, welchen man erhält durch Einw. von diazotiertem 1-Aminophenyl-3-trimethylammoniumchlorid auf Kresidin, färbt Kunstseide und Baumwolle gelb an.

**Kl. 22b. Nr. 265647** vom 6/10. 1912. [8/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 257832; C. 1913. I. 1375.)

**R. Wedekind & Co. m. b. H.**, Uerdingen, *Verfahren zur Darstellung eines gelben Küpenfarbstoffs der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man Dibrom-2-oxyanthrachinon mit oder ohne Zusatz von Soda oder anderen säurebindenden Mitteln verschmilzt und das erhaltene alkaliumlösliche Rohprod. einer Chlor-, bezw. Brombehandlung unterwirft. Der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Hydrosulfidküpe in echten grünlichgelben Tönen an.



Kl. 22a. Nr. 265194 vom 17/11. 1912. [7/10. 1913].

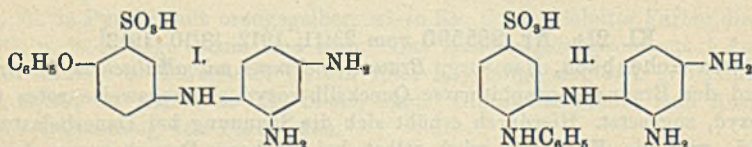
(Zus.-Pat. zu Nr. 261557; C. 1913. II. 326.)

**Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Verfahren zur Herstellung grüner bis olivfarbiger Küpenfarbstoffe.** Nach dem Hauptpatent wird der durch Schwefeln von 2-Methylbenzanthron erhaltliche grünblaue Küpenfarbstoff einer Behandlung mit Salpetersäure unterworfen. Es wurde gefunden, daß einerseits die Salpetersäure durch andere oxydierend wirkende Mittel, wie z. B. Braunstein, ersetzt werden, andererseits die Einw. der Salpetersäure statt in Ggw. von Schwefelsäure auch unter Verwendung von anderen Verdünnungsmitteln, wie z. B. Nitrobenzol, stattfinden kann. Man erhält unter solchen Umständen ebenfalls grüne bis olivfarbige Küpenfarbstoffe.

Kl. 22a. Nr. 265197 vom 7/7. 1912. [7/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 263655; C. 1913. II. 1186.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung gelber bis brauner Wollfarbstoffe.** Es wird 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol auf Phenoxy- oder Phenylaminodiaminodiphenylamin-m-sulfosäuren zur Einw. gebracht, die in der Phenoxy-, bezw. in der Phenylaminogruppe substituiert oder nicht substituiert sind. Durch Chromieren werden die Färbungen dunkler. Die Phenoxyderivate werden dargestellt durch Kondensation der entsprechenden Aminophenyläther-m-sulfosäuren mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol und Reduktion des Kon-



densationsprod., die Phenylaminosulfosäuren durch Reduktion der Kondensationsprod. aus den entsprechenden Aminodiphenylamin-m-sulfosäuren mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *p*-Phenoxydiaminodiphenylamin-m-sulfosäure (I.) und von Phenylaminodiaminodiphenylamin-m-sulfosäure (II.).

Kl. 22a. Nr. 265536 vom 3/11. 1912. [8/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 222191; C. 1910. I. 1998.)

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren, in Wasser unlösliche Farbstoffe in feine Verteilung zu bringen.** Es wurde gefunden, daß es möglich ist, unter Verwendung des Verf. des Hauptpatentes die Farbstoffe der Indigo- und Thioindigoreihe in wasserlösliche, kolloidale, nicht mehr abfiltrierbare Form zu bringen, wenn man die Leukoverbb. in Ggw. von Sulfitecelluloseablauge in der Kälte ausbläst, und zwar so langsam, daß lediglich eine Oxydation, nicht aber eine Abscheidung von Farbstoff erfolgt. Zweckmäßig verfährt man in der Weise, daß man in eine Zellpechslg. unter gutem Rühren eine dünne Indigoküpe langsam unter gleichzeitiger Luftzuführung einfließen läßt. Man kann den Indigo aus der Lsg. durch z. B. Fällen mit S. abscheiden, ohne daß er seine Wasserlöslichkeit verliert.

Kl. 22g. Nr. 265648 vom 9/8. 1912. [9/10. 1913].

**Alphons Papenfuss, Mülheim, Ruhr, Verfahren zum Reinigen von Glas.** Es wird mit einer Mischung von ungefähr 4 Gewichtsteilen etwa 32%ig. Flußsäure, 1 Gewichtsteil 4–5%ig. schwefiger S., 1 Gewichtsteil etwa 32%ig. Antimon-



chloridlg., 1 Gewichtsteil etwa 32%ig. Zinkchloridlg. und 3 Gewichtsteilen etwa 32%ig. Salzsäure bestrichen und nach einigen Minuten mit W. abgespült.

**Kl. 23e. Nr. 265538** vom 20/2. 1912. [8/10. 1913].

**Hugo Granert**, Berlin-Halensee, *Verfahren zur Herstellung serumhaltiger Seifen*, gekennzeichnet durch den Zusatz frischer oder konservierter Tierblutsera, bezw. defibrinierten Blutes zu Seifen jeglicher Art und Form. Solche Seifen schäumen kräftiger und wirken milder als Eiweißseifen, für deren Herst. ein von den Globulinen befreites Serumalbumin verwendet wurde.

**Kl. 23c. Nr. 265597** vom 8/5. 1909. [9/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 263278; C. 1913. II. 833.)

**Chemische Fabrik Flörsheim H. Noerdlinger**, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Herstellung als Schmier-, Imprägnier-, Anstrichmittel u. dgl. geeigneter Ölgemische*. An Stelle der Mineralöle werden fette Öle und Fette tierischen und pflanzlichen Ursprungs verwendet.

**Kl. 23c. Nr. 265598** vom 8/5. 1909. [8/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 263278; früheres Zus.-Pat. 265597; s. vorst. Ref.)

**Chemische Fabrik Flörsheim H. Noerdlinger**, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Herstellung als Schmier-, Imprägnier-, Anstrichmittel u. dgl. geeigneter Ölgemische*, dadurch gekennzeichnet, daß flüssige oder feste Wachse tierischen u. pflanzlichen Ursprungs verwendet werden.

**Kl. 23c. Nr. 265599** vom 8/5. 1909. [9/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 263278; frühere Zus.-Patt. 265597 u. 265598; s. vorst. Ref.)

**Chemische Fabrik Flörsheim H. Noerdlinger**, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Herstellung als Schmier-, Imprägnier-, Anstrichmittel u. dgl. geeigneter Ölgemische*. Es lassen sich an Stelle der Mineralöle auch Fette und Wachse mineralischen Ursprungs, wie Vaseline, Paraffin u. andere feste KW-stoffe, so z. B. auch Montanwachs, verwenden.

**Kl. 23c. Nr. 265600** vom 8/4. 1910. [8/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 263278; früheres Zus.-Pat. 265597; s. vorst. Ref.)

**Chemische Fabrik Flörsheim H. Noerdlinger**, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Herstellung als Schmier-, Imprägnier-, Anstrichmittel u. dgl. geeigneter Ölgemische*. Man kann die Ausfällung u. Abscheidung der asphaltartigen Pecher aus den unter Einleiten von Sauerstoff oder auf andere Weise eingedickten Teerölen auch durch den Zusatz von Harzen, Harzölen und äth. Ölen erzielen.

**Kl. 30h. Nr. 265541** vom 2/5. 1911. [8/10. 1913].

**Chemische Fabrik Merz & Co.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Salben*. Die der Salbe einzuverleibenden unl. oder wl. Ingredienzien werden mit Stärke möglichst fein zerrieben, mit W. angeschlämmt, und die Stärke dann zum Quellen gebracht, zum Zwecke, eine möglichst feine Verteilung der wirksamen Bestandteile der Salben herbeizuführen.

**Kl. 31a. Nr. 265437** vom 15/12. 1911. [9/10. 1913].

**Raymond Samuel Wile**, Pittsburg, Allegheny, Penns., V. St. A., *Verfahren zum Schmelzen von Metall und Legierungen unter Abschluß der Luft mittels eines indifferenten Bades, welches das Metall bedeckt und durch einen elektrischen Strom flüssig gehalten wird*. Es wird die M. für das Bad in der Ofenkammer durch einen



Flammenbogen zwischen den Elektroden geschmolzen und der elektrische Bogen unterbrochen, sobald das Bad flüssig und leitend ist.

**Kl. 39 a. Nr. 265551** vom 21/5. 1911. [8/10. 1913].

**Electro-Chemical Rubber and Manufacturing Company**, New Jersey, Engl., *Schicht zum Verbinden von Kautschuk mit Metallen*. Die Schicht enthält außer Antimon noch Kupfer und Zink.

**Kl. 39 a. Nr. 265740** vom 15/10. 1912. [9/10. 1913].

**F. O. Estermann**, Rottweil, Württ., *Verfahren zur Herstellung festhaftender Überzüge von Kautschuk auf Gegenständen aus Eisen oder Stahl*. Die Gegenstände werden derart behandelt, daß ihre Oberfläche in eine Eisenoxydulschicht umgewandelt wird, worauf das Aufbringen und die Vulkanisation des Kautschuküberzuges erfolgt.

**Kl. 39 b. Nr. 265220** vom 10/1. 1911. [8/10. 1913].

**Karl Scherrer**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung plastischer Massen*. Es werden gemahlene Naphtholrückstände, sogenanntes *Naphtholpech*, mit oder ohne Zusatz von Füllmitteln erwärmt, gepreßt und erforderlichenfalls vulkanisiert.

**Kl. 40 a. Nr. 265601** vom 21/2. 1912. [9/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 263937.)

**Friedrich C. W. Timm**, Hamburg, *Verfahren zur Kondensation von Zinkdämpfen*, dadurch gekennzeichnet, daß die zu kondensierenden Zinkdämpfe durch die Behälterfüllung während der Kondensation von unten nach oben hindurchgehen.

**Kl. 40 b. Nr. 265328** vom 11/2. 1913. [7/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 255919; früheres Zus.-Pat. 256361; C. 1913. I. 868.)

**Wilhelm Borchers** und **Rolf Borchers**, Aachen, *Nickel-Legierung, welche hohe chemische Widerstandsfähigkeit mit mechanischer Bearbeitbarkeit verbindet*, in der das Silber verringert ist bis auf eine Menge, die zwischen der im Hauptpatent angegebenen unteren Grenze und einer Mindestmenge von 0,25% der Legierung liegt, dadurch gekennzeichnet, daß das fortgelassene Silber durch 0,5—5% der Legierung an Molybdän ersetzt wird.

**Kl. 45 i. Nr. 265656** vom 19/8. 1911. [9/10. 1913].

**Albert Lang**, Karlsruhe, *Verfahren zur Herstellung von insbesondere zur Vertilgung von Pflanzenschädlingen dienenden Gemischen*. Es werden Metalle (Aluminium, Magnesium, Calcium) mit Schwefel vereinigt, zerkleinert u. mit einem ohne Luftzufuhr leicht abbrennenden, pulverisierten Zündgemisch zu festen Körpern geformt, die man im Gebrauchsfalle entzündet, wobei durch die Rk. ein Restkörper entsteht, der in der Hauptmenge aus den Schwefelverb. der verwendeten Metalle besteht.

**Kl. 48 a. Nr. 265249** vom 2/8. 1912. [4/10. 1913].

**Frank Rupert Granville Richards**, Coventry, Warwick, Engl., *Verfahren zum Schützen eiserner Gegenstände gegen Rosten*. Das Verf. besteht in der Verwendung von Manganphosphat als Überzugsmittel, und zwar eines Phosphats, das aus einer Lsg. von Mangandioxyd in Phosphorsäure bereitet wird. Das mit einer solchen Lsg. behandelte Eisen (Stahl) erhält eine rostsichere Decke von Mangan- und Eisenphosphat.



**Kl. 48 a. Nr. 265859** vom 23/1. 1913. [4/10. 1913].

**A. Lienhop**, Kiel, *Verfahren zum Schutze von Metallen gegen Lokalkorrosionen bei der Einwirkung elektrolytischer Flüssigkeiten*, dadurch gekennzeichnet, daß — insbesondere durch Lösungsmittel oder auf elektrischem Wege — den Metallen nach ihrer die B. von Oberflächenspannungen herbeiführenden technischen Bearbeitung eine neue Oberfläche gegeben wird, die jedoch nicht aus einem auf galvanischem Wege hergestellten Nd. eines elektropositiveren oder anderen fremden Metalls oder Metalloxyds bestehen soll.

**Kl. 53 g. Nr. 265483** vom 15/2. 1912. [7/10. 1913].

**J. König**, Münster i. W., *Verfahren zur Herstellung eines Futtermittels unter gleichzeitiger Gewinnung von Cellulose, Harz und sonstigen Begleitstoffen aus cellulosehaltigen Materialien*. Es wird Holz, insbesondere Koniferenholz, erforderlichenfalls unter Druck zunächst einer aufeinanderfolgenden Behandlung mit verd. Alkalien, vorwiegend Ammoniak, und verd. Mineralsäuren oder umgekehrt in der Wärme in möglichst stöchiometrischen Verhältnissen und hierauf der üblichen Bleichung unterworfen, worauf die dabei erhaltenen, an organischen Stoffen reichen Ablaugen entweder für sich getrennt oder miteinander vereinigt eingedampft und gegebenenfalls mit trockenen Futtermitteln vermischt werden.

**Kl. 85 b. Nr. 265279** vom 9/11. 1912. [4/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 256387; früheres Zus.-Pat. Nr. 265278; C. 1913. II. 1446.)

**Th. Goldschmidt**, Akt.-Ges., Essen, Ruhr, *Verfahren zur Wasserreinigung mittels Chlorkalkes, Hypochlorite oder ähnlich wirkender chlorhaltiger Stoffe*. Die als Reduktionsmittel wirkenden Metalle werden im Gemisch mit einem Vielfachen an Sand oder ähnlichen unwirksamen Stoffen benutzt.

**Kl. 85 b. Nr. 265280** vom 9/11. 1912. [4/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 256387; frühere Zus.-Patt. 265278 u. 265279; s. vorsteh. Ref.)

**Th. Goldschmidt**, Akt.-Ges., Essen, Ruhr, *Verfahren zur Wasserreinigung mittels Chlorkalkes, Hypochlorite oder ähnlich wirkender chlorhaltiger Stoffe*, dadurch gekennzeichnet, daß die Zinn oder andere Metalle enthaltenden Filterstoffe, nachdem sie infolge längerer Berührung mit dem chlorhaltigen W. in ihrer Wirksamkeit nachgelassen haben, mit verd. S. behandelt werden.

**Kl. 89 k. Nr. 265154** vom 2/3. 1912. [4/10. 1913].

**S. Aston**, Maschinenfabrik und Eisengießerei, Burg b. Magdeburg, *Trennschleuder, insbesondere zum Abscheiden der Stärke aus Stärkemilch*. Die Auslaufvorrichtung ist durch einen ringförmigen, freien Raum zwischen zwei sich mit verschiedener Geschwindigkeit drehenden Teilen gebildet; dieser Raum wird durch ein ortsfestes, einstellbares, flaches Stahlmesser offen gehalten, und seine Größe kann durch Verstellung des einen ihn begrenzenden Teils der Menge des austretenden Schleudergutes angepaßt werden. Der eine der beiden den Ringraum einschließenden Teile kann auch feststehend angeordnet werden. Die Schnecke der neuen Schleuder fördert die innen am Mantel der Trommel sich ablagernde Stärke nach der Grundfläche des Kegels hin im Sinne der Zentrifugalkraft im Gegensatz zu den Schnecken bekannter Schleudern, die nach der Spitze des Kegels hin fördern und infolgedessen die Zentrifugalkraft überwinden und die zu fördernde Stärke entsprechend der sich verengenden Schnecke zusammenpressen müssen, was viel Kraft erfordert. Die Schnecke der neuen Maschine fördert, unterstützt durch die Schwer- und Zentrifugalkraft, die Stärke ohne Zusammen-



pressen fast ohne Widerstand, also mit geringstem Kraftaufwand, den sich erweiternden Schnecken­gängen entlang nach einer Austritts­öffnung hin.

## Bibliographie.

- Arnold, C.**, Repetitorium der Chemie, mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen, sowie des Deutschen Arzneibuches u. anderer Pharmakopöen. 14. Auflage. Leipzig 1913. 8. XII u. 574 SS. mit Figuren. Leinenband. Mark 7,50.
- Arthus, M.**, Précis de Chimie Physiologique. 7. édition. Paris 1913. 8. XII et 430 pg. av. 5 planches coloriées et 130 figures. toile. Mark 6.
- Böttger, W.**, Qualitative Analyse vom Standpunkte der Ionenlehre. 3. Auflage. Leipzig 1913. gr. 8. XVII, 565 u. (Tabellen) XXI SS. mit 1 farbigen Spektraltafel und 26 Figuren. Mark 11,20.
- Boismenu, H. de**, Fabrication synthétique du Diamant. Paris 1913. 8. av. figures. Mark 4,50.
- Brandis, R.**, Über den Bau und die Einheit der Materie, unter besonderer Bezugnahme auf das Radium. Waidhofen 1912. 8. 30 SS.
- Dressel, L.**, Elementares Lehrbuch der Physik nach den neuesten Anschauungen. 4., vermehrte Auflage, besorgt von J. Paffrath. 2 Bände. Freiburg 1913. gr. 8. XXVII u. 1201 SS. mit 1 farbigen Spektraltafel u. 705 Figuren. Mark 20.
- Lunge, G.**, Theoretical and practical Treatise on Manufacture of Sulphuric Acide and Alkali, with collateral Branches. 4. edition (2 volumes). Vol. I (3 parts). London 1913. roy. 8. 1618 pg. with illustrations. cloth. Mark 66.
- Massot, W.**, Textiltechnische Untersuchungsmethoden. Teil I: Mikroskopie der Textilmaterialien. Berlin 1913. 8. 98 SS. mit 92 Figg. Leinenband. Mark 0,90.
- Mewes, R.**, Grundgesetze der Thermodynamik. Leipzig 1913. gr. 8. IV u. 318 SS. mit 6 Tafeln u. Figuren. Mark 10.
- Müller, E.**, Elektrochemisches Praktikum. Dresden 1913. 8. XV u. 224 SS. mit 102 Figuren. Mark 8.
- Neubauer-Huppert**, Analyse des Harns. Zum Gebrauche für Mediziner, Chemiker und Pharmazeuten. 11. Auflage, bearbeitet von A. ELLINGER, F. N. SCHULZ, K. SPIRO u. a. 2 Bände. Wiesbaden 1913. gr. 8. XXI u. 1657 SS. mit 6 Tafeln u. Figuren. Mark 42.
- Perrin, J.**, Les Atomes. 2. édition. Paris 1913. 8. av. 13 figures. Mark 3.
- Schmidt, J.**, Chemisches Praktikum. 2., vermehrte Auflage. Teil II: Ausgewählte Kapitel aus der organischen Nahrungsmittel-Chemie. Breslau 1913. gr. 8. 144 SS. mit 58 Figuren. Gebunden. Mark 2,75.  
Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1911—1913. 120 u. 144 SS. mit 147 Figg. Gebunden. Mark 5.
- Southcombe, J. E.**, Chemistry of the Oil Industries. London 1913. 8. 218 pg. cloth. Mark 7,80.
- Theodorin, J.**, Studien über Rumänische Erdölprodukte. Beitrag zur Lehre von der Spaltung der Kohlenwasserstoffe. Berlin 1912. 8. 51 SS.
- Wolff, F. v.**, Der Vulkanismus. (2 Bände.) Bd. I: Allgemeiner Teil. 1. Hälfte: Magma und sein geologischer Gestaltungsvorgang; vulkanische Erscheinungen der Tiefe; submariner Vulkanismus. Stuttgart 1913. gr. 8. SS. I—VIII und 1—300 mit 80 Figuren. Mark 10.