

## Apparate.

**B. Fänder, Kochplatte als Ersatz für Drahtnetze.** Die neue Drahtnetzersatzkochplatte besteht aus starkem Metall und ist mit einer Anzahl von Bohrungen versehen. Sie zeichnet sich vor den Drahtnetzen durch größere Haltbarkeit aus, und dadurch, daß sie eine gleichmäßigere Verteilung der Heizgase ermöglicht. Sie wird von der Firma WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin NW, in den Handel gebracht. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 592. 3/10. [12/S.] Berlin NW.) JUNG.

**Henri Vigreux, Wasseraugpumpe.** Zur Herst. der Pumpe (Fig. 32) zieht man eine 7—8 mm weite, 15 cm lange Glasröhre an zwei Stellen aus, um zwei Verengerungen zu erhalten. Die untere Verengung muß einen etwas größeren Durchschnitt besitzen, als die obere. Die beiden Verengerungen sind einander durch eine anfangs aufgeblasene, dann zu einer Scheibe zusammengedrückte Kugel möglichst zu nähern. An diese Scheibe schm. man eine seitliche Röhre an, die mit den zu evakuierenden Gefäßen in Verbindung gebracht wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 869—70. 20/8.) DÜSTERBEHN.

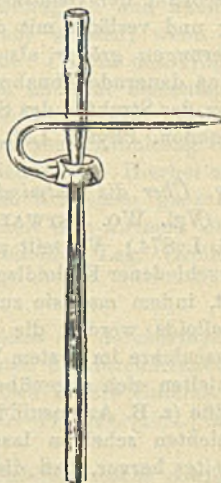


Fig. 32.

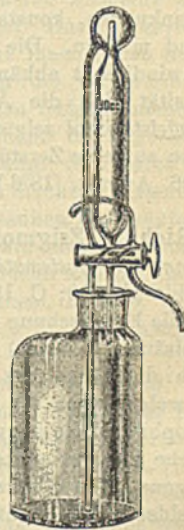


Fig. 33.

**P. Medinger, Automatische Meßpipette zur Bestimmung der Jodzahl und der Verseifungszahl.**

Bei der Pipette (Fig. 33) ist zum Auffüllen, zum Ausgleich des Überdruckes in der Vorratsflasche, zum Entleeren der Pipette und zum Rückfließen des Überlaufes nur ein einziger Hahn zu betätigen. Der Hahn ist einfach stets im selben Sinne weiter zu drehen. Dabei wird automatisch der in der Auslaufspitze durch Capillarität verbleibende Flüssigkeitsrest in die Vorlage ausgeblasen. Die Pipette wird von der Firma WARMBRUNN, QUILITZ & Co. in Berlin geliefert. (Chem.-Ztg. 37. 1107. 16/9. Luxemburg.) JUNG.

**Karl Bergwitz, Untersuchung über Störungen am Apparat zur Beobachtung der durchdringenden Strahlung nach Wulf.** Die Störungen rühren von einer Veränderung der Spannung der elastischen Schlinge her, die die Fäden des App. spannt. (Physikal. Ztschr. 14. 953—56. 1/10. [8/S.] Braunschweig.) BYK.



**C. Dorno**, *Über Unstimmigkeiten des Wulfschen Strahlers und anderer zur Messung kleinster luftelektrischer Größen dienender Instrumente.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. konstatiert eine starke Abhängigkeit des App. von Temp. u. Wärmestrahlung unter den Verhältnissen der Praxis bei Messungen in atmosphärischer Luft. (Physikal. Ztschr. 14. 956—60. 1/10. [25/8.]) BYK.

**W. Greifenhagen**, *Ein neuer Apparat zur Herstellung des Spontanscrums der Milch.* Beschreibung eines Thermostaten, der gestattet, Milch 24 Stdn. lang bei 37—38° stehen zu lassen. Zu beziehen von der Firma ALBERT DARGATZ in Hamburg 1, Pferdemarkt 66. Preis 45 M. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 287—88. 15/9. [30/7.] Chem. Lab. d. Verbandes Norddeutscher Milchhändlervereine.) RÜHLE.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**Emil Hatschek**, *Die Viscosität der Emulsoidsol und ihre Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit* (vgl. S. 925.) Vf. teilt Messungen an mehreren Gelatine- und einem Stärkesol zur Best. des *Einflusses der Schergeschwindigkeit auf die Viscosität der Sole* mit. Die Viscosität des Wassers ist, abgesehen von kleinen Schwankungen, konstant, bis sich die Einflüsse der beginnenden B. von Wirbeln geltend machen. Die Viscosität der *Gelatinesole* ist sehr deutlich von der Schergeschwindigkeit abhängig und verläuft mit dieser antibat; bei Solen mit höherer Viscosität sind die Änderungen größer als bei weniger viscosen. Ein 22%ig. *Kartoffelstärkesol* zeigte eine dauernde Abnahme der Viscosität infolge der Scherung, welche auf eine Zerstörung der Struktur des Sols hinweist. (Kolloid-Zeitschrift 13. 88—96. August. [18/6.] London. Physik. Lab. des Sir JOHN CASS Technical Inst.)

GROSCHUPF.

**Richard Zsigmondy**, *Über die Entmischung von Kolloidlösungen nebst einem Beitrag zur Systematik.* (Vgl. WO. OSTWALD, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 230; C. 1913. I. 874.) Vf. teilt zunächst verschiedene Beobachtungen über die Entmischung verschiedener Kolloidlagg. (Arsensulfid, Gold, Eisenhydroxyd, Kieselsäure, Gelatine) mit, indem man sie zunächst mit A., dann mit Ä. versetzt. Durch die Ggw. des Kolloids werden die Entmischungsverhältnisse gegenüber den, welche nach der Phasenlehre im System W.-A.-Ä. zu erwarten sind, verändert. Hydrophile Kolloide verhielten sich gegenüber A. und Ä. ganz lyophob, während typische Suspensionskolloide (z. B. Arsensulfid) sich wie Emulsionskolloide in zwei homogene Flüssigkeitsschichten scheiden lassen, falls man nur Elektrolytzusätze vermeidet. — Vf. hebt weiter hervor, daß die Wissenschaft von den Kolloiden in zwei Teile zu teilen ist, in „physikalische Kolloidchemie“ oder „Kolloidphysik“ und „spezielle Kolloidchemie“. Die Systematik dieser beiden Zweige kann nicht die gleiche sein. Für die spezielle Kolloidchemie sind nach Vf. vorläufig chemische Gesichtspunkte am zweckmäßigsten (vgl. LOTTERMOSER, *Über anorganische Kolloide*, Stuttgart 1901; ZSIGMONDY, *Kolloidchemie*, ein Lehrbuch, Leipzig 1912). Vielfach ist die Einteilung der Kolloidsysteme nach dem Verhalten der Trockenrückstände in reversible und irreversible (oder besser resoluble und irresoluble) zweckmäßig, da anderenfalls oft Kolloide, die sich beim Eintrocknen verschieden verhalten, gleichbezeichnet werden (vgl. Berlinerblau, kolloides Gold). Am besten teilt man die Kolloidlagg. zunächst nach der Art des Dispersionsmittels ein und unterteilt dann weiter nach dem Verhalten beim Eindampfen bei Zimmertemp.: 1. Lsgg., die irresoluble Ndd. geben, bevor die Hauptmasse des Lösungsmittels verdampft ist; 2. Lsgg., die sich weitgehend konzentrieren lassen und dann Gallerten oder gallertige,



irresoluble Ndd. geben; 3. der Trockenrückstand quillt mit dem Lösungsmittel zur Gallerte auf und liefert erst beim Erwärmen ein Sol; 4. der Trockenrückstand gibt ohne merkliche vorübergehende Quellung ein Sol. Es gibt ferner Kolloide, die einen 1. Trockenrückstand hinterlassen, der erst später unl. wird. Durch diese Art der Gruppierung werden Stoffe zusammengefaßt, die nach Vf. nicht nur in einer einzigen, sondern in mehreren kolloidphysikalischen Eigenschaften übereinstimmen. (Kolloid-Zeitschrift 13. 105—12. August. [13/6.] Göttingen.) GROSCHUFF.

**Arthur Meyer**, *Zur Kenntnis der Gallerten*. Es wird über das Verhalten der bei 138° entstehenden *kolloiden Lsg. der Stärke* berichtet. Diese Lsg. erfolgt in zwei Abschnitten, erstens Lösungsquellung der Stärkekörner, ein Vorgang, der schon bei etwa 70° stattfindet, zweitens Zerstäubung der Stärkeklasen in Tröpfchen und Kryställchen. Die Tröpfchen der Lsg. von W. in Amylose sind zähfl., bei steigender Temp. vermindert sich ihre innere Reibung. Sie nehmen mehr W. auf und entschwinden der ultramikroskopischen Sichtbarkeit. Die kolloide Lsg. ist nach der Formel  $Z + Fl$  gebaut. Die disperse Phase Z erstreckt sich von mikroskopischer Feinheit bis zur Größenordnung feiner Emulsionen. Beim Abkühlen der Lsg. findet Verminderung des Dispersitätsgrades statt, die um so weiter geht, je langsamer die Abkühlung erfolgt, und je konzentrierter die Lsg. ist. Es bilden sich dabei Gallerten von mehr oder minder dichter Struktur, deren Elemente auch noch bei Temp. unter 0° eine gewisse Zähflüssigkeit bewahren. Das Dispersionsmittel ist in den Hohlräumen leicht beweglich und kann aus ihnen schon durch das Gewicht der Gallerte herausgepreßt werden, wenn man die Gallerten bei mittlerer Temp. längere Zeit stehen läßt. Das in den Tröpfchen festgebundene W. ist eine verd. Lsg. von W. in Amylose und hat dementsprechend einen geringen Wasserdampfdruck. Beim Austrocknen bei gewöhnlicher Temp. verdunstet das Dispersionsmittel, u. die Gallerten fallen unter Erhaltung ihrer Struktur zusammen. Einlegen in W. stellt die Formart Z wieder her. Hierbei zerstäuben die Tröpfchen bei 100° wieder, um bei noch weiterem Erwärmen ganz in ihre Strukturelemente zu zerfallen, die aber in ihrer Gesamtheit eine kleinere Oberfläche haben, als die disperse Phase der ursprünglichen kolloiden Lsg. (Kolloidchem. Beih. 5. 1—48. 23/8. [20/6.] Marburg.) FRANCK.

**Louis V. King**, *Über den Gradienten der durchdringenden Erdstrahlung*. Vf. diskutiert die Formeln für den Gradienten der durchdringenden *Strahlung der Erde* und interpretiert sie auf Grund der durch neuere Unterss. erhaltenen numerischen Resultate. (Philos. Magazine [6] 26. 604—11. Okt. [10/7.] Montreal. MC GILL Univ.) BUGGE.

**Hermann Zahn**, *Über die elektronentheoretische Auffassung der thermomagnetischen Effekte*. Vf. will, einem Vorschlage von H. A. LORENTZ entsprechend, das Verhalten der neutralen Elektrizität für das Zustandekommen der Effekte nutzbar machen u. zieht dabei neben den Leitungselektronen auch die gebundenen heran. (Physikal. Ztschr. 14. 926—28. 1/10. [8/8.]) BYK.

**Robert W. Lawson**, *Okkludierte Gase in Geißleröhren*. Vf. untersucht die Spektren von Geißleröhren, nach Durchgang einer Entladung, auf andere als die in die Röhren eingefüllten Gase. Dies geschieht bei alten, mehrere Monate im Gebrauch gewesen Geißleröhren und Elektroden (Pt u. Al), sowie auch bei neuen. Die alten Röhren ergeben das Auftreten von  $N_2$ - und  $H_2$ -Spuren, die neuen  $H_2$ ,  $O_2$ , He, Ne. Der Einfluß der Natur u. der Vorbehandlung der Elektroden läßt darauf schließen, daß es sich um okkludierte Gase handelt. Die Verss. machen es unwahrscheinlich, daß bei den Experimenten von RAMSAY, COLLIE und PATTERSON



(Journ. Chem. Soc. London 103. 264; C. 1913. I. 1492) wirklich Ne u. He erzeugt worden sind. (Physikal. Ztschr. 14. 938—41. 1/10. [3/8.] ARMSTRONG College. Newcastle-on-Tyne.)  
BYK.

**W. Arkadiew**, *Eine Theorie des elektromagnetischen Feldes in den ferromagnetischen Metallen.* (Vgl. S. 475.) Die Theorie ist nach dem Schema der elektromagnetischen Dispersionstheorie (Eigenschwingungen) ausgeführt. Sie liefert die Werte der Eigenperioden und der Radien der Elementarmagnete (Fe  $9,4 \cdot 10^{-9}$  cm, Ni  $8,3 \cdot 10^{-9}$  cm). Die innere Reibung, auf das Grammatom bezogen, ergibt sich von der gleichen Größenordnung wie in Gasen. Vf. führt analog der elektrischen eine eigentliche *magnetische Leitfähigkeit* ein. (Physikal. Ztschr. 14. 928—34. 1/10. [Juni.] Moskau.)  
BYK.

**George Jaffé**, *Zur Theorie der Ionisation in Kolonnen* (vgl. S. 120). Vf. hatte zur Erklärung der Erscheinungen, die er bei Bestrahlung flüssiger Dielektrica durch  $\alpha$ -Strahlen beobachtet hatte, eine Theorie der „Ionisation in Kolonnen“ aufgestellt, die er in der vorliegenden Abhandlung ausführlicher entwickelt und an den vorliegenden Erfahrungen mit Erfolg prüft. Er nimmt an, daß die Bahn eines jeden ionisierenden Teilchens geradlinig ist, u. daß nach seinem Durchgang die von ihm erzeugten Ionen beiderlei Vorzeichens in der Bahn angehäuft sind. In diesen Kolonnen gelten dann die bekannten Gesetze der Diffusion und Wiedervereinigung. Auf diese Weise erhält man Gleichungen, die die *Sättigungskurven in Gasen bei verschiedenen Drucken, sowie in Fl.* in Übereinstimmung mit der Erfahrung wiedergeben. (Ann. der Physik [4] 42. 303—44. 23/9. [30/5.] Leipzig.)  
SACKUR.

**L. S. Ornstein**, *Zur Frage der Interferenz von Röntgenstrahlen.* Die von LAUE, FRIEDRICH und KNIPPING beobachteten Erscheinungen (Ztschr. f. Krystallogr. 52. 58; C. 1913. I. 1387) sind von BRAGG (Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 43; C. 1913. I. 1323) durch Reflexion an den verschiedenen durch die Krystallmoleküle bestimmten Ebenen erklärt worden. Vf. entwickelt diese Theorie näher und diskutiert einige von ihm gemachte Aufnahmen. Die Interferenzerscheinungen der Röntgenstrahlen zeigen nach ihm, daß sich die Symmetrie der *Krystalle* aus der Struktur der Raumgitter allein erklären läßt. (Physikal. Ztschr. 14. 941—47. 1/10. [5/8.] Univ. Groningen.)  
BYK.

**Karl T. Compton** und **O. W. Richardson**, *Die photoelektrische Wirkung.* II. (I. Mitteilung s. Philos. Magazine [6] 24. 575; C. 1913. I. 137.) Untersucht wurden *Platin, Aluminium, Natrium, Caesium.* Die experimentellen Resultate lassen die *photoelektrische Empfindlichkeit* der untersuchten Metalle im wesentlichen als die gleiche Funktion der Frequenz erscheinen; bei den elektronegativen Metallen zeigt die Empfindlichkeit-Frequenzkurve eine Verschiebung nach der Richtung der kurzen Wellenlängen. Nach der früher entwickelten Theorie gilt die Gleichung:

$$N = \frac{A h}{R^2 v^2} \left( 1 - \frac{e}{300} \frac{\omega_0}{h v} \right),$$

wenn  $\omega_0 < \frac{300}{e} h v < 0$  ist [ $N$  = Zahl der Elektronen, die pro Sekunde und Flächeneinheit durch Licht von der Intensität 1 emittiert werden,  $A$  = eine für jedes Metall charakteristische Konstante,  $R$  = absolute Gaskonstante für ein Mol.,  $v$  = Frequenz des einfallenden Lichtes,  $h$  = PLANCKSche Konstante,  $\omega_0$  = die Arbeit (in Volt), die ein Elektron beim Austreten aus einem Metall leistet]. Diese Gleichung gibt die Beziehungen zwischen Frequenz u. Empfindlichkeit nicht genau



wieder. Die richtige Formel für  $N$  muß durch die Summe zweier Ausdrücke dargestellt werden, von denen der erste die rechte Seite der oben angeführten Gleichung ist. Dieser erste Ausdruck trägt dem „selektiven“ Effekt Rechnung u. entspricht dem ersten Maximum der erhaltenen Kurven, während der zweite Ausdruck dem „normalen“ Effekt entsprechen und das zweite Kurvenmaximum wiedergeben würde. (Philos. Magazine [6] 26. 549—67. Okt. Princeton, N. J. Univ. PALMER Phys. Lab.)

BUGGE.

Edwin H. Barton und Walter B. Kilby, *Die Wirkung der Ionisation der Luft auf elektrische Oszillationen und ihr Einfluß auf die drahtlose Telegraphie auf weite Entfernungen*. ECCLES hat die Anschauung vertreten (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 87. 79), daß die Fortpflanzung der elektrischen Wellen längs der Krümmung der Erdkugel durch die Ionisation der Atmosphäre erleichtert werde. Vf. erbringen den experimentellen Beweis, daß die Ionisation der Luft (durch X- oder Radiumstrahlen) tatsächlich eine Erhöhung ihres Leitvermögens für Wechselströme mit Schwingungsfrequenzen von der für die drahtlose Telegraphie in Betracht kommenden Größenordnung bewirkt. (Philos. Magazine [6] 26. 567—78. Okt. [5/7.] Nottingham. Univ. Coll.)

BUGGE.

J. A. Gray, *Die Streuung und Absorption der  $\gamma$ -Strahlen des Radiums*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A. 87. 487; C. 1913. I. 495.) Bei der Streuung der  $\gamma$ -Strahlen des Radiums findet eine Veränderung ihrer Qualität statt; sie werden um so weniger durchdringend, je größer der Streuwinkel ist. Bei kleinem Streuwinkel erfolgt die Veränderung graduell u. in geringem Maße. Ähnlich verhalten sich die X-Strahlen bei der Streuung. Die Qualität und Quantität der gestreuten Strahlung ist ziemlich unabhängig von der Natur des Strahlers. Je weicher der  $\gamma$ -Strahlentyp ist, um so größer ist der pro Masseneinheit gestreute Prozentsatz. Über die Diskussion dieser Resultate im Hinblick auf die Absorption der  $\gamma$ -Strahlen siehe Original. (Philos. Magazine [6] 26. 611—23. Okt. Montreal. MCGILL Univ.)

BUGGE.

H. R. Woltjer und P. Zeeman, *Magnetische Auflösung von Spektrallinien und Temperatur*. Vf. suchen nach einem Einfluß der Temp. auf den Zeemaneffekt. Sie finden bei der  $D_2$ -Linie einen Unterschied im Verhältnis der Intensitäten der einzelnen magnetisch zerlegten Komponenten, wenn man von 300 zu 2400° übergeht. Doch kann hier auch ein Einfluß des Dampfdruckes vorliegen. (Physikal. Ztschr. 14. 914—15. 1/10. [18/8.]

BYK.

I. Williams, *Die absolute Wärmeleitfähigkeit des Glases*. Die Wärmeleitfähigkeit von Glas, Quarz etc. läßt sich folgendermaßen bestimmen: Ein Zylinder aus dem zu untersuchenden Material enthält eine Quecksilbersäule, durch die ein elektrischer Strom geschickt wird. Die von letzterem erzeugte Wärmeenergie wird gemessen. Das Quecksilber in der Röhre ermöglicht eine gute Wärmeübertragung auf die innere Oberfläche des Zylinders, während fließendes Wasser, in dem der Zylinder steht, den Wärmekontakt mit der äußeren Oberfläche herstellt. Für  $k$ , den Koeffizienten der Wärmeleitfähigkeit von Glas, ergab sich der mittlere Wert 0,00225. (Philos. Magazine [6] 26. 598—604. Okt. [Juni.] Bristol. Univ. Phys. Lab.)

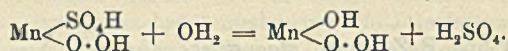
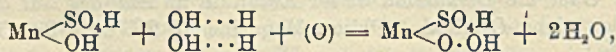
BUGGE.

C. S. Mummery, *Studien über Oxydation. II. Die Art des Vorganges, bei dem Wasserstoffperoxyd beteiligt ist. Eisensalze als Katalysatoren*. (I. vgl. ARMSTRONG u. COLGATE, S. 15.) Die Ausführungen, die kurz im einzelnen nicht wiederzugeben sind, berechtigen zu dem Schlusse, daß Ferrosalze die Oxydation mittels  $H_2O_2$  be-



fördern infolge B. eines Perhydrols der allgemeinen Formel  $\text{Fe} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{X} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{OH}$ , in der X den Säurerest bedeutet. Eine solche Verb. wird in Ggw. einer oxydierbaren Substanz und von  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus Ferrosalz abwechselnd gebildet und wieder in Ferrosalz zurückverwandelt. Der Vorteil, der sich aus der B. eines Perhydrols ergibt, ist zweifellos der, daß dieses ein Elektrolyt ist. Ferrosalze wirken somit als Katalysatoren im Sinne E. F. u. H. E. ARMSTRONGS (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 86. 561), nach denen als Katalysatoren solche Substanzen zu bezeichnen sind, die den Eintritt der aufeinander einwirkenden Stoffe in elektrolytische Wechselwrkg. und damit die zwischen diesen stattfindende Umsetzung ermöglichen (vgl. nachfolgendes Ref.). (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 889—93. 30/9.) RÜHLE.

B. T. Colgate, *Studien über Oxydation. III. Die oxydierende und katalytische Wirksamkeit von Manganverbindungen.* (II. s. vorst. Ref.) Die Unterss., die sich ebenfalls einer kurzen Wiedergabe entziehen, zeigen zunächst allgemein, daß Manganosalze, so weit sie die Oxydation befördern, sich den Ferrosalzen ähnlich verhalten. Jene unterscheiden sich aber insofern von diesen, als sie in Ggw. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  nur geringe katalytische Wirksamkeit entfalten. Augenscheinlich hat das Mn in Verb. mit einer S. eine verzögernde Wrkg., das Metall nimmt nur schwach O auf, es sei denn, daß ihm dieser in Gestalt eines positiven Komplexes oder in solcher Form geboten werde, daß B. von Dioxyd eintritt. Diese Bedingungen erfüllt das Permanganat, das ein viel wirksameres Oxydationsmittel für Manganosalze ist als  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; es entsteht dabei  $\text{MnO}_2$  in hydratischer Form. Dessen B. ist am besten zu erklären durch die Annahme, daß das Manganosalz wie das Ferrosalz in ein Perhydrol verwandelt wird, wobei das Permanganat als Depolarisator wirkt u. unter Umständen selbst zu  $\text{MnO}_2$  reduziert wird. Die Umsetzung wird durch folgende Formelgleichungen veranschaulicht:



Es konnte ferner bewiesen werden, daß Permanganat kraft seines Peroxydcharakters nur als Oxydations-, nie als Reduktionsmittel wirkt, daß es aber nicht unmittelbar oxydierend wirkt, sondern nur als H-Depolarisator, während das OH-Ion des Elektrolyten das tatsächlich wirksame Agens ist.

Die früher ausgesprochene Annahme (vgl. ARMSTRONG und COLGATE, S. 15), daß  $\text{H}_2\text{O}_2$  ein Zwischenprod. bei Oxydationsvorgängen sei, wird fallen gelassen; es hat sich gezeigt, daß diese Annahme unnötig ist und vielleicht nur für O selbst zutrifft. Nichtsdestoweniger ist es wahrscheinlich, daß Permanganat unter gewissen Umständen Anlaß zur B. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Hydrolyse gibt, daß es sehr langsam in Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zers. wird, augenscheinlich selbst in Abwesenheit von  $\text{MnO}_2$ . (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 893—98. 30/9.) RÜHLE.

H. Rebenstorff, *Die Bereitung von Phosphorwasserstoff beim Unterricht, nebst Bemerkungen über das Irrlicht.* (Vgl. Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 230; C. 1912. II. 1332.) Für die Herst. kleiner Mengen  $\text{PH}_3$  ist das alte Verf., bei dem mit einem kleinen Kolben ohne Wasserstoffatmosphäre gearbeitet wird, zu empfehlen. Die Selbstentzündlichkeit des Gases bietet Gelegenheit, im Unterricht vom Irrlicht zu sprechen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 26. 303—5. September. Dresden.) FRANZ.



## Anorganische Chemie.

Josef Jannek und Julius Meyer, *Die Darstellung von reinem, wasserfreiem Selendioxyd und das Atomgewicht des Selen.* Die früher (S. 1024) angedeutete Methode zur Darst. absol. wasserfreien Selendioxyds wird ausführlich beschrieben. In dem Kõlbehen *A* (vgl. Fig. 34) befinden sich 20 g pulverfõrmiges Selen, über das man bei 200—215° im langsamen Strome getrockneten Sauerstoff durch die Capillare leitet. Der Sauerstoff nimmt aus dem Stickstoffdioxidgefäß *C* etwas Dioxiddampf mit, wird in *D* nochmals getrocknet u. oxydiert dann das Selen oberflächlich zu  $\text{SeO}_2$ . Steigert man nun die Temp. auf ungefähr 400°, so sublimiert das Selendioxyd in das Gefäß *B*. Ist das Selen in *A* dann größtenteils verbraucht, wird *A* durch ein anderes Gefäß ersetzt, worauf die Stickoxyde mittels Luftdurchleitens entfernt werden, und das Selendioxyd zur Entfernung der okkludierten Stickoxyde umsublimiert wird. Das Phosphor-pentoxydrohr *E* verhindert den Eintritt von Feuchtigkeit aus der Luft in den App., während die aufgeschliffene Glas-kappe *F* nach Vollendung der Oxydation und Sublimation durch eine andere aufgeschliffene Verschlusshaube ersetzt werden kann.

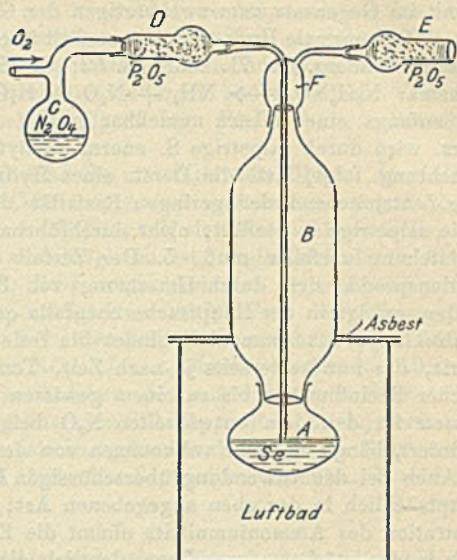


Fig. 34.

Bei 400—500° läßt sich  $\text{SeO}_2$  unzersetzt umsublimieren, bei noch höheren Temp. findet eine Dissoziation unter Abscheidung von rotem Selen statt.

Über die *Best. des At.-Gew. des Selen* nach dieser Methode ist schon (S. 1022) berichtet worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2876—82. 27/9. [21/7.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) MEYER.

Fritz Sommer, *Studien über das Hydrazin und seine anorganischen Derivate.* I. Über Hydrazinnitrite und ihre Zersetzungsprodukte. 1. Es wurde die Darst. des bisher unbekanntes Hydrazinnitrits der Zus.  $\text{N}_2\text{H}_4\text{NO}_2$  durch doppelte Umsetzung von Bariumnitrit u. normalem Hydrazinsulfat, Einengen im  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Vakuumsiccator und starkes Abkühlen durchgeführt. Das Hydrazinnitrat ist weiß, mit einem schwachen Stich ins Gelbliche, in geschmolzenem Zustand gelb; es reagiert infolge beginnenden Zerfalles (s. unten) stets alkal., ist hygroskopisch, sl. in W., ll. in A., unl. in Ä., aus der alkoh. Lsg. erhält man es mit wenig Ä. in (wahrscheinlich monoklinen) Prismen. Der höchste für den F. gefundene Wert war 43°; er variiert stark infolge der Hygroskopizität. Es explodiert heftig durch Schlag; bei schnellem Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es unter Feuererscheinung.

2. Das als Ausgangsmaterial benutzte normale Hydrazinsulfat wurde im Gegensatz zu bisherigen Erfahrungen als ein durchaus luftbeständiges Salz erkannt, welches unterhalb 47,3° mit 1 Mol. W.,  $(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , krystallisiert. Es läßt sich



aus dem Bisulfat durch Digerieren mit überschüssigem  $\text{BaCO}_3$  in der Hitze bis zur beinahe neutralen Rk. erhalten und bildet große Krystalle, deren sechs Hauptflächen durch Nebenflächen häufig zu regelmäßigen Sechsecken abgestumpft sind. Bei stärkerem Erhitzen löst sich das Anhydrid im abgespaltenen Krystallwasser bei ca.  $80-90^\circ$  völlig auf; das entwässerte Salz schm. bei ca.  $117^\circ$ . Es bildet mit Sulfaten einiger dreiwertiger Metalle Alaune; das einwertige Hydrazin schließt sich damit im Gegensatz zum zweiwertigen der Gruppe der Alkalimetalle an.

3. Das normale Hydrazinnitrit zerfällt in einfacher Weise, entgegen DEY u. SEN (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 263; 74. 52; C. 1911. II. 789; 1912. I. 1250) nach dem Schema:  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . Die Geschwindigkeit des Zerfalles ist anfangs eine nahezu unmeßbar große, sie sinkt aber dann auffallend. Die Zers. wird durch salpetrige S. enorm katalytisch beschleunigt. 4. Aus dieser Beobachtung folgt, daß die Darst. eines Hydrazinbisnitrits, da ein solches in wss. Lsg. entsprechend der geringen Basizität des Hydrazins in normales Nitrit und freie salpetrige S. zerfällt, nicht durchführbar ist, sondern daß es im Moment der Entstehung zerfallen muß. 5. Der Zerfall des *Hydrazinbisnitrits*, dessen Dissoziationsprodd. sich durch Umsetzung von Bariumnitrit- und Hydrazinbisulfatlg. bilden, erfolgt in der Hauptsache ebenfalls quantitativ unter *Stickoxydul-* u. *Ammoniakbildung*; das Ammoniak bindet die freie salpetrige S. und bildet Ammoniumnitrit, das nun seinerseits je nach Zeit, Temp., Konzentration und event. katalytischer Beeinflussung bis zu einem gewissen Grade in N u.  $\text{H}_2\text{O}$  zerfällt. Infolgedessen ist das dem entwickelten  $\text{N}_2\text{O}$  beigemengte N-Volumen in keiner Weise definiert, hängt vielmehr vollkommen von den jeweiligen Versuchsbedingungen ab. 6. Auch bei der Anwendung überschüssigen Hydrazinbisulfats erfolgt die Nitritzers. hauptsächlich in der eben angegebenen Art; infolge der ständig wachsenden Konzentration des Ammoniumnitrits nimmt die Entw. von N zu. Als Nebenrk. macht sich in den stärker sauren Lsgg. deutlich die *B. von Stickstoffwasserstoff* bemerkbar, der zweifellos aus Nitritstickstoff entstanden ist.

7. Unter Berücksichtigung aller dieser Beobachtungen wurde die DEY-SENsche *gasanalytische Nitritbest.*, beruhend auf der Rk.:



als unzuverlässig gekennzeichnet.

8. Es wird aus Analogiegründen die Vermutung ausgesprochen, daß die Zers. des Hydrazinnitrits in ähnlicher Weise wie diejenige des Ammoniumnitrits auf der Einw. von freier salpetriger S. auf das nichtdissoziierte Molekül  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  beruht, demgemäß also zu den autokatalytischen Erscheinungen gehört, u. daß die synthetisch wichtige Nebenrk., die Stickstoffwasserstoffbildung, im Gegensatz hierzu eine Folge der Einw. von nichtdissoziierter salpetriger S. auf  $\text{N}_2\text{H}_5$ -Ion ist. Letzteres wäre eine ähnliche Rk., wie sie bei der B. des  $\text{ClO}_2$ -Ions aus nichtdissoziierter unterchloriger S. und Hypochlorition seit langem bekannt ist.

9. Auf verschiedenen Wegen wurde gezeigt, daß unter gleichen Bedingungen Hydrazinnitrit viel unbeständiger als Ammoniumnitrit ist, daß aber andererseits die Haltbarkeit von Hydrazinnitritlsgg., im Gegensatz zu reinen Ammoniumnitritlsgg., infolge beginnenden Zerfalles in  $\text{NH}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}$  praktisch eine bedeutend größere ist, da durch die von dem Ammoniak gebildeten Hydroxylionen die Hydrolyse des Nitrits zurückgedrängt, also die Konzentration der am Zerfall beteiligten salpetrigen S. minimal wird.

10. Es wurde ein quantitatives Verf. zur *Best. von Hydrazin neben salpetriger S.* angegeben; zunächst läßt sich das Hydrazin nach STOLLÉ (Journ. f. prakt. Ch. [2] 66. 332; C. 1902. II. 1340) mittels titrierter Jodlg. unter Zusatz von Bicarbonat bestimmen; man versetzt dann die hydrazinfreie Fl. mit einigen Krystallen KJ, be-



freit die Lsg. und den darüberstehenden Raum von O mittels  $\text{CO}_2$  und läßt, ohne den  $\text{CO}_2$ -Strom zu unterbrechen, ca. 10 ccm verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in die Lsg. fließen und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlg. (FRESENIUS-L. W. WINKLER, Chem.-Ztg. 23. 454; C. 99. II. 142). — 11. Gegen das DEY-SENSche Verf. des qualitativen *Nachweises von Salpetersäure neben salpetriger S.* wurde der Einwand erhoben, daß die Prüfung auf Salpetersäure in der angegebenen Vorschrift nicht exakt ist. Die Diphenylaminprobe darf erst ausgeführt werden, nachdem das überschüssige Hydrazin in der auf Salpetersäure zu prüfenden Lsg. zerstört ist, da der gebildete blaue Farbstoff sonst durch das stark reduzierende Hydrazin entfärbt wird, und die event. vorhandene Salpetersäure verborgen bleibt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 119—37. 2/10. [24/7.] Wissenschaftl. Chem. Lab. Berlin N.) BLOCH.

**Prafulla Chandra Rây, Rajendralal De und Nilratan Dhar, Äquivalente Leitfähigkeiten von Natriumhyponitrit, Calciumhyponitrit und untersalpitrige Säure.** Aus der bei 0° gefundenen äquivalenten Leitfähigkeit des Natriumhyponitrits, 68, die wegen der Hydrolyse auf ca. 64 zu korrigieren ist, ergibt sich durch Abzug der Beweglichkeit des  $\text{Na}'$  bei 0°, 26,6, die Beweglichkeit des Hyponitritions,  $\text{NO}'$ , zu ca. 38. Ähnlich erhält man aus der korrigierten Leitfähigkeit des Calciumhyponitrits, ca. 70, den angenäherten Wert 38,7. Hiernach wird es sehr wahrscheinlich, daß sich  $\text{NO}'$  langsamer als  $\text{NO}_3'$  oder  $\text{NO}_2'$  (Journ. Chem. Soc. London 103. 12; C. 1913. I. 1402) bewegt. Aus der Leitfähigkeit der *untersalpitrigen Säure*, dargestellt durch Verreiben von viel überschüssigem Silberhyponitrit mit k., verd. HCl, folgt, daß untersalpitrige S. schwächer als Essigsäure und stärker als Kohlensäure ist. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1562—64. September. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) FRANZ.

**P. Zeeman, Die rote Lithiumlinie und die spektroskopische Atomgewichtsbestimmung.** (Vgl. S. 20.) Die Linie ist nunmehr im Spektrum zweiter Ordnung eines großen ROWLANDSchen Gitters photographiert worden; die Differenz zwischen den Komponenten des Duplets wird genauer zu 0,144 Angströmeinheiten bestimmt. Sie ordnet sich nicht in die Beziehungen, die zwischen At.-Gew. und derartigen Differenzen bestehen sollen, ein. (Physikal. Ztschr. 14. 913—14. 1/10. [18/8.]) BYK.

**J. Stark, G. Wendt, H. Kirschbaum und R. Künzer, Ein- und mehrwertige Linien des Aluminiums, Argons und Quecksilbers.** Der erste Teil der Abhandlung betreffend die in den Kanalstrahlen auftretenden ein-, zwei- und dreiwertigen Linien, bzw. Atomionen des Al ist bereits referiert worden (S. 339). Die früheren Verss. werden auf die Kanalstrahlen des Argons und Quecksilbers ausgedehnt, mit dem Ergebnis, daß das Argon ein-, zwei- und dreiwertige, das Quecksilber ein-, zwei-, drei- und vierwertige Atomionen zu bilden vermag. Zwischen diesen verschiedenwertigen Strahlen besteht ein bewegliches Gleichgewicht. Die höherwertigen Linien werden vorzugsweise durch die raschesten Kathodenstrahlen angeregt. (Ann. der Physik [4] 42. 241—302. 23/9. [6/6.] Aachen. Physik. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

**Johannes Wolf, Zur Darstellung von Aluminiumnitrid aus den Elementen.** Bei genauer Befolgung der Angaben von FICHTER (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 324; C. 1907. II. 667) konnte der Vf. auch nach zweimaliger Behandlung der Al-Bronze mit Stickstoff bei der angegebenen Temp. von 750° nur eine geringe Nitridbildung wahrnehmen. Es wurden 2,47% Stickstoff aufgenommen. Die Reinheit des Aluminiums spielt bei diesem Verf. eine gewisse, wenn auch nicht ausschlaggebende Rolle. Ein größerer Sauerstoffgehalt des Stickstoffs ist schädlich. Es bildet sich mehr Nitrid, als sich aus der Gewichtszunahme berechnen läßt; außer auf die Fortführung von Al durch



den Stickstoffstrom ist dieser Umstand auf das Entweichen weißer Nebel zurückzuführen. Bei 820° erfolgt ein starkes Aufglühen der M.; die Temp. steigt dann innerhalb 2—3 Minuten auf 860°. Die Rk. setzt nicht immer bei gleicher Temp. ein; gewöhnlich verläuft die Hauptrk. aber bei 810—820°. Ein derartig einmal mit Stickstoff behandeltes Aluminium enthielt 31,74% N; nach weiterem vierstündigem Erhitzen im N-Strom bei 1100—1200° zeigte es einen N-Gehalt von 32,58% und hatte hellgraue, fast weißliche Farbe (vgl. dazu auch FICHTER, S. 21 u. 750). (Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 159—62. 2/10. [3/7.] Inst. f. Elektrochemie u. physikal. Chemie Techn. Hochschule Dresden.)

BLOCH.

**A. Kolb, Über Antipyrin- und Ammoniakverbindungen einiger Nitrats der seltenen Erden.** (Fortsetzung von Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 123; C. 1909. I. 133.) Es wurden gemeinschaftlich mit KOEFFEN, MÜLLER u. SENGEROB Verbb. dargestellt, welche ebenso wie beim Thornitrat durch Anlagerung von Antipyrin an das Nitrat entstehen, wenn man eine angesäuerte Lsg. des Nitrats in wenig W. mit Antipyrin versetzt und aus absol. oder 96% ig. A. krystallisiert. — *Zirkonnitrat-Antipyrin*,  $Zr(NO_3)_4 \cdot 6C_{11}H_{12}ON_2$ ; tafelförmige Krystalle (aus absol. A.); erweichen bei 198—199°, schm. bei 217—218° und verpuffen bei weiterem Erhitzen. — *Thornitrat-Antipyrin*,  $2Th(NO_3)_4 \cdot 5C_{11}H_{12}ON_2$ ; aus Antipyrin, gel. in  $\frac{2}{1}$ -n.  $HNO_3$ , mit Thornitrat; diese Darstellungsweise ist bequemer als die früher angegebene; krystallisiert aus W. schwer; scheint leicht übersättigte Lsgg. zu bilden; F. 168—169°; kaum l. in A. — *Lanthannitrat-Antipyrin*,  $La(NO_3)_3 \cdot 3C_{11}H_{12}ON_2$ ; Drusen; F. 161 bis 162°; die Krystalle haben infolge eines geringen Eisengehaltes einen Stich ins Gelbliche. — *Ceronitrat-Antipyrin*,  $Ce(NO_3)_3 \cdot 3C_{11}H_{12}ON_2$ ; blättrige Gebilde; F. 165°. — *Samariumnitrat-Antipyrin*,  $Sm(NO_3)_3 \cdot 3C_{11}H_{12}ON_2$ ; schwach gelbliche Prismen; F. 177—178°; verpufft danach. — *Erbiumnitrat-Antipyrin*,  $Er(NO_3)_3 \cdot 4C_{11}H_{12}ON_2$ ; aus 1 Mol. Erbiumnitrat und 6 Mol. Antipyrin; rosafarbene, tafelförmige Krystalle (aus absol. A.); F. 175—176°; l. in W. — *Yttriumnitrat-Antipyrin*; rhombische Tafeln; F. 176—177°. — *Thornitrat-Ammoniak*. Thornitrat, welches durch längeres Erhitzen mit rauch.  $HNO_3$  auf 105—110° entwässert wurde, entsprach der Zus.  $Th(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ ; beim Überleiten von trockenem  $NH_3$  stieg die Temp. auf 50—60°; nach wiederholtem Überleiten und Vertreiben des überschüssigen  $NH_3$  durch Erhitzen auf 40—50° ergab sich ein Prod. von der Zus.  $Th(NO_3)_4 \cdot 2H_2O \cdot 3NH_3$ . Ein Thornitrat mit 3,26%  $H_2O$  lieferte die Verb.  $2Th(NO_3)_4 \cdot 3H_2O \cdot 7NH_3$ . Schließlich konnte ein wasserfreies Thornitrat erhalten werden, welches sehr hygroskopisch ist, beim Erhitzen zu einem weißen Pulver zerfällt und sich in W. unter schwachem Zischen löst. Mit  $NH_3$  reagiert es heftig u. liefert ein Sublimat von Ammoniumnitrat und einen Rückstand von Thorerde. Die beiden Ammoniakderivate sind krystallinische, an der Luft beständige, kaum hygroskopische Pulver, welche in mäßig konz. S. l. sind; mit W. zerfallen sie in basische Salze u. Ammoniumnitrat. — *Zirkonnitrat-Ammoniak*,  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \cdot 2NH_3$ ; krystallinisches, kaum hygroskopisches Pulver; wird durch W. in das Oxyhydrat übergeführt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 143—48. 2/10. [14/7.] Lab. f. allgem. Chemie. Techn. Hochschule Darmstadt.)

BLOCH.

**B. J. Meyer und M. Weinheber, Das Atomgewicht des Yttriums. II. Mitteilung über Yttrium.** Bei Berechnung der At.-Geww. aus den von MEYER und WUORINEN (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 7; C. 1913. I. 1573) gefundenen Werten war versehentlich für S der abgerundete Wert 32,0 eingesetzt worden; bei Zugrundelegung des genaueren Wertes 32,07 ergibt sich für Yttrium das At.-Gew. 88,71, bezw. 88,73. — Da die „synthetische Sulfatmethode“ bei den seltenen Erden anscheinend fast niemals ein rein neutrales Sulfat liefert, haben die Vf. den um-



gekehrten Weg  $R_2(SO_4)_3 \rightarrow R_2O_3$  eingeschlagen, wobei die Möglichkeit gegeben war, von dem neutralen, wasserhaltigen Sulfat auszugehen und so einen Säureüberschuß und damit jede Korrektur von vornherein zu vermeiden. Eine Lsg. von Yttriumoxyd in wenig  $HNO_3$  wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge  $H_2SO_4$  versetzt und zur Krystallisation verdampft, wobei sich das *Octohydrat*,  $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ , fast vollständig in wasserhellen, monoklinen Krystallen ausschied. Nach Entwässerung bei ca. 300–400° und mehrmaliger Wiederholung der Krystallisation wurde das bei ca. 400° bis zur Gewichtskonstanz entwässerte, stark hygroskopische Salz auf dem Gebläse zum Oxyd verglüht. Die nach der synthetischen Methode erhaltenen Werte geben als Mittel das At.-Gew. 88,75, die nach der analytischen Methode erhaltenen die Zahl 88,74. Als vorläufig wahrscheinlichster Wert für das *At.-Gew. des Yttriums* wird 88,7 empfohlen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2672–75. 27/9. [30/7.] Berlin N. Wissenschaftl.-Chem. Lab.) HÖHN.

**A. B. Wood**, *Die Reichweite der Rückstoßatome aus Thorium C und Aktinium C*. Die Best. der Reichweiten der Rückstoßatome aus Thorium C und Aktinium C in Luft und Wasserstoff erfolgte nach zwei Methoden: 1. durch Sammeln der Rückstoßatome bei verschiedenen Drucken und Messen der Aktivität, 2. durch Messung der von den Rückstoßatomen bei verschiedenen Drucken erzeugten Ionisation. Folgende Resultate wurden erhalten:

Vaterprodukt	Rückstoßprodukt	Rückstoßreichweite in			
		Luft		Wasserstoff	
		1. Methode	2. Methode	1. Methode	2. Methode
Aktinium C	Aktinium D	0,12 mm	0,126 mm	0,52 mm	0,55 mm
Thorium C <sub>1</sub>	Thorium D	0,12 mm	—	0,55 mm	—
Thorium C <sub>2</sub>	?	—	0,175 mm	—	0,74 mm

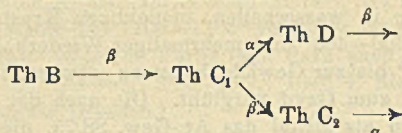
Für die Reichweite des Rückstoßatoms aus Aktinium C wurde also nach beiden Methoden derselbe Wert gefunden, während beim Thorium C die Ionisationsmethode größere Werte ergab als die Aktivitätsmethode. Diese Unterschiede lassen sich befriedigend durch die Annahme erklären, daß bei der Umwandlung des Th C zwei verschiedene Gruppen von Rückstoßatomen auftreten: die Atome mit der kürzeren Reichweite sind Atome des strahlenemittierenden Radioelements *Thorium D*, während die weiter reichenden Rückstoßprod. keine Strahlen aussenden. (Philos. Magazine [6] 26. 586–97. Okt. [Juli.] Manchester. Univ. Phys. Lab.) BUGGE.

**Alexander Fleck**, *Der Zerfall von Uran X*. (Vgl. S. 417.) FAJANS u. GÖHRING haben gefunden (vgl. Die Naturwissenschaften 1. 339), daß dem Ionium ein kurzlebige Prod., „Uran X<sub>2</sub>“, vorangeht. Vf. berichtet über Vers., deren Resultate die Existenz dieses neuen radioaktiven Elements bestätigen. Die Periode des Uran X<sub>2</sub> wurde zu 1,6 Min., die Halbwertzeit zu 1,1 Min. gefunden. Die harten  $\beta$ -Strahlen des Uran X kommen aus dem Uran X<sub>2</sub>, während die weichen  $\beta$ -Strahlen aus dem Uran X<sub>1</sub> herrühren. Uran X<sub>2</sub> kann daher nicht das Mutterelement des Aktiniums sein. Uran X<sub>2</sub> ähnelt chemisch dem Wismut, insofern als es in sauren Lsgg. l. ist und bei Zusatz von W. ausgefällt wird. Es unterscheidet sich aber unter anderem vom Bi durch eine geringere Flüchtigkeit. (Philos. Magazine [6] 26. 528–36. Sept. [Juli.] Glasgow. Univ. Phys. Chem. Department.) BUGGE.

**P. Beer und K. Fajans**, *Über die Verzweigungsstelle der Thoriumreihe*. (Vgl. FAJANS, Physikal. Ztschr. 13. 699; C. 1912. II. 1190.) Es wird gezeigt, daß die



Beobachtungen, die zu beweisen scheinen, daß es zwei trennbare Umwandlungsprodd. des Th B gibt, sich auf sekundäre Faktoren zurückführen lassen, und daß alle bekannten Tatsachen mit dem folgenden von MARSDEN und DARWIN (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 87. 17; C. 1912. II. 1097) vorgeschlagenen Umwandlungsschema der Th-Reihe vereinbar sind:



(Physikal. Ztschr. 14. 947—51. 1/10. [18/8.] Karlsruhe i. B. Physikal.-Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

**K. Fajans**, *Das Verzweungsverhältnis und das Atomgewicht der C<sub>1</sub>-Glieder der drei radioaktiven Umwandlungsreihen.* (Vgl. vorsteh. Ref. und S. 560.) Die Regel über den Einfluß des At.-Gew. auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlenumwandlung wird auf Verzweigungsstellen, an denen sowohl  $\alpha$ - wie  $\beta$ -Strahlen abgegeben werden, angewandt. Dann muß das Verzweungsverhältnis (Verhältnis der Atomzahl mit  $\alpha$ -Strahlenumwandlung zu derjenigen mit  $\beta$ -Strahlenumwandlung) mit wachsendem At.-Gew. steigen. Dies zeigt sich in der Tat beim Übergang von der Th- zur Ra-Reihe u. qualitativ auch bei der Aktiniumreihe. (Physikal. Ztschr. 14. 951—53. 1/10. [August.] Titisee.) BYK.

**E. Ebler u. W. Bender**, *Über die Verwendung des Calciumhydrids zur „autogenen Reduktion“ der „Rohsulfate“ bei der Darstellung des Radiums und Mesothoriums.* Das Verf. der autogenen Reduktion von Sulfaten im Gemisch mit Calciumhydrid (vgl. S. 225 und EBLER und HERRDEGEN, S. 659) wird nun zur Aufschließung sulfathaltiger Prodd. bei der Fabrikation des Radiums (und des Mesothoriums) verwendet. Solche Rohsulfate enthalten neben Barium- u. Radiumsulfat stets Blei-, Eisen-, Calciumsulfat u. Kieselsäure, daneben wechselnde Mengen anderer Verunreinigungen und stellen etwa hundertmal Ra-reichere Prodd. dar als die Ausgangsmaterialien. — Das Grundprinzip des Verf. ist das folgende: Alle Sulfate werden zu Sulfiden reduziert und so wird in einer einzigen Operation ein in bezug auf Radium und die übrigen Erdalkalien in HCl l. Prod. erhalten.

Die Vorteile gegenüber den älteren Verf. sind, daß sich erstens keine ungünstigen Gleichgewichte einstellen wie bei der Umsetzung von Sulfaten mit Alkalicarbonatssgg., und daß zweitens vermöge der Schwerlöslichkeit des Bleisulfids in  $\frac{1}{2}$ -n. HCl sich die weitaus größte Menge des in den Sulfaten enthaltenen Bleies in derselben Operation vom Radium trennen läßt. Auch ist die Masse während der Periode der größten Hitze durch den entweichenden Wasserstoff vor Rückoxydation zu Sulfaten geschützt; denn Calciumhydrid reagiert mit Sulfaten im Sinne der Gleichung:  $\text{MeSO}_4 + 4\text{CaH}_2 = \text{MeS} + 4\text{CaO} + 4\text{H}_2$ . Der entweichende Wasserstoff lockert die Reaktionsmasse auf und läßt das Ende der Rk. erkennen, indem er zu brennen aufhört.

Zur Ausführung der Reduktion werden die absolut trocknen u. feinstgepulverten Sulfate mit ebenso fein gepulvertem Calciumhydrid im Sinne der obigen Gleichung innig gemischt, in einen Tiegel gepreßt u. in der in der Aluminothermie üblichen Weise mit einem Entzündungsgemisch u. mit Hilfe eines Magnesiumbandes entzündet. Zum Aufschlusse werden nur die zur Reduktion der tatsächlich vorhandenen Sulfate berechneten Mengen Calciumhydrid verwendet und bei Anwesenheit größerer Mengen von Kieselsäure ein kleiner Überschuß darüber, da dann infolge der ent-



stehenden Wärme etwas Kieselsäure mit reduziert wird. Nach dem Erkalten wird die feinst gepulverte M. baldmöglichst portionsweise in h., verd. HCl (schwefelsäurefrei!) unter Umrühren eingetragen u. der entweichende  $H_2S$  baldmöglichst durch Kochen entfernt. Bei Verwendung bleihaltiger Sulfate wird zum Schlusse so weit verd., daß die Salzsäure etwa  $\frac{1}{10}$ -n. wird u. mit solcher HCl den Rückstand erschöpfend ausgezogen. Es bleiben alsdann Bleisulfid u. Kieselsäure unl. zurück, während Barium-, Radium-, Calcium- und Eisenchlorid in Lsg. gehen. Waren die Sulfate ursprünglich frei von Blei, so nimmt man die erschöpfende Extraktion mit sd., etwa  $\frac{1}{10}$ -n. HCl vor. Die salzsauren Lsgg. werden mit HCl-Gas behandelt, bis etwa  $\frac{3}{4}$  des vorhandenen Ba sich abgeschieden hat. Es ist dann das gesamte Ra als Chlorid ausgeschieden und man erhält so, gleichzeitig verbunden mit einer Anreicherung des Ra, vollständig reine Radiumbariumchloridpräparate.

Die quantitativen Bestst. des Ra geschahen durch Best. der im Gleichgewichte vorhandenen Emanationsmenge, durch Messung, deren Gesamtstrahlung einschließlich der Strahlung der mit der Emanation im Gleichgewichte befindlichen „aktiven Beschläge“ und Vergleichung mit der Strahlung einer Gleichgewichtsemanationsmenge, welche unter denselben Bedingungen einer geeichten Standardradiumlsg. entnommen wurde. Von den fehlenden 14% Radium haben sich etwa  $\frac{9}{10}$  in dem Auslaugerrückstand von der HCl-Extraktion und weniger als  $\frac{1}{10}$  im Filtrate von der Fällung mit HCl-Gas befunden. — Die Rk. zwischen Gemischen von Bariumsulfat und Bleisulfat und Calciumhydrid wird in dem Maße heftiger, als der Bleisulfatgehalt der Gemische steigt. Aus den guten Ausbeuten an aufgeschlossenem Ra läßt sich der Schluß ziehen, daß die Reduktion der Sulfate durch das Calciumhydrid eine außerordentlich vollständige sein muß.

Die Kosten des Verf. liegen ausschließlich in der Beschaffung des Calciumhydrids. (Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 149—58. 2/10. [9/8.] Chem. Lab. Univ. Heidelberg.)

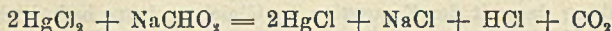
BLOCH.

**Manindra Nath Banerjee**, *Die Einwirkung der Sulfide der Allylgruppe auf Bleiamalgam und Quecksilber.* (Die völlige Reinigung von Quecksilber.) Statt eines Sulfids der Allylgruppe wurde der Saft von Knoblauch (*Allium sativum*) verwendet. Dieser wurde mit Bleiamalgam wenigstens 4—5 Stdn. intensiv verrieben. Die Fl. wurde grau, schied an den Wänden der Reibschale eine graublaue dicke M. ab und ließ Quecksilber in gereinigtem Zustande zurück. Wurde dieses wiederholt der Einw. des Knoblauchsafte unterworfen, so war es völlig rein und durchaus frei von Blei. Der Knoblauchsaffte wirkte dann nicht mehr darauf ein. Die an den Wänden der Reibschale sich bildende graublaue M. hinterließ nach Entfernung des schwarzfärbenden Quecksilbersulfids (durch Reiben an Wänden von Silbergefäßen und Lösen des frei gewordenen Schwefels mit  $CS_2$ ) Bleisulfid. In der filtrierten Fl. ließ sich Allylalkohol nachweisen. Auf dieselbe Weise läßt sich die grauschwarze Haut, welche sich auf unreinem Quecksilber bildet, entfernen und dieses völlig rein und frei von fremden Verunreinigungen erhalten. — Auf fein verteiltes Blei wirkt der Knoblauchsaffte außerordentlich langsam im Vergleich zu seiner Wrkg. auf Bleiamalgam. — Die Hauptbestandteile des Knoblauchs sind ein gelbbraunes Öl von abstoßendem Geruch, höchst scharfem Geschmack, weiter ein farbloses Öl (beide Öle machen zusammen etwa 45% aus), ferner Stärke und Schleimstoffe (über 50%), der Rest ist Eiweiß, Zucker usw. — Die Wrkg. des Knoblauchsaffte erklärt der Vf. so, daß der Schwefel der darin enthaltenen höheren Allylsulfide, z. B. Diallyldisulfid,  $(C_3H_5)_2S_2$ , sich mit dem Blei zu Bleisulfid verbindet, wobei Allylsulfid,  $(C_3H_5)_2S$ , entsteht, oder mit dem Hg der  $Hg_2O$ -Haut zu  $HgS$ , wobei Allyläther entsteht. Allylsulfid erleidet teilweise Hydrolyse zu Allylalkohol



und  $H_2S$ , welch letzterer von neuem  $HgS$  aus  $Hg_2O$  bildet. (Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 113—18. 2/10. [5/7.] Bengal Technical Inst. Calcutta.) BLOCH.

Alexander Findlay und Morton James Pryce Davies, *Die Reduktion des Mercurichlorids durch Natriumformiat*. (Vgl. LINHART, S. 488.) Die Geschwindigkeit der Rk. zwischen *Mercurichlorid* und *Natriumformiat* bei  $40^\circ$  wurde gemessen, indem einem Gemisch wss. Lsgg. der beiden Stoffe zeitweilig mittels einer Filtrierpipette Proben entnommen wurden, deren Hg-Gehalt durch Zusatz von KJ und Zurücktitrieren des überschüssigen KJ mit  $HgCl_2$  bestimmt wurde. Die erhaltenen Werte ergeben eine Konstante zweiter Ordnung, die jedoch langsam abnimmt; diese Störung wird durch die B. von Wasserstoffionen verursacht und kann durch Zusatz von Natriumacetat ausgeschaltet werden. Für  $HgCl_2$  oder  $NaCHO_2$  allein ist die Rk. monomolekular. Wenn somit diese Rk. von der zweiten Ordnung ist,  $k = \text{ca. } 1,02$ , so muß sie, da sie doch wohl der Gleichung:



folgt, in Stufen verlaufen. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1550—54. September. Aberystwyth. Univ. College of Wales. The EDWARD DAVIES Labb.) FRANZ.

Friedrich Meyer und Hans Kerstein, *Über die Reduktion der Zinnchloride durch Wasserstoff und eine neue Reduktionsmethode*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2548; C. 1912. II. 1422.) Mit Rücksicht auf die große Wärmetönung des *Zinntetrachlorids* führten Vf. die ersten Reduktionsverss. bei  $1000^\circ$  aus. (Apparatur im Original abgebildet.) Es wurde mit  $SnCl_4$ -Dämpfen beladener  $H_2$  durch ein 60 cm langes, erhitztes Quarzrohr geleitet. Hierbei erfolgte quantitative Reduktion zu Dichlorid. Wurde die Zufuhr von  $SnCl_4$  unterbrochen, so wurde das im Rohr befindliche  $SnCl_2$  zum Teil zu Zinn reduziert. Als *Zinndichlorid* im  $H_2$ -Strome langsam durch den App. destilliert wurde, bildete sich nur wenig Sn; die Hauptmenge des  $SnCl_2$  entwich unverändert. Um diese Verhältnisse genauer studieren zu können, arbeiteten Vf. mit einem 30 cm langen Verbrennungsrohr, das mittels einer Bewicklung von Widerstandsdraht erhitzt werden konnte. Dieser durchsichtige Röhrenofen erleichtert die Beobachtung des Beginnens und Fortschreitens einer Rk. Es zeigte sich hier, daß die Reduktion von  $SnCl_4$  durch  $H_2$  zu  $SnCl_2$  schon langsam bei  $200^\circ$  beginnt. Auch die Reduktion von  $SnCl_2$  läßt sich bereits bei verhältnismäßig tiefer Temp. erreichen; bei  $350^\circ$  zeigen sich Spuren von Zinn. Oberhalb dieser Temp. nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit rasch zu. Doch steigt auch die Dampfspannung des Dichlorids sehr schnell, so daß der größte Teil das Rohr unverändert verläßt.

Bei den Verss. über die *Einw. von HCl und von  $SnCl_4$  auf Sn* befand sich reinstes Sn im Schiffchen, während man HCl oder  $SnCl_4$ -Dampf darüberleitete, den letzteren bei den tiefen Temp. mit  $H_2$  gemischt. Über  $H_2SO_4$  getrocknete HCl greift Sn schon bei Zimmertemp. an. Das Sn überzieht sich mit einer weißen Haut von Dichlorid, die es, wenn auch nicht vollständig, vor dem weiteren Angriff schützt. Oberhalb des F. des Dichlorids beginnt die Rk. unter  $H_2$ -Entw. lebhaft zu werden. Auch  $SnCl_4$  greift Sn schon bei tiefer Temp. unter B. von  $SnCl_2$  an, und auch diese Rk. wird lebhaft, wenn die Temp. den F. des  $SnCl_2$  übersteigt. Die Reduktion des  $SnCl_4$  führt also nach den üblichen Methoden nur bis zum  $SnCl_2$ , weil die entstehende HCl wie auch  $SnCl_4$  selbst mit Sn unter B. von  $SnCl_2$  reagieren. — Vf. beschreiben nun an Hand einer Skizze eine einfache Apparatur, welche gestattet, stark umkehrbare Rkk. hochsiedender Substanzen zu quantitativ verlaufenden zu machen. Mit Hilfe des App. gelangt man direkt und kontinuierlich vom  $SnCl_4$  zum Sn. Die Wirksamkeit des App. beruht auf der Au-



wendung des Rückflußkühlers und des Gegenstromprinzips. Beim Arbeiten bei 1000° wurden in ca. 7 Stdn. 35 g Sn aus Dichlorid gewonnen. Tetrachlorid liefert bei 600° 2,5—3 g Sn pro Stde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2882—87. 27/9. [15/8.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

O. M. Corbino, *Thermocalorimetrische Untersuchungen an Platin bei hohen Temperaturen.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 181; C. 1912. I. 1175.) Das frühere Verf. wird etwas abgeändert. Da die Methode gestattet, das Verhältnis der spezifischen Wärme zum Temperaturkoeffizienten des Widerstandes zu ermitteln, und da letzterer für Pt bekannt ist, so bekommt man die spezifischen Wärmen von Pt zunächst bei konstantem Druck u. nach NERNST u. LINDEMANN auch bei konstantem Volumen. Sie steigen deutlich mit wachsender Temp. an. Setzt man die Atomwärme bei 500° gleich 6,47, so wird sie bei 1500° schon 7,37, also weit höher, als das DULONG-PETITSche Gesetz u. zunächst auch die Quantentheorie erwarten läßt. (Physikal. Ztschr. 14. 915—22. 1/10. [30/7.] Rom. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Ludwig Ramberg, *Einige Notizen über Platoammoniakverbindungen.* Bei der Darst. von *cis-Dichlorodiamminplatin* aus Kaliumplatinchlorid und  $\text{NH}_3$  muß man nach KLASON (Journ. f. prakt. Ch. [2] 67. 23; C. 1903. I. 620) von  $\text{NH}_3$  8% mehr als die berechnete Menge verwenden, hauptsächlich weil das  $\text{NH}_3$  nicht nur als Komplexbildner, sondern auch als Base wirkt, so daß in dem entstandenen Nd. ca. 20% des Cl durch OH substituiert sind. Durch reichlichen Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  läßt sich diese Nebenreaktion einschränken. Man verwendet auf 1 Mol.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  2,04 Mol.  $\text{NH}_3$  und 5 Mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und läßt das wss. Gemisch 3 Tage bei Zimmertemp. stehen. Der entstandene grüngelbe Nd. enthält ca. 85% PEYRONES Chlorid,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ , ca. 11% MAGNUS' Salz,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_4$ , und ca. 4%  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$ ; die Ausbeute an *cis-Dichlorodiamminplatin* beträgt ca. 77% der Theorie. — Der in Kaliumplatinchlorürlsg. mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entstehende Nd. ist bis auf einen geringen, schwarzen Rest zll. in sd. wss.  $\text{NH}_3$ ; die farblose Lsg. liefert beim Einengen weißes *Tetramminplatochlorid*,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Ausbeute 87,5% der Theorie.

Zur Verwandlung in *trans-Dichlorodiamminplatin* erhitzt man krystallwasserhaltiges Tetramminplatochlorid zunächst zwecks Austreibung des Krystallwassers auf ca. 110°, dann 3—4 Stdn. auf 250—260°, bis kein  $\text{NH}_3$  mehr entweicht; Ausbeute 98% der Theorie. — *Platinjodür*,  $\text{PtJ}_2$  (aus Kaliumplatinchlorür in sd. W. mit 2 Mol. KJ; tief braunviolettes, getrocknet fast schwarzes Pulver, Ausbeute 98—99% der Theorie), gibt mit wss.  $\text{NH}_3$  unter Gelbfärbung Tetramminplatojodid in quantitativer Ausbeute; beim Einblasen von Wasserdampf in die Lsg. spaltet dieses wieder  $\text{NH}_3$  ab unter Abscheidung von *trans-Dijododiamminplatin* (*Platoamminjodid*),  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{J}_2$ ; orangegelbes Krystallpulver, Gesamtausbeute 90—95% der Theorie. — Die nach CLEVE (Kongl. Svenska Vet.-Akads. Handl. 10. Nr. 9) aus den entsprechenden Chloriden dargestellten isomeren *Dinitritodiamminplatine* sind immer etwas chlorhaltig und bedeutend leichter l. als die reinen Verbb.; zur Reinigung krystallisiert man sie wiederholt aus sd. W. unter Zusatz von etwas  $\text{NaNO}_2$ , um. Die ganz reine *cis*-Form ist fast farblos, im Krystallkuchen blaßgelb, chlorhaltig aber deutlich gelb; die *trans*-Form ist auch chlorhaltig ganz farblos. Die Löslichkeit in W. von 25° beträgt bei der reinen *cis*-Form 0,88 g, bei der reinen *trans*-Form 0,63 g pro l. (Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 33—38. 21/8. [30/6.] Lund. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

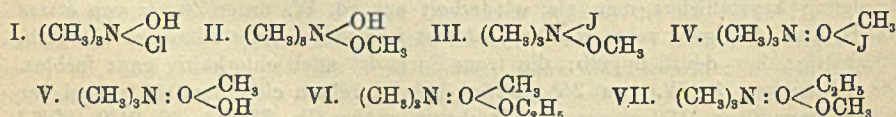


## Organische Chemie.

W. Herz und W. Rathmann, *Die Addition von Brom an chlorierte Äthylenkohlenwasserstoffe*. Bei Verss. über den Mechanismus der Bromaddition an Di-, Tri- und Tetrachloräthylen wurde die Best. der Reaktionsgeschwindigkeit dadurch erschwert, daß ganz geringe Verunreinigungen die Additions geschwindigkeit des Br sehr erhöhen können, und daß das Licht auf den Verlauf der Rk. von wesentlichem Einfluß zu sein scheint. — Bei Dichloräthylen ist die Additions geschwindigkeit des Br an die cis-Form doppelt so groß als an die trans-Form. — Bei Trichloräthylen ist der Reaktionsverlauf stets unregelmäßig. Durch gelindes Erwärmen mit der äquivalenten Menge Br erhält man Dibromtrichloräthan,  $\text{CHClBr} \cdot \text{CCl}_2\text{Br}$ ; ganz schwach gelbliche Fl. von sehr stechendem, zu Tränen reizendem Geruch,  $K_p$ -85 126°. — Die bei Tetrachloräthylen gefundenen Konstanten sind um etwa eine Zehnerpotenz kleiner als bei Dichloräthylen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2588—90. 27/9. [11/8.] Pharmazeut. Inst. d. Univ.) HÖHN.

Alfred Schulze, *Genauere Dampfdichtebestimmungen von einigen flüssigen Kohlenstoffverbindungen*. Benutzt wurde die Methode von DUMAS, wobei die hohe Genauigkeit von 0,3% besonders durch genaue Best. der DD. erhalten wurde. Es wurden bestimmt die DD. von: Äthyläther, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylalkohol, Methylalkohol, Äthylacetat, Hexan, Äthylenchlorid, Nitrobenzol. Bei  $\text{CS}_2$  z. B. wurde statt des theoretischen Mol.-Gew. 76,14 ein solches von 77,84 beobachtet, was nach der erreichten Genauigkeit eine reelle Differenz ist, die auf Assoziation im Dampfe schließen läßt. Stark assoziiert ist auch Nitrobenzol (Mol.-Gew. theoretisch 123,05, gef. 123,70). Schwach komplex ist Chlf. Die DD. der Alkohole ist trotz ihrer starken Assoziation im fl. Zustand normal. Die übrigen Substanzen zeigen durchweg n. DD. (Physikal. Ztschr. 14. 922—26. 1/10. [16/8.] Charlottenburg. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) БУК.

Emil Fromm, *Über die Ungleichartigkeit der fünf Valenzen des Stickstoffs*. Zu der kürzlich von MEISENHEIMER (LIEBIGS Ann. 397. 273; C. 1913. I. 2100) veröffentlichten Arbeit äußert Vf. abweichende Ansichten über die Formulierung der betr. Verb. Das Additionsprod. von Salzsäure an Trimethylaminoxid hat offenbar die Formel I. und liefert zweifellos mit Natriummethylat die Verb. II., ein Alkoholat der sehr schwachen Base  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH})_2$ , die als solches mit W. sofort in Trimethylaminoxidhydrat u. Methylalkohol zerfallen muß. Wenn die vierte und fünfte Valenz des Stickstoffs grundsätzlich verschieden wären, so könnten bei der Addition von Salzsäure an die doppelte Bindung des Trimethylaminoxids zwei verschiedene Additionsprodd. u. aus diesen zwei verschiedene Alkoholate entstehen, die aber beide leicht hydrolytisch spaltbar sein müßten. MEISENHEIMER nimmt nun für das Methyljodidadditionsprod. des Trimethylaminoxids die Formel III. und für das daraus mit Silberoxyd entstehende Prod. die Formel II. eines Trimethyl-



methoxyammoniumhydroxyds an. Wäre dies richtig, so müßte die Verb. hydrolytisch in Trimethylaminoxid u. Methylalkohol zerfallen, was nicht der Fall ist. Vf. nimmt daher für das Methyljodidadditionsprod. die Formel IV. und für das mit Silberoxyd daraus entstehende Prod. die Formel V. an, die mit den Eigenschaften

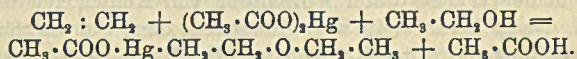


des Körpers durchaus im Einklang steht. Die von MEISENHEIMER als Hauptargument benutzten isomeren, aber verschiedenen Prodd., die aus dem Jodmethylat, bezw. Jodäthylat des Trimethylaminoxys durch Austausch des Jods gegen Äthoxyl, bezw. Methoxyl entstehen, könnten sehr wohl die Formeln VI., bezw. VII. besitzen. Demnach kann die von MEISENHEIMER beschriebene Isomerie jedenfalls auch als eine Metamerie der Stoffe  $(\text{CH}_3)_3\text{N}:\text{O}(\text{OH})\text{CH}_3$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH})\text{OCH}_3$  aufgefaßt werden, und es ist vorläufig noch nicht nötig, eine Verschiedenheit der vierten und fünften Valenz des Stickstoffatoms anzunehmen. (LIEBIGS Ann. 399. 366—70. 2/9. [24/6.] Freiburg i. B. Chem. Lab. d. Univ. Naturwiss.-math. Abt.) POSNER.

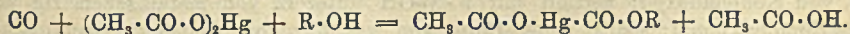
**Jakob Meisenheimer**, *Über die Ungleichartigkeit der fünf Valenzen des Stickstoffs. (Erwiderung an E. Fromm.)* Vf. wendet sich gegen die vorstehend referierten Ausführungen. Wenn die fünf Valenzen des Stickstoffs so verschieden sind, wie es nach dem gesamten Verhalten der Ammoniumsalze allein in Betracht kommt, so sind vier Valenzen negativ und eine positiv geladen. Bei der Anlagerung von Chlorwasserstoff an die Doppelbindung eines Aminoxyds kann das elektronegative Chlor nur an die positive („fünfte“) Valenz des Stickstoffs herantreten, niemals an eine negative. Die B. isomeren Salze erscheint also ausgeschlossen. Außerdem können die beiden bei Ungleichheit der fünf Stickstoffvalenzen theoretisch ableitbaren Alkoxyilverbb.  $\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)(\text{OH})$  und  $\text{H}(\text{CH}_3)_3(\text{OH})(\text{OCH}_3)$  unmöglich beide hydrolytisch spaltbar sein, sondern nur diejenige, welche die Methoxylgruppe an die positive „fünfte“ Valenz gebunden enthält. Auch die Herleitung der Hydroxylaminsalze vom Ammoniumtypus ist mit der Gleichartigkeit der fünf Stickstoffvalenzen kaum in Einklang zu bringen. Auch die übrigen Einwände FROMMS widerlegt Vf. und hält an seiner Anschauungsweise fest. (LIEBIGS Ann. 399. 371—76. 2/9. [17/7.] Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtsch. Hochschule.) POSNER.

**Emil Fromm**, *Nachwort.* Im Anschluß an die vorstehend referierte Erwiderung betont Vf., daß er mit MEISENHEIMER darin übereinstimmt, daß in den Ammoniumverbb. die fünfte (positive) Wertigkeit von den vier anderen (negativen) verschieden ist. Da die Stickstoffwertigkeiten aber nicht von Anfang an verschieden sind, sondern es erst durch die Substitution werden, so dürfen die Ergebnisse der Beobachtungen an Ammoniumverbb. nicht ohne weiteres auf die Aminoxyde übertragen werden. Abweichend von MEISENHEIMER nimmt Vf. an, daß in den Aminoxyden die letzten zwei (positiven) von den ersten drei (negativen) Wertigkeiten verschieden sind. (LIEBIGS Ann. 399. 377. 2/9. [19/7.]) POSNER.

**Walter Schoeller, Walter Schrauth und Walter Essers**, *Komplexe Quecksilberverbindungen aus Äthylen und Kohlenoxyd.* Durch Schütteln äthylalkoh. Quecksilberacetatlsgg. in einer Äthylenatmosphäre wurde unter lebhafter Absorption von 1 Mol. des Gases  $\beta$ -Monoacetatquecksilberäthyläther erhalten, entsprechend der Gleichung:

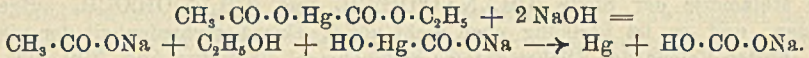


Die Rk. entspricht der B. der  $\alpha$ -mercurierten  $\beta$ -Phenylhydracrylsäureester (vgl. SCHRAUTH, SCHOELLER, STRUENSEE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 695; 44. 1048; C. 1910. I. 1251; 1911. II. 203). Ebenso absorbiert, wenn auch langsamer, alkoh. Quecksilberacetatlsgg. beim Schütteln 1 Mol. Kohlenoxyd unter B. von Acetatquecksilberameisensäureester nach folgender Gleichung:





Beide Umsetzungen verlaufen rascher in methylalkoh. Lsg. Die Acetatgruppe ist leicht gegen Halogen oder Schwefel umzusetzen; mit verd. Mineralsäuren wird unter Zers. des Esters 1 Mol. Kohlenoxyd abgespalten. Das zu erwartende oxyquecksilberameisensaure Natrium zerfällt rasch in metallisches *Quecksilber* und *Natriumbicarbonat* nach der Gleichung:



Durch Einw. von *Jod* auf Chlorquecksilberameisensäureester wurde der entsprechende *Halogenameisensäureester* erhalten, der sich in *Urethan* überführen ließ; durch Reduktion des Acetatquecksilberameisensäureesters mit aktiviertem Aluminium wurde *Ameisensäureester* erhalten.

Experimenteller Teil. *Acetatquecksilberäthylmethyläther*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{Hg} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ , erhalten durch Schütteln einer Aufschwemmung von Quecksilberacetat in Methylalkohol mit Äthylen und Befreien des Reaktionsprod. von Methylalkohol und Essigsäure durch Dest. unter vermindertem Druck in einer Ausbeute von 82%, feine, spießartige Nadeln vom F. 42° aus PAe.; ll. in W. und organ. Solvenzien, erzeugt auf der Haut weit ausgedehnte u. langsam verheilende Blasen, die sich wie Brandblasen verhalten; gibt in wss. Lsg. auf Zusatz von verd. HCl zunächst Fällung des Chlorids, das sich in überschüss. HCl, bezw. bei gelindem Erwärmen unter Entw. von *Äthylen* zers.; beständiger gegen Sauerstoffsäuren, Natronlauge und Soda; gibt mit Ammoniumsulfid ein weißes, amorphes Sulfid, das sich besonders beim Erwärmen unter B. von Quecksilbersulfid zers.; gibt mit Zinnchlorür in alkal. Lsg. in der Kälte momentan Abscheidung metallischen Quecksilbers, oft unter Auftreten einer schwachen, schnell vorübergehenden Violettfärbung; entfärbt wss. Permanganatlsg. in äth. Jodlsg. — *Bromquecksilberäthylmethyläther*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OHgBr}$ , erhalten durch Einw. von 1 Mol. Bromkali in wss. Lsg. auf die alkoh. Lsg. der Quecksilberacetatverb., Nadelchen vom F. 58° aus PAe., sll. in organ. Solvenzien außer PAe., zwl. in k. W. — *Jodquecksilberäthylmethyläther*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OHgJ}$ , analog erhalten, weiße, blättrige Krystallmasse aus Essigester oder PAe.; Löslichkeit wie beim Bromid; zers. sich beim Aufbewahren unter Verfärbung und Abspaltung anscheinend von  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ . — *Acetatquecksilberdiäthyläther*,  $\text{CH}_3\text{CO}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , erhalten durch Schütteln einer äthylalkoh. Quecksilberacetatlsg. in einer Äthylenatmosphäre; rein weiße, feinspießige Nadeln aus PAe.; sintert bei 33° u. schm. bei 36°; sll. in W. u. organ. Solvenzien, außer in k. PAe. — *Chlorquecksilberäthyläther*, weiße Nadeln vom F. 92° aus Essigester unter Zusatz von PAe., sll. in A., Chlf., Essigester, Aceton, ll. in Ä. u. Bzl., zwl. in W., swl. in PAe. u. Lg. — *Acetatquecksilberameisensäuremethylester*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{Hg} \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$ , erhalten durch Schütteln von Quecksilberacetat in Methylalkohol mit Kohlenoxyd in einer Ausbeute von 88%, der Theorie, sternförmig verwachsene Nadelchen; schm. beim raschen Erhitzen bei 110° (korr.) unter Gasentw.; ll. in Äthyl- und Methylalkohol und Chlf., zl. in w. W., Essigester, Aceton u. Bzl., wl. in Ä., PAe. und Lg.; wird in der Wärme unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Mercurosalz zers.; löst sich, frisch bereitet, in wss. Ammoniak ohne Schwarzfärbung, aus der Lsg. fällt Ammoniumsulfid unter Kohlenoxydentw.  $\text{HgS}$  aus; wird von alkal. Zinnchlorürlsg. unter Abscheidung von metallischem Hg reduziert; gibt mit verd. Halogenwasserstoffsäuren Ndd. der entsprechenden, bei gewöhnlicher Temp. ziemlich beständigen Halogenquecksilberverb.; zerfällt mit 5-fach-n. Halogenwasserstoffsäuren augenblicklich unter CO-Abspaltung; zers. sich mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erst beim Erwärmen, mit konz. sofort; zerfällt mit verd.  $\text{HNO}_3$  bei gelindem Erwärmen unter B. von Kohlendioxyd; zerfällt mit n.-NaOH unter B. von metallischem Hg und Natriumbicarbonat; spaltet unter Einw. von wss. u. alkoh. Ammoniak metallisches



Hg ab. — *Chlorquecksilberameisensäuremethylester*,  $\text{ClHg}\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$ , erhalten aus der methylalkoh. Lsg. der Acetatverb. mit einer wss. Lsg. von NaCl, Nadeln; sintert bei raschem Erhitzen bei  $110^\circ$  (korr.) unter Zers.; ohne F.; ll. in Aceton, Essigester, Chlf., A., ll. in w. W., Bzl. u. Ä., schwerer l. in k. W., swl. in PAe. u. Lg. — *Bromquecksilberameisensäuremethylester*, weiße, blättrige Krystallmasse; zers. sich bei  $127\text{--}128^\circ$  unter Gasentw.; isomer mit Bromquecksilberessigsäure (SAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1391; C. 1901. II. 32), von der es sich durch seine Zersetzlichkeit gegenüber HCl unterscheidet. — *Jodquecksilberameisensäuremethylester*, weiße, blättrige Krystallmasse, zers. sich bei längerem Aufbewahren vollständig unter Abscheiden von  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ . — *Schwefelquecksilberameisensäuremethylester*,  $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{OC}\cdot\text{Hg}\cdot\text{S}\cdot\text{Hg}\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$ , erhalten durch Zusatz von etwas weniger als der berechneten Menge Schwefelwasserstoffwasser zur stark gekühlten methylalkoh. Lsg. von Acetatquecksilberameisensäureester als weißer, käsiger Nd., der durch geringen Überschuß von  $\text{H}_2\text{S}$  sofort unter CO-Abspaltung zers. wird; swl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

*Acetatquecksilberameisensäureäthylester*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{Hg}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ , erhalten durch Einw. von Kohlenoxyd auf äthylalkoh. Quecksilberacetatlg.; warzenförmig verwachsene Nadeln; beginnt sich unter Sinterung bei  $65^\circ$  unter Gasentw. zu zers.; schnelle und vollständige Zers. tritt bei  $125^\circ$  ein; ll. in A., Chlf., Aceton u. Essigester, zll. in w. W., Ä. und Bzl., wl. in k. W., fast unl. in PAe. u. Lg. — *Chlorquecksilberameisensäureäthylester*,  $\text{ClHg}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , erhalten durch Zusatz einer wss. Lsg. von NaCl zur alkoh. Lsg. der Acetatverb.; blättrige Krystalle aus wenig w. A. unter Zusatz von W.; schm. nach vorhergehendem Sintern bei  $88^\circ$  (korr.) unter Zers. zu einer milchigen Fl.; l. in Essigester, Aceton und Chlf.; wl. in W. und Ä.; swl. in PAe. — Bromid u. Jodid, in analoger Weise erhalten, entsprechen in ihrem Verhalten dem Chlorid; das Sulfid, als gelblichweißer Nd. erhalten, besitzt weder F., noch nennenswerte Löslichkeit in irgendwelchen Lösungsmitteln. — Chlorquecksilberameisensäuremethylester gibt mit 1 Mol. Jod in äth. Lsg. unter Abscheidung von  $\text{HgJ}_2$ . *Chlorkohlensäuremethylester*, der durch Einleiten von  $\text{NH}_3$  in die äth. Lsg. direkt in *Methylurethan* vom F.  $52^\circ$  übergeführt wurde. Aus dem Äthylester wurde in gleicher Weise Äthylurethan vom F.  $50^\circ$  erhalten. — Aus der wss. Lsg. des Acetatquecksilberameisensäureäthylesters wurde durch Reduktion mit Aluminiumspänen, die durch Übergießen mit  $\text{HgCl}_2$  aktiviert waren, *Ameisensäureäthylester* vom Kp.  $54,5^\circ$  erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2864—76. 27/9. [5./8.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

Ossian Aschan, *Die Ameisensäure als Lösungsmittel*. 95%ig. Ameisensäure ist als Lösungsmittel meist ebenso anwendbar wie Eisessig. Aus einer Tabelle ist die Löslichkeit einer großen Anzahl organischer und anorganischer Stoffe in Ameisensäure ersichtlich. (Chem.-Ztg. 37. 1117—18. 18/9. Helsingfors.)

JUNG.

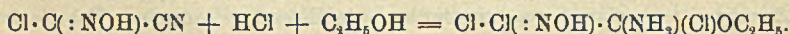
Jitendra Nath Rakshit, *Darstellung sekundärer und tertiärer Säureamide aus ihren Metallderivaten*. Primäre Säureamide werden durch Erhitzen mit Natrium in Ggw. eines indifferenten Lösungsmittels unter Entw. von  $\text{NH}_3$  und H in Natriumdiacylamide übergeführt, die bei Einw. von S. sekundäre, bei Einw. von Säurechlorid tertiäre Säureamide liefern. Gegen Formamid verhält sich das Kalium ebenso wie das Natrium; mit anderen Amiden liefert K unter H-Entw. nur die K-Derivate der primären Amide. *Natriumdiiformamid*,  $\text{Na}\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{N} = \text{Na}\cdot\text{N}(\text{CO}\cdot\text{H})_2$ , aus 10 g Formamid in 200 ccm trockenem PAe. u. 5 g Na bei 4-stdg. Kochen nach 1-stdg. Stehen, weiße, krystallische M., ll. in W., A., wl. in Ä., PAe., sehr zerfließlich. — *Kaliumdiiformamid*,  $\text{K}\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{N} = \text{K}\cdot\text{N}(\text{CO}\cdot\text{H})_2$ , gelbe Krystalle, ll. in W., A., wl. in Ä., PAe., sehr zerfließlich. — *Natriumdiacetamid*,  $\text{Na}\cdot\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}$ , aus 10 g



Acetamid in 200 cem trockenem, thiophenfreiem Bzl. bei 3-stdg. Kochen mit 5 g Na, gelblichweiße Krystalle, ll. in W., A., wl. in Ä., unl. in Bzl., PAe., sehr zerfließlich; bei Einw. von alkoh. HCl entsteht *Diacetamid*,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{NH}$ , Krystallmasse, F. 79°, Kp. 216—218°. — *Triacetamid*,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_3\text{N}$ , aus 10 g Natriumdiacetamid, in 50 cem Bzl. suspendiert, und 5,8 cem Acetylenchlorid, Krystalle aus Bzl., F. 77°. — *Kaliumacetamid*,  $\text{K} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{ON} = \text{K} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , aus 10 g Acetamid in 200 cem Bzl. beim Kochen mit 4 g K in 4 Stdn., weiße Krystalle, ll. in W., A., wl. in Ä., Bzl., PAe., sehr zerfließlich. — *Natriumdipropionamid*,  $\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N} = \text{Na} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ , aus 8 g Propionamid bei 4-stdg. Kochen mit 150 cem PAe. und 3 g Na, weiße Tafeln, ll. in A., W., wl. in Ä., Bzl., PAe., zerfließlich. — *Kaliumpropionamid*,  $\text{K} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{ON} = \text{K} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , aus 8 g Propionamid bei 3-stdg. Kochen mit 150 cem PAe. und 5 g K, weiße Schuppen, ll. in W., A., wl. in Ä., Bzl., PAe., sehr zerfließlich. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1557—62. September. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab. Customs and Excise Lab.) FRANZ.

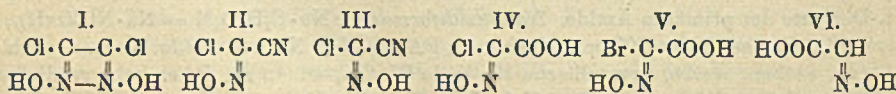
**J. Houben und H. Kauffmann**, *Über Chlorglyoxime, Oximderivate des Oxalylchlorids und Oxalsäurehalbchlorids und über Cyanformylchloridoxim*. Durch vorsichtige Chlorierung der salzsauren Lsg. unter Eis-Kochsalzkühlung wurde sowohl Chlor-amphi-glyoxim, wie Chlor-anti-glyoxim in dasselbe Dichlorglyoxim übergeführt, dem nach den gesamten Beobachtungen die Konfiguration eines *Dichlor-anti-glyoxims* (I.) zuzuschreiben ist. Die Chlorierung, die zunächst am glattesten beim Chlor-anti-glyoxim verlief, konnte schließlich auch bei der *amphi*-Form durch rasche Umlagerung in die *anti*-Form ebenso glatt u. mit derselben Ausbeute durchgeführt werden. Durch rauchende HCl wird der Übergang der *amphi*- in die *anti*-Form glatt und leicht in wenigen Min. bewirkt. Mit Hilfe äth. Thionylchlorids wurde sowohl aus Chlor-amphi-glyoxim, wie aus Chlor-anti-glyoxim *Chloroximidoacetonitril* erhalten, das nach seinem chemischen Verhalten ein Gemenge der Konfigurationen II. und III. darstellt, von denen die eine gegen W. wenig empfindliche in weit überwiegender Menge, die andere mit W. zersetzbar in geringerer auftritt. Nach Befreiung des Gemisches von der wasserempfindlichen Form durch wiederholte Behandlung mit W. tritt nach Vakuumdest. diese Form immer wieder in bemerkbarer Menge auf. Das *Chloracetoximidoacetonitril* wurde aus dem Chlor-anti-glyoximdiacetat erhalten.

Chloroximidoacetonitril gibt, mit Hilfe von Ä. in rauchender HCl gel., beim Stehen der Lsg. fast quantitativ das entsprechende *Amid*,  $\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{:NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ ; mit absol. A. und HCl läßt es sich quantitativ in den zugehörigen *Chloraminoäther* überführen nach der Gleichung:



Dieser wird, in rauchender HCl gel., beim längeren Stehen zur *Chloroximidoessigsäure* verseift:  $\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{:NOH}) \cdot \text{C}(\text{Cl})(\text{NH}_2)\text{OC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Cl} \cdot \text{C}(\text{:NOH}) \cdot \text{COOH}$ .

Chloroximidoessigsäure (IV.) wurde, ebenso wie *Bromoximidoessigsäure* (V.), nach einem besonderen Verseifungsverf. direkt aus dem von JOWITSCHITSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 1217; 39. 784. 786; C. 95. II. 82; 1906. I. 1150) dargestellten Äthylester erhalten; für beide SS. wird die Konfiguration entsprechend der *syn*-Form angenommen. Die gebromte S. zerfällt mit W. glatt in *Bromwasserstoff*, *Kohlensäure* und *Knallsäure*:  $\text{Br} \cdot \text{C}(\text{:NOH}) \cdot \text{COOH} = \text{CO}_2 + \text{BrH} + \text{C} \cdot \text{NOH}$ .



Experimenteller Teil. *Chlor-amphi-glyoxim* wurde in rauchender HCl gel.;



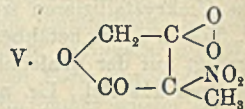
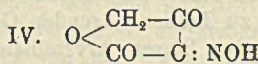
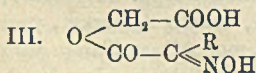
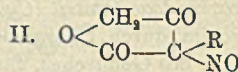
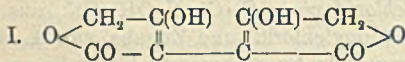
aus der Lsg. fällt bald *Chlor-anti-glyoxim*; löst sich bei längerem Stehen in rauchender HCl, aus der Lsg. wurde *Oximidoessigsäure* in Krystallen vom F. 137 bis 138° erhalten, der die Konfiguration VI. zugeschrieben wird; sie ist demnach identisch mit der syn-Aldoximearbonsäure von HANTZSCH. — *Chlor-anti-glyoxim-diacetat* gibt in Essigesterlsg. mit trockenem, gasförmigem Ammoniak *Aminoglyoxim-diacetat* (*Diacetoximidoäthylamin*),  $H_2N \cdot C : N \cdot O \cdot COCH_3 \cdot CH : N \cdot O \cdot COCH_3$ , weiße Nadeln aus Chlf. vom F. 70—72°; als Nebenprod. wurde Monoaminoglyoxim erhalten. — *Dichlor-anti-glyoxim* (*Dioxim des Oxalylechlorids*),  $Cl \cdot C : (NOH)C : (NOH) \cdot Cl$ , erhalten durch Einleiten von Chlor in eine Lsg. von Chlor-amphi-glyoxim in möglichst wenig verd. HCl, Krystalle vom Zers.-Punkt 212° aus Toluol; läßt sich im Vakuum sublimieren; ll. in h. W. und h. Toluol, A., Ä., Eg. und Aceton, wl. in PAe., Lg., Chlf. und Bzl.; recht beständig gegen SS., auch konz.  $H_2SO_4$ ; gegen Alkalien weit empfindlicher als Chlor-amphi-glyoxim; reagiert mit alkoh. KCN-Lsg.; gibt beim Erwärmen mit  $FeCl_3$ -Lsg. rotbraune Färbung. — *Dichlorglyoximdiacetat*,  $Cl \cdot C : N \cdot O \cdot COCH_3 \cdot C : N \cdot O \cdot COCH_3 \cdot Cl$ , erhalten durch halbstdg. Kochen von Dichlorglyoxim am Rückflußkühler; Krystalle vom F. 162—163° aus A.; l. in A. und Chlf., unl. in W. u. Ä.; gibt in Essigesterlsg. beim Behandeln mit trockenem Ammoniakgas *Dioximidoäthylendiamin* (*Oxalendiamidoxim*), das in F. und anderen Eigenschaften mit den von FISCHER, TIEMANN und ZINKEISEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1931. 1936. 2946; C. 89. II. 686. 687; 90. I. 266) für Oxalendiamidoxim angegebenen Eigenschaften übereinstimmt; anders verhält es sich gegen Essigsäureanhydrid u. Benzoylchlorid; mit letzterem konnte keines der bekannten Reaktionsprodd. erhalten werden; mit Essigsäureanhydrid wurde *Diacyloxalendiamidoxim* erhalten.

*Chloroximidoacetonitril* (*Cyanformylchloridoxim*),  $Cl \cdot C : (N \cdot OH) \cdot CN$ , aus Chlor-amphi-glyoxim durch Übergießen mit Thionylchlorid und Zugabe von Ä. bis zur völligen Lsg. des Gemisches, farblose, ungemein hygroskopische Krystalle aus PAe.; das Umkrystallisieren wurde mit einem im Original abgebildeten App. ausgeführt; F. 55—56°; hat betäubenden, zu Tränen reizenden Geruch, starke Ätzwrkg., und erzeugt auf der Schleimhaut sofort Blasen; krystallisiert in monoklinen Tafeln und Prismen aus Bzl., Lg. und PAe.; ll. in SS., Ä., A., Chlf. und Toluol; wird durch Alkalien unter Gelbfärbung zers.; gibt in wss. Lsg. mit Ferrichlorid beim Erwärmen intensiv violette Färbung; in wss. Lsg. tritt nach kurzer Zeit neben mineralsaurer Rk. ein weißer, flockiger Nd. auf — die Hauptmenge des Nitrils bleibt unverändert —. Der Nd. gibt Nadelchen aus verd. Aceton; explodiert bei 250—260° unter Entw. intensiv violetten Lichtes mit großer Brisanz. Beobachtungen u. Analysen deuten auf eine Verb. der Zus. eines Dioximidooxalylecyanids,  $NC \cdot C : (N \cdot OH) \cdot C : (N \cdot OH) \cdot CN$ . — *Chloroximidoacetonitrilacetat*,  $Cl \cdot C : (N \cdot O \cdot COCH_3) \cdot CN$ , durch Erhitzen des Chlor-anti-glyoximdiacetats unter gewöhnlichem Druck oder durch Erhitzen des Chlor-amphi-glyoxims mit Essigsäureanhydrid, l. in Ä., A., Aceton, Essigester, Chlf. und Bzl., unl. in k. W.; scheidet in Essigesterlsg. beim Einleiten von Ammoniak unter Gelbfärbung Salmiak ab; löst sich in w. Sodalsg. unter Gelbfärbung, wobei ein gelbes, chlorfreies Öl entsteht; bildet, in sehr wenig Ä. gel., mit überschüssiger rauchender HCl *Chloroximidoacetamid*,  $Cl \cdot C : (N \cdot OH) \cdot CO \cdot NH_2$ , spießartige Formen aus W. vom F. 162°, aus Bzl. vom F. 166°, beide Male unter Zers.; ll. in A., l. in Ä., fast unl. in Lg.; gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Zugabe von Ä. nach dem Erkalten *Acetoximidochloracetamid*,  $Cl \cdot C : (N \cdot O \cdot COCH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ , Krystalle aus A. oder Bzl. vom F. 134°. — *Chloroximidoacetiminomethylätherhydrochlorid*,  $Cl \cdot C : (N \cdot OH)C(Cl)(NH_2) \cdot OCH_3$ , erhalten durch Einleiten der äquimolekularen Menge absol. HCl in die absol. äth., mit der äquimolekularen Menge absol. Methylalkohol versetzte Lsg. von reinem Chloroximidoacetonitril, schm. bei 161°, l. in W. u. A. (unter Zers.), unl. in organischen Solvenzien. — *Chloroximidoacetiminomethylätherhydrochlorid*,  $Cl \cdot C : (NOH) \cdot C(Cl)(NH_2) \cdot OC_2H_5$ , analog dem Methyläther er-



halten, schm. bei raschem Erhitzen um 164°, bei langsamem gegen 155°. — *Chloroximidoessigsäure*,  $\text{Cl}\cdot\text{C}(\text{:NOH})\text{COOH}$ , erhalten durch Stehenlassen der Lsg. des *Chloroximidoacetiminoäthylesters* in rauchender  $\text{HCl}$  oder durch Verseifung des *Chloroximidoessigsäureäthylesters* durch Kochen mit rauchender  $\text{HCl}$ , der etwas  $\text{Ä.}$  zugesetzt ist; schm. bei 125° unter Zers.; ll. in  $\text{W.}$ ,  $\text{Ä.}$ ,  $\text{A.}$ , h.  $\text{Bzl.}$ , fast unl. in k.  $\text{Bzl.}$ ,  $\text{Lg.}$  und  $\text{PAe.}$ ; ist, rein und trocken, einigermaßen luftbeständig, wird unter längerer Einw. feuchter Luft unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  zers.; besitzt stark sauren, adstringierenden, daneben süßen Geschmack; gibt mit  $\text{FeCl}_3$  in wss. Lsg. beim Erwärmen tief dunkelrote Färbung; wird mit Sodalg. unter Gelbfärbung und blausäureartigem Geruch zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2821—35. 27/9. [15/8.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Ludwig Wolff, *Über Abkömmlinge der Tetronsäure. I. Bistetrone Säure.* (Mitarbeitet von H. Jnnker.) Die genannte S. entsteht aus Bromtetrone Säure und Tetrone Säure, aber nur wenn letztere in statu nascendi zur Einw. kommt. *Bistetrone Säure*,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_8$  (I.). Darst. Aus Bromtetrone Säure u. Propylidenbistetrone Säure mit Soda. Feinkrystallinisches wl. Pulver. F. 235°.  $\text{FeCl}_3$  gibt in wss. Lsg. blaue, in alkoh. Lsg. grüne Färbung. —  $\text{CaC}_8\text{H}_4\text{O}_8, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln, l. in  $\text{W.}$  — *Mononanilid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}$ . Beim Kochen von Bistetrone Säure mit Anilin. Blättchen aus  $\text{Chlf.}$ , F. 216°, wl. in  $\text{A.}$  u.  $\text{Ä.}$ , ll. in Soda.  $\text{FeCl}_3$  gibt Grünfärbung. — *Dibenzoylbistetrone Säure*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_8$ . Nadeln aus  $\text{Chlf.} + \text{Lg.}$ , F. 215°. — *Dibromdiacetbernsteinsäureester*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{Br}_2$ . Aus Diacetbernsteinsäureester u. Brom in  $\text{Chlf.}$  dickes, gelbliches Öl.  $\text{FeCl}_3$  gibt Rotfärbung. Liefert beim Erhitzen auf 160° Bistetrone Säure.



II.  $\alpha$ -Alkyltetrone Säure und salpetrige Säure. (Mitarbeitet von W. Herold.) Alle  $\alpha$ -Alkyltetrone Säuren liefern mit Salpetrigsäureanhydrid bei Abwesenheit von  $\text{W.}$  Nitroverb. (II.), bei Ggw. von  $\text{W.}$  aber unter Ringspaltung ein Oxim (III.). Dazu kommt bei Ggw. von  $\text{W.}$ , wenn die Alkylgruppe mehr als ein Kohlenstoffatom enthält, noch die B. von Oximidotetrone Säure (IV.), indem die Alkylgruppe in Form von Aldehyd abgespalten wird.  $\alpha$ -Äthyltetrone Säure liefert mit Natriumnitritlsg. die schon bekannte Oximidotetrone Säure und daneben Oximidobutyroglykolsäure,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_8\text{N} (+\text{H}_2\text{O}) = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . Farblose Nadeln mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{W.}$ , F. 171°, zll. in  $\text{A.}$ ,  $\text{Ä.}$  und h.  $\text{W.}$  Blau l. in konz.  $\text{HNO}_3$ . (*Anilid der  $\alpha$ -Benzyltetrone Säure*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}$ . Weiße Tafeln, F. 114°)  $\alpha$ -Benzyltetrone Säure liefert mit w. Natriumnitritlsg. Phenyloximidopropiogsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . Krystalle aus  $\text{W.}$ , F. 146°. Blau l. in konz.  $\text{HNO}_3$ . Gibt mit Natronlauge Phenyloximidopropionsäure und mit Ammoniak das Amid der Phenyloximidopropionsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2$ . Nadeln aus  $\text{Wasser}$ , F. 147°.  $\alpha$ -Methyltetrone Säure liefert mit Salpetersäure eine Verb.  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_8\text{N}$  (?). Weiße Tafeln aus  $\text{Ä.}$  oder  $\text{Chlf.} + \text{Lg.}$ , F. 68°. Bei etwas höherer Temp. sehr lebhaftes Zers. und B. roter Dämpfe. Wl. in  $\text{Ä.}$ , swl. in  $\text{W.}$ , ll. in  $\text{Chlf.}$  und konz.  $\text{HNO}_3$ . Zers. sich beim Kochen mit  $\text{W.}$  in Diacetyl, Blausäure,  $\text{CO}_2$  u.  $\text{HNO}_3$ . Oxydiert Ferrosalze,  $\text{KJ}$  und  $\text{H}_2\text{S}$ . Entsteht auch aus Nitrosomethyltetrone Säure und  $\text{HNO}_3$   $\alpha$ -Nitrosoäthyltetrone Säure,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8\text{N}$ . Aus Äthyltetrone Säure u. Salpetrigsäureanhydrid bei Ggw. von  $\text{Eg.}$ , F. 127° unter Zers. Liefert mit absoluter Salpetersäure eine

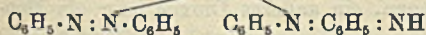
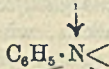
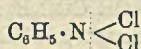


analoge Verb.  $C_6H_7O_6N$ . Farblose Nadeln aus Chlf.-Lg., F. 43°. (LIEBIGS Ann. 399. 309—16. 2/9. [7/6.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Alfred Francis Joseph, *Polybromide in Nitrobenzollösungen*. Brom scheint mit Nitrobenzol in allen Verhältnissen mischbar zu sein; die Leitfähigkeit dieser Lsgg. nimmt beim Aufbewahren infolge der B. von HBr merklich zu. Kaliumbromid ist in Nitrobenzol nur swl.; 1 l löst ca.  $10^{-6}$  Mol. In Ggw. von Brom löst sich jedoch das Salz in erheblichen Mengen unter B. von Polybromid; mit wachsender Konzentration sind immer größere Mengen Brom erforderlich: so lösen sich bei 28,5° und einer Konzentration von 0,0754 Mol Br 0,0404 Mol KBr, bei einer Konzentration von 1,535 Mol Br 0,494 Mol KBr. Die Farbe des Polybromids (Journ. Chem. Soc. London 99. 274; C. 1911. I. 1273) ist schwächer als die einer äquivalenten Br-Lsg.; nimmt man an, daß in Nitrobenzol die relativen Farben von Br und Polybromid dieselben sind wie in W., so läßt sich die Farbe einer Nitrobenzollsg. durch  $B - 0,674 A/n$  ausdrücken, wenn  $A$  die Konzentration des Bromids,  $B$  die des Broms u.  $n$  die Zahl der mit 1 Mol Bromid verbundenen Mole Brom ist. Hauptsächlich entsteht Kaliumtribromid. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1554—57. September. Colombo. Ceylon Medical College.) FRANZ.

Stefan Goldschmidt, *Über das Phenylchloramin*. Unter sehr subtilen Bedingungen bei tiefen Temp. unter Ausschluß von W. gelingt es, das Phenylchloramin darzustellen; das Phenylchloramin zers. sich schon in Lsg. in ganz kurzer Zeit. Ermöglichen ließ sich die Darst. des Phenylchloramins nur auf Grund der Beobachtung, daß sich freie unterchlorige S. aus wss. Lsg. mit Ä. ausschütteln läßt. Wahrscheinlich bildet die S. hier ein Oxoniumsalz, da Gasolin nur Spuren aufnimmt. Phenylchloramin ist ein dickflüssiges Öl etwa von der Farbe des Kaliumdichromats, welches sehr leicht verpufft. Daß reines Phenylchloramin vorliegt, ergibt sich aus den Rkk. der Substanz, sowie daraus, daß bei dem analog dargestellten 2,4,6-Trichlorphenylchloramin Analysen und Eigenschaften die Formulierung rechtfertigen. — In Lsg. ist Phenylchloramin beständiger, so daß sich seine Eigenschaften studieren lassen. Wie unterchlorige S. selbst, setzt die Substanz in saurer Lsg. auf 1 Cl 2 J in Freiheit. Der Titer von Lsgg., der sich im Dunkeln bei 0° während mehrerer Stdn. nur wenig ändert, sinkt auf Zusatz von äth. HCl innerhalb weniger Min. auf 0. Aus den Reaktionsprod. läßt sich 2,4-Dichloranilin und etwas 2,4,6-Trichloranilin isolieren; möglicherweise entsteht auch 2,6-Dichloranilin. Vielleicht erfolgt die Chlorierung des Anilins intermediär über das Phenylchloramin.

Mit allen Basen, NaOH,  $NH_3$ , Anilin, auch mit Thiosulfat, Cu-Pulver und KJ in neutraler Lsg. reagiert das Phenylchloramin in gleicher Weise; es entsteht Phenylchinondiimin und Azobenzol, die sich durch Reduktion leicht trennen lassen. — Bei der Umsetzung mit neutraler KJ-Lsg. entsteht sicher zunächst das Jodid, das unmeßbar schnell in Jod und das freie Radikal  $C_6H_5 \cdot N <$  zerfällt. Dieses müßte sich dann zu Phenylchinondiimin und Azobenzol polymerisieren können. Man könnte den Zerfall des Phenylchloramins durch nebenstehendes Schema ausdrücken. Doch bedarf es zur Sicherstellung dieses Verlaufes noch weiterer Unterss. — Die freie, unterchlorige S. wird (nach WOHL) gewonnen durch Einleiten von Chlor in Dicarbonat, bis die Lsg. gelbgrün ist; in diesem Zustande hält sie sich im Dunkeln bei 0° mehrere Tage. Vor Gebrauch setzt man Dicarbonat zu, bis ein Teil ungelöst bleibt, schüttelt





mit Ä. aus u. kühlt diesen sofort auf ca.  $-15^{\circ}$ , da sonst die S. auf den Ä. einwirkt. Zur Best. des Gehaltes ließ man die äth. Lsg. in eine wss.-alkoh. KJ-Lsg. einlaufen u. titrierte mit Thiosulfat das J, wobei 2 J 1 Säure entsprechen. — *Phenyldichloramin*, durch Vermischen der Lsgg. von unterchloriger S. u. Anilin bei ca.  $-20^{\circ}$  u. folgendes Abkühlen auf  $-80^{\circ}$  (Beschreibung u. Abbildung der Apparatur im Original). Die Substanz ist bei  $-40^{\circ}$  ein dickflüssiges Öl, das sofort verpufft, wenn es dem Kolben entnommen wird. Unter B. weißer Rauchwolken tritt dabei Chlorgeruch auf; der Rückstand besteht aus gechlortem Anilin und aus grünen Schmieren, die durch Alkali violett werden. Auf konz.  $H_2SO_4$  gebracht, verknallt der Körper heftig. Die Darst. läßt sich als Vorlesungsvers. ausführen. Bei der Zers. durch äth. HCl bildeten sich *2,4-Dichloranilin* u. *2,4,6-Trichloranilin*. Gleiche Zers. erleiden auch Lsgg. des Phenyldichloramins bei längerem Stehen. — Behandelt man Lsgg. des Phenyldichloramins mit NaOH, alkoh.  $NH_3$ , Thiosulfat, überschüssigem Anilin oder Cu-Pulver, so befinden sich in den gelbroten Lsgg. immer 2 Reaktionsprodd., die leicht nachweisbar sind. Durch äth. HCl erhält man einen tiefgrünen Nd.; der Ä. bleibt gelb gefärbt u. wird durch NaOH tiefviolett. Nach der Reduktion durch Zinkstaub und methylalkoh.  $NH_3$  läßt sich Hydrazobenzol und p-Aminodiphenylamin isolieren. Zu den gleichen Prodd. gelangt man bei Einw. von KJ. — [*2,4,6-Trichlorphenyl*]-*dichloramin*,  $C_6H_2NCl_3$ , B. analog dem Phenyldichloramin; bei  $0^{\circ}$  dickflüssiges Öl, das bei Zimmertemp. Viscosität u. Farbe des Diphenylketons besitzt. Es ist schwerer als W., hat einen an Chlor erinnernden, jedoch viel süßlicheren, widerlichen Geruch; zwl. in A. Erstarrt bei  $-80^{\circ}$  zu einer glasigen M.; wird beim Erwärmen rasch dunkel; verpufft bei raschem Erhitzen unter Flammerscheinung. Färbt sich schon nach wenigen Stdn. dunkler und riecht dann nach Cl. In konz.  $H_2SO_4$  löst es sich langsam mit violetter Farbe; bei schwachem Erwärmen tritt starke Cl-Entwicklung ein unter Gelbbraunfärbung. Mit äth. HCl fällt ein weißer Nd., und es ist intensiver Chlorgeruch wahrzunehmen. Liefert bei der Zers. mit KJ in neutraler Lsg. *2,4,6,2',4',6'-Hexachlorazobenzol*; rotbraune Nadeln; sintert bei  $180^{\circ}$ , F.  $188^{\circ}$ ; in stark salzsaurer Lsg. entsteht Hexachlorazobenzol; durch viel W. wird *Trichloranilin* abgeschieden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2728—36. 27/9. [4/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) JOST.

Emil Fromm und Wilhelm Schömer, *Abkömmlinge des Phenacylsulfids und deren Stereoisomerie*. (Vgl. FROMM, FLASCHEN, LIEBIGS Ann. 394. 310; C. 1913. I. 907.) Es wird nun die Konfiguration der Oxime des Phenacylsulfids bestimmt. Weiter werden neue Abkömmlinge desselben beschrieben und die Konstitutionsformeln früher beschriebener aufgeklärt.

*Dibenzalphenacylsulfid*,  $C_{30}H_{22}O_2S = C_6H_5CO \cdot C(:CHC_6H_5) \cdot S \cdot C(:CHC_6H_5) \cdot COC_6H_5$ ; aus Phenacylsulfid mit Benzaldehyd und wss.-alkoh. NaOH; Krystalle (aus Eg.); F.  $270^{\circ}$ . — *Phenacylsulfiddibromid*,  $C_6H_5COCH_2 \cdot SBr_2 \cdot CH_2COC_6H_5$ ; entsteht in eiskalten Chlf.-Lsgg. der Komponenten; sehr unbeständiger, gelber Nd.; geht bei längerem Stehen mit Br in Chlf. unter Wanderung des Br vom S in den Phenacylrest über in *Dibromphenacylsulfid*,  $C_{16}H_{12}O_2Br_2S$ ; Krystalle (aus A.); F.  $107^{\circ}$ . — *Phenacylsulfiddijodid*,  $C_{16}H_{12}O_2J_2S = C_6H_5COCH_2 \cdot SJ_2 \cdot CH_2COC_6H_5$ ; aus gleichen Gewichtsteilen Sulfid u. Jod in eiskaltem Chlf.; rote Nadeln; F.  $121^{\circ}$ ; verwandelt sich an der Luft in ein weißes Substitutionsprod. — *Phenacylsulfoxydmonophenylhydrazon*,  $C_{21}H_{16}O_3N_2S$ ; entsteht sowohl in neutraler, alkoh., wie auch in salzsaurer, nicht aber in alkal. Lsg.; F.  $186^{\circ}$  (aus Eg.). — *Phenacylsulfoxyddioxim*,  $C_{16}H_{16}O_3N_2S$ ; F.  $206^{\circ}$ . Es ist nicht gelungen, ein anderes Dioxim oder ein Monoxim des Phenacylsulfoxyds zu erhalten.

*Dimethylphenacylsulfon*. Die früher beschriebene, aus Phenacylsulfon,  $CH_2J$  und Na-Äthylat entstehende Verb. konnte der symm. Formel  $C_6H_5CO \cdot CH(CH_3) \cdot$



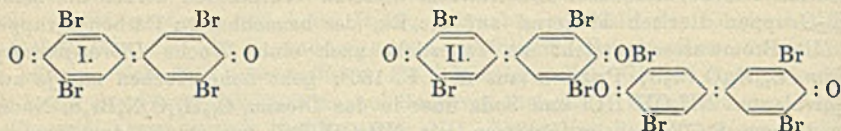
$\text{SO}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COC}_2\text{H}_5$  oder der unsymm. Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{COC}_2\text{H}_5$  entsprechen. Sie zerfällt mit kochender, verd.  $\text{NaOH}$  in Benzoesäure u. *Diäthylsulfon*,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$  (Blättchen aus Ä. vom F.  $70^\circ$ ), was auf die symm. Formel hinweist. Weder mit Phenylhydrazin, noch mit Semicarbazid, noch mit Hydroxylamin ist es gelungen, das Dimethylphenacylsulfon zu kondensieren. Die Ursache davon kann auch nicht eine besonders beständige desmotrope Form eines zweiwertigen Alkohols sein, da es sich weder mit Essigsäureanhydrid, noch mit Benzoylchlorid, noch mit Dinitrochlorbenzol und Natrium umsetzt. Vermutlich wirken die beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen sterisch hindernd auf die Rk. der benachbarten Carbonylgruppen. — Mit Bromwasser entsteht am Tageslicht nach einer Woche *Dibromphenacylsulfon*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br}_2\text{S}$ ; Prismen (aus A.); F.  $186^\circ$ ; geht beim Kochen mit je zwei Äquivalenten  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  und Soda über in das Dioxim,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}$ , Nadeln aus A. vom F.  $184^\circ$ , beim Erhitzen mit  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  und A. in das Monoxim,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{NBr}_2\text{S}$ , Nadeln vom F.  $158^\circ$ . Isomere Oxime konnten nicht erhalten werden. — Läßt man Phenacylsulfon mit Bromwasser 3 Monate stehen, so bilden sich hydrolytisch Benzoesäure und *Tetrabromdimethylsulfon*,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Br}_4$ , vom F.  $151^\circ$ . — Auffällig ist, daß sowohl bei fortgesetzter Methylierung als auch bei fortgesetzter Bromierung das Molekül des Phenacylsulfons aufgesprengt wird. Von den vier Methylenwasserstoffatomen des Phenacylsulfons lassen sich also nur zwei durch Methyl oder Brom ersetzen.

**Phenacylsulfonoxime.** Die früher beschriebenen Monoxime von den FF. 144 u. 173° liefern beide beim Vers. nach BAUMANN-SCHOTTEN oder bei der BECKMANNschen Umlagerung mit  $\text{PCl}_5$  unter Abspaltung des Hydroxylaminrestes Phenacylsulfon zurück. Ebenso verhält sich das Dioximanhydrid vom F.  $167^\circ$ . Das Dioxim vom F.  $204^\circ$  liefert dagegen mit Benzoylchlorid und  $\text{NaOH}$  ein *Dibenzoylphenacylsulfondioxim*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ ; Krystalle (aus Eg.); F.  $150^\circ$ ; l. in Bzl. — Das früher mit F.  $190^\circ$  angegebene dritte Dioxim krystallisiert beim Erkalten sogleich aus (nicht erst das Monoxim) und hat F.  $209^\circ$ ; es liefert eine Diacetylverbindung  $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ , vom F.  $152^\circ$  aus A. u. eine Dibenzoylverb.  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$  vom F.  $168^\circ$  aus A. Die Dibenzoylverb. des isomeren Dioxims vom F.  $204^\circ$  schm. bei  $159^\circ$ . — Konfigurationsbest. Während das Dioxim vom F.  $204^\circ$  bei kurzer Einw. von  $\text{PCl}_5$  nicht verändert wird, wird das Dioxim vom F.  $209^\circ$  sofort umgelagert zu *Sulfodiessigsäureanilid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S} = \text{O}_2\text{S}(\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5)_2$ ; Krystalle (aus A.) vom F.  $215^\circ$ ; ll. in Ä. und Nitrobenzol, wl. in  $\text{CS}_2$ , Chlf. u. Bzl.; zerfällt bei der Dest. mit  $\text{NaOH}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Essigsäure u. Anilin. Dieses Anilid kann aber durch BECKMANNsche Umlagerung nur aus dem Antidioxim (vgl. nebensteh. Formel) entstehen. Somit ist das Dioxim vom F.  $209^\circ$  die Antiform. Das Dioximanhydrid vom F.  $167^\circ$  muß der Amphiform entsprechen, weil es aus beiden Monoximen entsteht. Für das Dioxim vom F.  $204^\circ$  bleibt dann nur die Synform übrig. Das Syndioxim kann nur aus dem Synmonoxim entstehen, demnach ist das Monoxim vom F.  $144^\circ$  das Synmonoxim; das Monoxim vom F.  $173^\circ$  muß dann der Antiform entsprechen. — Die Beziehungen sämtlicher Stoffe zueinander werden in einer Tabelle zusammengefaßt. — Das Dioxim vom F.  $204^\circ$  und das vom F.  $209^\circ$  lieferte mit Ä. und  $\text{PCl}_5$  *Trichlorphenacylsulfondioxim* oder *Trichlorsulfondiessigsäureanilid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_3\text{S}$ , gelbe Krystalle (aus A.) vom F.  $174^\circ$ , welches die Cl-Atome sehr fest gebunden enthält. (LIEBIGS Ann. 399. 353—65. 2/9. [13/7.] Naturwiss.-mathemat. Abt. Chem. Univ.-Lab. Freiburg i. Br.) BLOCH.

**James Moir, Tetrabromdiphenochinon.** (Vgl. Proceedings Chem. Soc. 23. 308; C. 1908. I. 1628.) Das Tetrabromdiphenochinon (I.) hat wahrscheinlich ein höheres Mol.-Gew.; da auch ein Teil des Broms sehr reaktionsfähig ist, kann man ihm



vielleicht die Formel eines dimolekularen Oxoniumbromids (II.) geben. Es ist mit BAEYERS *Bromrosochinon* identisch, wie auch *Bromhydrorosochinon* Tetrabromdiphenol ist. — *Tetrabromdiphenol*,  $C_{12}H_6O_2Br_4$ , aus Diphenol in h. Eg. und  $8\frac{1}{2}$  Atome Brom in w. Eg. in 1 Stde., Krystalle aus A., F. 266°. — *Diacetylderivat*, F. 247°. — *Dibenzoylderivat*,  $C_{26}H_{14}O_4Br_4$ , nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, weiße Körner, F. 245°, nur in Essigester, Aceton l. — Die Konstitution des Tetrabromdiphenols folgt aus der Oxydation mit  $KClO_3$  und  $HBr$  oder mit viel  $PbO_2$  (in



Bzl.) zu *2,6-Dibromchinon*, F. 130°, mit  $NaOBr$  zu *2,4,6-Tribromphenol*. Bei Einw. von  $CrO_3$  in h. Eg. auf das Diacetylderivat u. Hydrolyse des Prod. entsteht *3,5-Dibrom-4-oxybenzoesäure*, F. 262°, die ebenso aus Diacetyltetrabromphenolphthalein oder Acetyl-2,6-dibrom-p-kresol erhalten wird. *3,5-Dibrom-4-acetoxybenzoesäure*, weiße Körner, F. 187° (unscharf).

*Tetrabromdiphenochinon*,  $C_{12}H_4O_2Br_4$  (I.), aus Tetrabromdiphenol (aus  $NaOH$  durch verd. S. gefällt) und überschüssigem  $FeCl_3$  bei 50° in 8 Stdn.; man kann auch mit 50%ig.  $HNO_3$  oder mit  $CrO_3$  in Eg. bei 50° oxydieren; in geringer Menge entsteht es, wenn man das Prod. der Dest. von Tetrabromphenolphthalein mit 70%ig.  $H_2SO_4$  in k. W. mit  $FeCl_3$  behandelt, die Mischung nahezu mit  $NaHCO_3$  u. vollständig mit  $K_2CrO_4$  neutralisiert u. 1 Stde. auf 70–80° hält oder mit  $CrO_3$  in 50%ig. Eg. oxydiert; kleine, blauglänzende, rote Nadeln, zers. sich bei 200°, ohne zu schm., höchstens in 2000 Tln. Aceton, Bzl., Essigester l.; wird durch konz.  $HBr$  oder  $SnCl_2$  in  $HCl$  zu Tetrabromdiphenol reduziert; bei der Reduktion mit  $NaHSO_3$  entsteht nebenbei *3,3',5-Tribromdiphenolsulfosäure*, die beim Eindampfen mit  $AgNO_3$  anscheinend *3'-Nitro-3,5,5'-tribromdiphenol*, gelb, F. 210°, K-Salz, rot, wl., liefert, das auch beim Nitrieren des *Tribromdiphenols* entsteht, das man bei nicht hinreichend langer Bromierung von Diphenol neben dem Tetrabromdiphenol erhält;  $Na_2SO_3$  erzeugt als Nebenprod. *Dibromdiphenoldisulfosäure* (Journ. Chem. Soc. London 91. 1305; C. 1907. II. 1070), die beim Nitrieren *3,3'-Dinitro-5,5'-dibromdiphenol*, F. 237°, ergibt; mit  $AgHSO_3$  erhält man eine Sulfosäure  $C_6H_2Br(OH)_2 \cdot C_6H_2Br(OH) \cdot SO_3H$ , K-Salz weiße Nadeln, gibt mit  $FeCl_3$  olivgrüne Färbung. Das 1906 als wahres Tetrabromdiphenochinon beschriebene Prod. ist nicht rein.

*Bistetrabromdiphenochinhydrone*,  $C_{24}H_{10}O_4Br_8$ , aus Tetrabromdiphenochinon und überschüssigem Alkali oder aus Tetrabromdiphenol in alkal. Lsg. und Ammoniumpersulfat oder  $K_3Fe(CN)_6$ ; man zers. die entstehenden Alkalisalze; grünlichbraune, metallisch glänzende Nadeln mit  $2H_2O$ ;  $Na_2C_{24}H_8O_4Br_8 + aq.$ , dunkelblau, swl. in W.;  $K_2C_{24}H_8O_4Br_8 + 2H_2O$ . Beim Erwärmen der Salze mit Acetanhydrid entsteht Diacetyltetrabromdiphenol und anscheinend Tetrabromdiphenochinon; kocht man Tetrabromdiphenochinon lange mit Acetanhydrid, so entsteht neben Diacetyltetrabromdiphenol anscheinend ein *Triacetoxytribromdiphenol*, F. 190°. — Aus Diphenochinon u. Tetrabromdiphenol entsteht kein Chinhydrone, sondern nur Diphenochinhydrone.

*2,6-Dibromsulfanilsäure*, aus Kaliumsulfanilat und einem Gemisch von  $KBr$  u.  $KBrO_3$  beim Ansäuern der wss. Lsg., bis eine Abscheidung von Tribromanilin eintritt; K-Salz, Nadeln, wl., mit  $FeCl_3$  blutrote Färbung. — *2,6-Dibromchinon*, aus 2,6-Dibromsulfanilsäure und  $CrO_3$  in w., verd.  $H_2SO_4$ , goldene Nadeln aus Bzl. + A., F. 130°. — *2,6-Dibromhydrochinon*, aus dem Chinon u.  $SnCl_2$ , Nadeln, F. 163°.



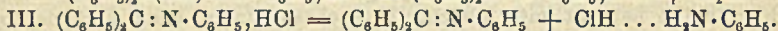
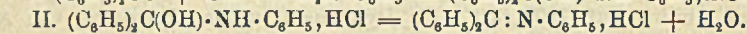
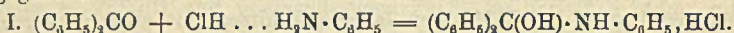
— *Bis-2,6-dibromchinhydrone*, rotviolett; das Na-Salz ist blau. (South African Journ. of Science 1913. 7 Seiten. Juli. Sep. vom Vf.) FRANZ.

**G. Reddelien**, *Über Selbstkondensation bei Anilen*. (Studien über Zinkchlorid als Kondensationsmittel. III.) (Vgl. REDDELIEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2476; LIEBIGS Ann. 388. 165; C. 1910. II. 1467; 1912. I. 1462.) Bei der Darst. des Acetophenonanils aus Acetophenon und Anilin in Ggw. von Zinkchloridanilin wird ein gelbes, bei 98—99° schm. Nebenprod. erhalten. Diese Verb., die bei längerer Reaktionsdauer und höherer Temp. in größerer Menge entsteht, wird als *Dyppnonanil*,  $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot C(C_6H_5) : N \cdot C_6H_5$ , durch Spaltung in Dyppnon und Anilin, sowie durch Synthese aus Dyppnon und Anilin in Ggw. von Zinkchloridanilin charakterisiert. Das von HENRICH und WIRTH (Monatshefte f. Chemie 25. 423; C. 1904. II. 336) aus Acetophenon und Anilin bei 250—260° erhaltene Reaktionsprod., für welches u. a. von den genannten Autoren die Dyppnonanilformel diskutiert wird, ist kein Dyppnonanil. — Die B. des Dyppnonanils bei der Darst. des Acetophenonanils ist in der Weise zu erklären, daß das bei der Rk. entstehende W., wie das Auftreten geringer Mengen von Zinkhydroxyd zeigt, zersetzend auf das als Katalysator benutzte Zinkchloridanilin einwirkt, sich infolgedessen etwas salzsaures Anilin in der Reaktionsmasse vorfindet, und letzteres die B. von Dyppnonanil aus dem Acetophenonanil verursacht. Dies wird durch den Vers. bestätigt. Acetophenonanil gibt bei 5 Minuten langem Erhitzen mit einer geringen Menge salzsauren Anilins auf 160° fast 60% Dyppnonanil unter Abspaltung von Anilin. Zinkchloridanilin bewirkt unter gleicher Versuchsanordnung keine Veränderung des Acetophenonanils. Läßt man die Einw. von salzsaurem Anilin längere Zeit und bei etwas höherer Temp. vor sich gehen, so erhält man kein Dyppnonanil, sondern dafür über 50% Triphenylbenzol. Salzsaures Anilin bewirkt also katalytisch eine Autokondensation des Acetophenonanils, welche der Autokondensation des Acetophenons völlig gleicht, nur daß Anilin statt W. austritt. Die Autokondensation des Acetophenonanils geht langsam schon bei Zimmertemp. in HCl-haltiger Luft vor sich. — Der Vf. weist auf die Analogie in den Rkk. der Anile und in den der Aldehyde und Ketone hin (vgl. u. a. v. MILLER, PLÖCHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1465. 1729; C. 96. II. 158. 424; EIBNER, LIEBIGS Ann. 318. 58; C. 1901. II. 846). Zu den bekannten Rkk., wie Wasserstoffaddition, Aldolbildung etc., kommt noch die B. von Phenylhydrazonen und Semicarbazonen aus Anilen (s. u.) hinzu.

*Dyppnonanil*,  $C_{22}H_{19}N$ . Aus Acetophenon und Anilin in Ggw. von Zinkchloridanilin bei 180—190°. Aus Dyppnon und Anilin in Ggw. von Zinkchloridanilin bei 180—190° neben Acetophenonanil. Bei 5 Minuten langem Erhitzen von Acetophenonanil mit salzsaurem Anilin auf 160°. Hellgelbe Prismen aus A., F. 98—99°; ll. in Bzl., Eg., Chlf., Ä., weniger l. in A., swl. in PAe. Wird beim Erwärmen mit verd. HCl in Dyppnon und Anilin gespalten. Gibt beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin auf 200—210° Triphenylbenzol. — Bei  $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen von Dyppnon und Anilin in Ggw. von salzsaurem Anilin auf 175° entsteht Triphenylbenzol. — *Acetophenon-p-tolil*. Gelblichweiße Nadeln, F. 31°. — *Dyppnon-p-tolil*,  $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot C(C_6H_5) : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Aus Dyppnon, p-Toluidin und Zinkchloridtoluidin neben Acetophenontolil. Krystalle aus A., F. 110°; wird durch verd. HCl unter B. von Dyppnon gespalten. — Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von Acetophenonanil mit salzsaurem Anilin auf 200—210° entsteht Triphenylbenzol. — *Acetophenonphenylhydraton*. Beim Erwärmen einer alkoh. Lsg. von Acetophenonanil mit Phenylhydrazin. — *Benzophenonphenylhydraton*. Aus Benzophenonanil in A. mittels Phenylhydrazin. — *Acetophenonsemicarbazone*. Aus Acetophenonanil, Semicarbazidchlorhydrat und K-Acetat in wss.-alkoh. Lsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2712—17. 27/9. [7/8.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.



**G. Reddelien**, *Über die katalytische Wirkung von Halogenwasserstoffsäuren bei Kondensationen. I. Darstellung von Ketonanilen.* (Vgl. auch das vorhergehende Ref.) Aromatische Ketone und Amine lassen sich, wie früher gezeigt worden ist, durch  $ZnCl_2$ , bezw. katalytisch wirkendes Zinkaminchlorid zu den entsprechenden SCHIFF'schen Basen kondensieren. Statt der Zn-Salze lassen sich in manchen Fällen vorteilhaft kleine Mengen von Halogenwasserstoffsäuren verwenden. So kondensieren sich Benzophenon und Anilin bei ca.  $170^\circ$  auf Zusatz eines Tropfens HCl in wenigen Minuten zu *Benzophenonanil*. Die Salzsäure vereinigt sich sofort mit dem Anilin zum salzsauren Salz; dieses findet sich nach der Rk. quantitativ und unverändert wieder vor. Statt der freien S. kann auch das entsprechende halogenwasserstoffsäure Amin verwendet werden. Die Rk. ist den Kondensationen mittels Zn-Salzen sehr ähnlich, aber nicht identisch mit ihnen. Sie verläuft viel rascher, ist aber nicht allgemein anwendbar. So geben Methylketone (z. B. Acetophenon) und  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone (z. B. Dypnon) nach diesem Verf. keine Anile. Die Kondensation mittels Halogenwasserstoffsäuren liefert infolge der größeren Reaktionsgeschwindigkeiten häufig bessere Ausbeute. Die Aufarbeitung ist einfacher als bei dem Zinkaminchloridverf. Die größere Reaktionsfähigkeiten der Halogenwasserstoffsäure bedingt ein genaues Innehalten der Reaktionstemp. Der Reaktionsverlauf wird z. B. für das Benzophenon durch folgende Gleichungen wiedergegeben:



Die B. des Ketonanils ist keine vollständige; es tritt bei hinreichender B. des Anils ein Gleichgewicht ein, das sich durch Vergrößerung der Basenmenge zugunsten des Anils verschieben läßt. — Die Ketonanile werden, wie fast alle SCHIFF'schen Basen, durch verd. Halogenwasserstoffsäuren unter Wasseraufnahme in ihre Komponenten gespalten. Auch diese Rk. ist katalytisch u. erfolgt wahrscheinlich proportional der Wasserstoffkonzentration. Man gelangt demnach zu dem Ergebnis, daß bei einer Rk. eine und dieselbe Substanz in verschiedenem Sinne katalytisch wirksam sein kann, je nachdem sie ionisiert ist oder nicht.

*Benzophenonanil.* Beim Erwärmen von Benzophenon und Anilin in Ggw. von etwas salzsaurem oder bromwasserstoffsäurem oder jodwasserstoffsäurem Anilin. — *Benzophenon-p-tolil*,  $C_{20}H_{17}N$  (vgl. REDDELIEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4760; C. 1910. I. 359). Aus Benzophenon und p-Toluidin auf Zusatz eines Tropfens konz. HCl. Prismen aus A., F.  $48^\circ$ . — *Bisdiphenylmethyl-p-phenylendiamin*. Aus Benzophenon, p-Phenylendiamin und etwas konz. HCl bei  $180^\circ$ . — *Benzophenon- $\alpha$ -naphthyl*,  $C_{23}H_{17}N$  (PAULY, LIEBIGS Ann. 187. 215; C. 77. 534). Beim Erhitzen von Benzophenon mit  $\alpha$ -Naphthylamin und etwas HCl auf  $180^\circ$ . F.  $137,5^\circ$ . — *Fluorenonanil* (REDDELIEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2479; C. 1910. II. 1467). Aus Fluorenon und Anilin auf Zusatz von einem Tropfen HCl oder HBr in  $CO_2$ -Atmosphäre bei  $160$ — $165^\circ$ . — *Napththoesäurechlorid*. Aus Napththoesäure u.  $PCl_5$ . Kp.<sub>10</sub>  $168^\circ$ . —  *$\alpha$ -Naphthylphenylketon*,  $C_{17}H_{12}O$ . Aus Napththoesäurechlorid u. Bzl. in  $CS_2$  mittels  $AlCl_3$ . Würfel (aus A.). —  *$\alpha$ -Naphthylphenylketonanil*,  $C_{23}H_{17}N$ . Aus dem Keton u. Anilin in Ggw. von etwas bromwasserstoffsäurem Anilin. Hellgelbe Würfel aus A. + Chlf., F.  $93$ — $94^\circ$  (vgl. BUSCH, FALCO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2561; C. 1910. II. 1460). — *Benzildianil*,  $C_{26}H_{20}N_2$ . Aus Benzil, Anilin und einem Tropfen HCl in  $CO_2$ -Atmosphäre bei  $160$ — $170^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2718—23. 27/9. [7/8.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

**Prafulla Chandra Rây und Sarat Chandra Jânâ**, *Die Dampfdichte des Ammoniumnitrats, -benzots und -acetats.* In dem App. von BLEIER u. KOHN mit



Brombenzol als Heizfl. wurde unter Berücksichtigung des teilweisen Zerfalls in  $H_2O$  und  $N_2O$ , gemessen durch das Volumen des nach dem Abkühlen bestimmten  $N_2O$ , die DD. des *Ammoniumnitrats* zu 20,66 gefunden; demnach ist das Salz bei  $280^\circ$  u. 80 mm vollständig dissoziiert. Die Dissoziation des Salzes läßt sich zeigen, indem man es in einem evakuierten Rohr, das durch ein poröses Diaphragma in zwei Räume geteilt ist, auf  $260^\circ$  erhitzt; ein jenseits des Diaphragmas liegendes Stück Lackmuspapier wird durch das schneller diffundierende  $NH_3$  zunächst blau, durch die dann folgende  $HNO_3$  rot gefärbt. Der Zerfall des Salzes in  $N_2O$  u.  $H_2O$  wird durch  $NH_3$  verzögert (vgl. VELEY, Journ. Chem. Soc. London 43. 370). — *Ammoniumacetat*, F. ca.  $85^\circ$  (Vakuum), kann langsam sublimiert werden, doch zerfällt es dabei zum größten Teil unter B. von Essigsäure; bei  $208^\circ$  (Nitrobenzol) ist es vollständig dissoziiert (DD. 19,3). — *Ammoniumbenzoat* sublimiert bei  $160^\circ$ , ohne zu schm.; man erhält ein Gemisch von Ammoniumbenzoat und Benzoesäure als Sublimat. Wegen der schnellen Kondensation der Benzoesäure konnte der der vollständigen Dissoziation entsprechende Wert der DD. nicht erreicht werden. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1565—68. Sept. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.)

FRANZ.

Emil Fischer und Hermann O. L. Fischer, *Über Carbomethoxyderivate der Oxysäuren*. Bei dem Vers., eine Methode zur Herst. von *Carbomethoxyderivaten von Oxysäuren* aufzufinden, ergab sich, daß *Mandelsäure* durch kombinierte Wrkg. von Chlorkohlensäuremethylester und tertiären Basen in wasserfreien Lösungsmitteln in *Carbomethoxymandelsäure* übergeführt wird. Sie wird durch Alkalien in der Kälte rasch in Mandelsäure zurückverwandelt und liefert mit  $PCl_5$  ein Chlorid. Dieses reagiert mit Methylalkohol unter B. des Methyleneesters, mit Anilin unter B. einer Anilinverb. und mit Bzl. in Ggw. von  $AlCl_3$  unter B. eines kristallisierten Prod. Ähnlich wie Mandelsäure reagiert die *Glykolsäure* mit Chlorkohlensäuremethylester. — Die Verb. der Mandelsäure mit Acetylisocyanat läßt sich nur schwierig in Mandelsäure zurückverwandeln.

*Carbomethoxymandelsäure*,  $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO_2CH_3) \cdot COOH$ , erhalten durch Lösen von Mandelsäure in trockenem Chlf. und Dimethylanilin und Zugabe von chlorkohlensaurem Methyl zur  $-15^\circ$  k. Lsg., Ausschütteln nach 1 Stde. mit eiskalter, sehr verd. überschüssiger HCl und Extraktion des Carbomethoxyderivates aus Chlf. mit überschüssiger  $KHCO_3$ -Lsg. in einer Ausbeute von 25,3% der Theorie; schm. nach geringem Sintern bei  $118-119^\circ$  (korr.); beginnt bei  $140^\circ$  unter starker Gasentw. sich zu zersetzen; wl. in W., PAe. und Lg., ll. in A., Ä., Aceton und w. Essigester; wird durch Alkalien leicht in Mandelsäure vom F.  $119,5^\circ$  verwandelt; gibt beim Schütteln mit Phosphorpentachlorid in Chlf. *Carbomethoxymandelsäurechlorid*,  $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO_2CH_3) \cdot COCl$ , farblose Prismen vom F.  $39-40^\circ$ ; ll. in indifferenten organischen Lösungsmitteln. — *Carbomethoxymandelsäuremethylester*,  $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO_2CH_3) \cdot COOCH_3$ , erhalten aus dem Chlorid durch Lösen in Methylalkohol, Prismen vom F.  $51-52^\circ$ ; swl. in k. W., ll. in organischen Solvenzien; wird durch 1 Mol. NaOH zu Carbomethoxymandelsäure, durch  $2\frac{1}{2}$  Mol. zu Mandelsäure verseift. — *Anilinverb. der Carbomethoxymandelsäure*, aus dem Chlorid in äth. Lsg. mit überschüssigem Anilin, Nadeln aus A.; schm. gegen  $142^\circ$  (korr.) unter Gasentw.; ll. in Aceton, wl. in k. A. und Ä., fast unl. in k. W.; gibt bei mehrstündigem Stehen mit 2 Mol. 2-n. NaOH in acetonischer Lsg. bei Zimmertemp. eine unter Zers. schmelzende S. — *Verb. der Mandelsäure mit Acetylisocyanat* *Acetylamino-carboylmandelsäure*,  $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot COOH$ , aus 2 Tln. Mandelsäure und 1 Tl. Acetylisocyanat in Ä.; farblose Nadeln aus w. W.; schm. gegen  $168-169^\circ$  unter Aufschäumen; ll. in h., schwerer l. in k. W.; ll. in A. und (Aceton, schwerer l. in Ä.; ll. in Kaliumbicarbonat; gibt bei gemäßigter Einw. von

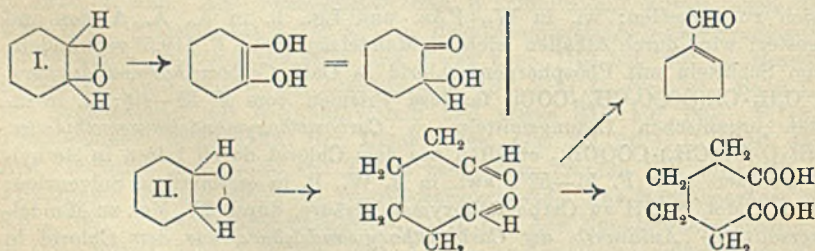


Alkali das *Urethan der Mandelsäure*,  $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH_2) \cdot COOH$ ; schm. bei schnellem Erhitzen gegen  $172-173^\circ$  (korr.) unter starker Gasentw.; l. in 15 Tln. kochendem W., ll. in h. A. und Aceton, wl. in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2659—64. 27/9. [6/8.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

J. Bongault, *Über die Darstellung der Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 295—98. 1/10. — C. 1913. II. 39.) DÜSTERBEHN.

Richard Willstätter und Eugen Sonnenfeld, *Über Oxydation durch Sauerstoffgas bei Gegenwart von metallischem Osmium*. I. *Olefine* wurden, unverdünnt oder in Mischung mit Aceton, im Schüttelkolben mit Sauerstoff in Ggw. von sehr wenig fein verteiltem Osmium oxydiert. Das Osmium kann für eine Reihe aufeinanderfolgender Verss. verwandt werden. In Eg. oder Bzl. tritt keine Oxydation ein. Die Absorption erfolgt bei gewöhnlicher Temp. mit großer Geschwindigkeit, noch viel rascher bei gelinder Wärme. Platin und Rhodium wirken nicht katalytisch auf die Autoxydation; dagegen wirkt *Tellur* beschleunigend, doch in viel geringerem Maße als Osmium. Tetrahydrobenzol, Menthen, Limonen, Ölsäure und ihr Ester absorbieren in Ggw. von Osmium rasch Sauerstoff; Aldehyde, wie Benzaldehyd, nicht. Die Rk. verläuft ähnlich der Autoxydation von Terpinolöl bei  $160^\circ$ . Von den als Zwischenprodd. anzunehmenden Moloxyden wurden weder am Ende der Oxydation, noch während derselben nachweisbare Mengen erhalten. Das Osmium beschleunigt wahrscheinlich auch den Zerfall der primären Oxyde, der in einigen untersuchten Fällen zu Gemischen sekundärer Oxydationsprodd. u. weiterer Umwandlungsprodd. derselben führte.

Aus *Cyclohexen* entstanden als Hauptprodd. *Cyclohexenol* u. *Cyclopentaldehyd*, daneben viel *Adipinsäure* u. wenig *Oxycyclohexanon* (Adipoin). Das Cyclohexenol ist isomer mit dem von v. BAEYER (LIEBIGS Ann. 278. 97; C. 94. I. 496) aus dem Monojodhydrin des Chinits erhaltenen  $\Delta^3$ -Cyclohexenol und identisch mit dem Cyclohexenol von BRUNEL (Ann. Chim. et Phys. [8] 6. 200; C. 1905. II. 1337). Das Oxycyclohexanon entsteht durch Isomerisation des Primäroxids des Cyclohexens nach Schema I. Eine zweite Umlagerung führt vom Moloxyd unter Ringsprengung zum isomeren Adipinaldehyd, der sich leicht zum Cyclopentaldehyd kondensiert (vgl. v. BAEYER und v. LIEBIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2106; C. 98. II. 761) und auch zu Adipinsäure oxydiert wird (II.):



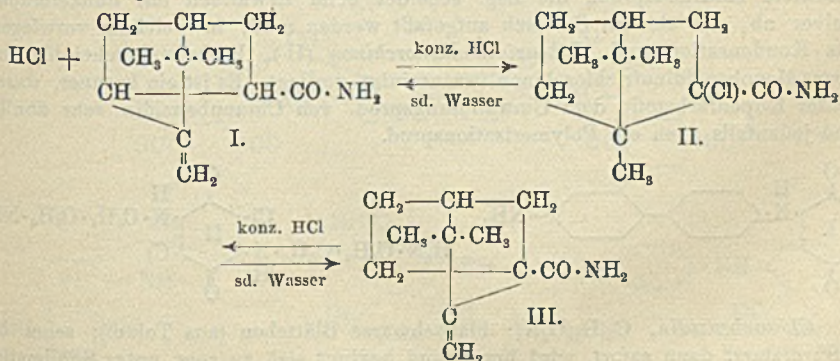
Experimenteller Teil. *Wirksames Osmium* wurde, durch Erhitzen von *Osmiumammoniumchlorid* zu mäßiger Rotglut im Porzellanschiff im kurzen Verbrennungsrohr, unter Überleiten von Wasserstoff erhalten als nicht zusammenbackendes, blaugraues Pulver, das bei Verwendung dunkler wird, ebenfalls durch Erhitzen von Osmiumchlorür im Wasserstoffstrom; weniger brauchbares aus Osmiumtetroxyd mit Zink u. S. Die Oxydation wurde in einer Apparatur, die im Original abgebildet ist, entsprechend der Hydrierung mit Platin und Wasserstoff ausgeführt



(vgl. WILLSTÄTTER, WASER, HATT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1176; 44. 3423; 45. 1472; C. 1910. I. 1874; 1912. I. 216; II. 249).

*Cyclohexen* ergibt, mit der gleichen Menge Aceton verdünnt, beim Überleiten von Sauerstoff in Ggw. metallischen Osmiums ein Gemisch, aus dem neben unverändertem Cyclohexen und *Oxycyclohexanon*, zur Hauptsache *Cyclohexenol* u. *Cyclopentenaldehyd* erhalten wurden, die durch Abscheidung des Cyclohexenols durch Naphthylcyanat in Form seines wl. Urethans getrennt wurden, während *Adipinsäure* als Destillationsrückstand blieb.  $\Delta^2$ -*Cyclohexenol*,  $C_6H_{10}O$ , aus dem eben beschriebenen Naphthylurethan durch 6-stdg. Erhitzen mit methylalkoh. Kalilauge auf  $120^\circ$  erhalten; farbloses Öl vom Kp.  $163-168^\circ$ ; D.<sup>15</sup> 0,9923; entfärbt Brom u. Permanganat; bildet mit Phenylcyanat das in h. A. ll. Urethan, Prismen vom F.  $107^\circ$ . Naphthylurethan; Nadeln vom F.  $156^\circ$  aus A. und Essigester, in denen es in der Wärme mäßig l., in der Kälte swl. ist. *2-Oxy-1-cyclohexanon*, zll. in h. A.; wl. in h., swl. in k. W., kreuzweise angeordnete Nadeln vom F.  $113^\circ$ ; F. nach dem Wiedererstarren  $90^\circ$ . p-Nitrophenylhydrazon, orangefrote, sechseckige Blättchen; F.  $106^\circ$  unter Zers.; l. in sd., wl. in k. A.  $\Delta^1$ -*Cyclopentenaldehyd*; stechend riechende, leicht bewegliche Fl. vom Kp.  $168^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2952 bis 2958. 27/9. [13/8.] Berlin-Dahlem. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie.) FÖRSTER.

J. Houben und Ernst Willfroth, *Über Camphencarbonsäureamide und Hydrocamphencarbonsäureamid*. Das *Chlorallocalamphencarbonsäureamid*, das aus dem Chlorid mit Ammoniak gewonnen wurde, verliert schon beim Kochen mit W. alles Chlor als Chlorwasserstoff, wobei ein *ungesättigtes Amid*, das durch rauchende HCl in den Ausgangsstoff zurückverwandelt wird, entsteht. Das ungesättigte Amid wurde nach der FOKIN-WILLSTÄTTERSchen Methode (FOKIN, Monatshefte f. Chemie 40. 276; C. 1908. II. 1996; WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1472; C. 1912. II. 249) mit Hilfe von Platin u. Wasserstoff quantitativ zu einer gesättigten Verb. hydriert, die in F. und Löslichkeit von allo-Camphencarbonsäureamid völlig verschieden ist. Wie die nachstehenden Ergebnisse bestätigen, ist in dem ungesättigten Amid ein Camphen-, in dem gesättigten ein Hydrocamphencarbonsäureamid anzunehmen. Aus dem von Chlorallocalamphencarbonsäureester aus durch alkoh. Kali gewonnenen ungesättigten Säuregemisch wurde mit Thionylechlorid ein Säurechloridgemisch dargestellt, das mit Ammoniak zwei isomere ungesättigte Amide lieferte. Das in überwiegender Menge entstehende Amid vom F.  $209^\circ$  ist identisch mit dem aus gechlortem Amid durch sd. W. gewonnenen, und gehört offensichtlich der Camphencarbonsäure vom F.  $105^\circ$  an. Das durch Hydrierung dieses Amids gewonnene gesättigte Amid wurde zu einer *Hydrocamphencarbonsäure* vom F.  $126^\circ$  verseift, die verschieden von der allo-Camphencarbonsäure ist. Bei Behandlung des *Chlorallocalamphencarbonsäureamids* mit sd. W. findet also ein

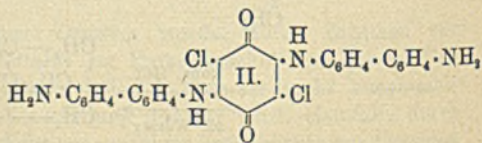
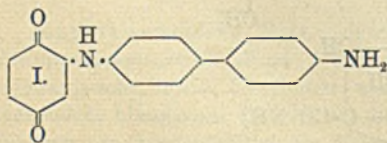




Übergang von der Bornylen- zur Camphenreihe statt. Der Systemwechsel muß bei Behandlung des einen Camphencarbonsäureamids mit rauchender HCl abermals, aber in entgegengesetztem Sinne verlaufend, angenommen werden.

Experimenteller Teil. *Hydrocamphencarbonsäureamid*,  $C_{10}H_{17} \cdot CO \cdot NH_2$ , erhalten aus Camphencarbonsäureamid,  $C_{10}H_{15} \cdot CO \cdot NH_2$ , in Eg. mit Platinmohr, quadratische Krystallblättchen vom F.  $189^\circ$  aus A. oder durch Sublimation des Rohprod., im Gegensatz zu Hydopinencarbonsäureamid unl. in Ä., PAe., Chlf. und Aceton; wl. in h. Lg., l. in h. A. u. h. W.; wird durch 24-stdg. Behandlung mit rauchender HCl nicht verändert, wodurch es sich vom ungesättigten Amid unterscheidet; eine Drehung des polarisierten Lichts war nicht zu beobachten. — *Camphencarbonsäurechloridgemisch*, erhalten durch Behandlung des aus Chloralocamphancarbonsäureester mit methylalkoh. Kali gewonnenen Säuregemisches mit Thionylchlorid,  $Kp_{13}$   $112^\circ$ ; gibt in äth. Lsg. unter Eiskühlung mit Ammoniak zwei isomere ungesättigte Amide der Formel  $C_{10}H_{15} \cdot CO \cdot NH_2$ , von denen das eine, vom F.  $209^\circ$  mit dem aus Chlorhydopinencarbonsäureamid mit sd. W. erhaltenen identisch ist; das Isomere bildet Krystalle vom F.  $98^\circ$  aus PAe., seine Menge betrug 13,8, resp. 21,1% der Gesamtmenge. — *Hydrocamphencarbonsäure*,  $C_{10}H_{17} \cdot COOH$ , durch Behandlung von Hydrocamphencarbonsäureamid mit  $NaNO_2$  in salzsaurer Lsg. oder durch 15-stdg. Kochen des Amids mit rauchender HCl, sechsseitige Blättchen vom F.  $126^\circ$  aus stark verd. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2530—37. 27/9. [25/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Kurt Brass, *Über Chinonbenzidin und sein Umwandlungsprodukt*. (Vgl. PUMMERER, BRASS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1647; C. 1911. II. 208.) Es wurde jetzt versucht, Verbb. mit einfacherem verküpbaren Rest zu gewinnen, z. B. das Benzidinbenzochinon (I.). Aus 2 Mol. *Benzidin* und 1 Mol. *Chinon* bildet sich in trockener Toluollsg. ein blauschwarzes Additionsprod., welches im F. wie in den sonstigen Eigenschaften mit der von FECHT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2982; C. 1908. II. 1647) erhaltenen Verb. übereinstimmt, aber nicht aus 1 Mol. Benzidin u. 1 Mol. Chinon nach FECHT, sondern aus 2 Mol. Benzidin und 1 Mol. Chinon besteht. Die Verb. ist leicht zersetzlich und verwandelt sich unter Abspaltung von Benzidin in ein tiefbraunes Pulver, eine Kondensationsverb. aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. Chinon, welche wahrscheinlich die von FECHT analysierte Verb. ist. Dem braunen Prod. scheint wegen seiner Schwerlöslichkeit, seiner Unschmelzbarkeit und der Unmöglichkeit, es zu acylieren, nicht die einfache Molekulargröße zukommen. Es läßt sich verküpen und färbt Baumwolle waschecht braun. — Aus *Chloranil* und *Benzidin* gelang es nicht, ein einheitliches Prod. von bestimmter Zus. zu erhalten. Es entsteht auch hier in Toluollsg. zunächst das von FECHT beobachtete Additionsprod., die Lsg. scheidet beim Erwärmen ein dunkelbraunes Pulver ab, das als ein Gemisch aufgefaßt werden muß, in welchem vorwiegend das Kondensationsprod. *Dibenzidinodichlorchinon* (II.), höchstwahrscheinlich mit etwas Monobenzidinotrichlorchinon verunreinigt, vorliegt. Es ist ein brauner, waschechter Küpenfarbstoff, dem Umwandlungsprod. von Chinonbenzidin sehr ähnlich und jedenfalls auch ein Polymerisationsprod.



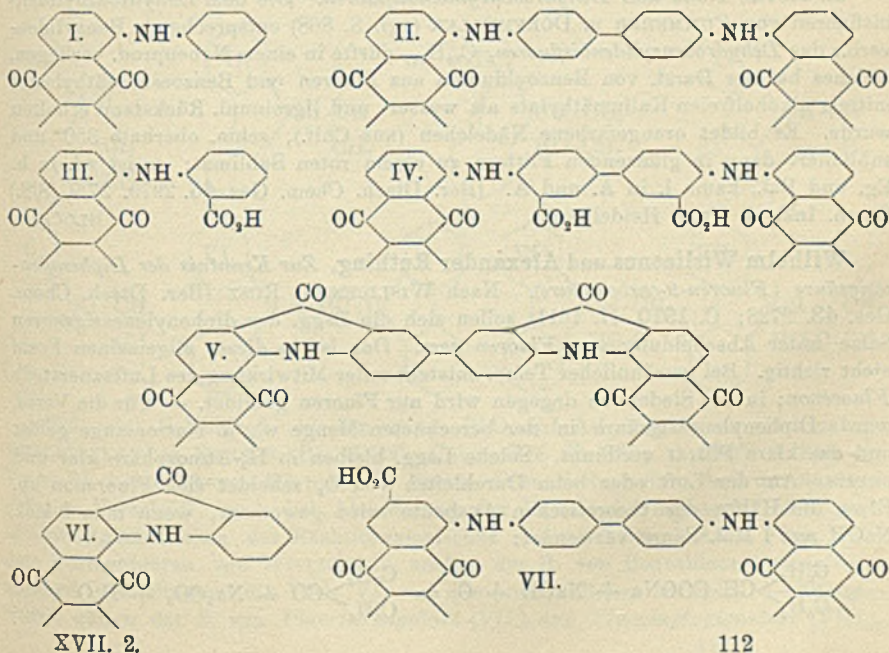
*Chinonbenzidin*,  $C_{30}H_{28}O_2N_4$ ; blauschwarze Blättchen (aus Toluol); schm. bei  $118^\circ$ , erstarrt dann sofort, wird braun und beginnt sich zu zers. unter Sublimation



von Chinon; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit schmutzigbrauner, nach dem Schmelzen mit blauer Farbe; l. in k.  $HCl$ ,  $\ddot{A}$ . u.  $A$ . mit kirschroter Farbe, welche bald in Braun umschlägt; geht beim Kochen mit  $A$ . in das Umwandlungsprod., die *Verb.*  $C_{18}H_{14}O_2N_2$  über; diese entsteht direkt aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. Chinon beim Kochen in alkoh. Lsg.; unl. tiefbraunes Pulver, zeigt keinen F.; beim Erhitzen sublimiert Chinon; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit blauer Farbe; swl. in h.  $Eg$ , Nitrobenzol u. Pyridin mit gelb- bis rotbrauner Farbe. — *Verb.*  $C_{80}H_{22}O_2N_4Cl_2$  (II.); dunkelbraunes, mikrokristallinisches Pulver; zeigt keinen F., beim Erhitzen sublimiert Chloranil ab; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit blauer Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2902–6. 27/9. [12/8.] Chem.-techn. Lab. Techn. Hochschule. München.)

BLOCH.

Kurt Brass, *Über die Oxydation von Anilidochinonen zu Benzidinderivaten.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2529; C. 1912. II. 1557.) Die Oxydation in konz. schwefelsaurer Lsg. mit Braunstein wird nun in der Anthrachinonreihe studiert. Sie erfolgt hier weniger leicht als bei Naphthochinonderivaten, aber ohne unangenehme Nebenrkk. — 1-Anilidoanthrachinon (I.) liefert hierbei *N,N'*-Bisanthrachinonyl-1-benzidin (II.), ein klar violetten Küpenfarbstoff. 1-Anthranilidoanthrachinon (III.) liefert *N,N'*-Bis[anthrachinonyl-1]-benzidin-o-dicarbonensäure (IV.). Diese Dicarbonensäure ist zum Acridonringschluß nach ULLMANN u. FODOR (LIEBIGS Ann. 381. 4; C. 1911. II. 26) befähigt; sie geht mit konz.  $H_2SO_4$  bei  $100-110^\circ$  quantitativ u. glatt in Dianthrachinon-2,1-acridon (V.) über, welches Baumwolle aus der dunkelvioletteten Hydrosulfitküpe violettbraun färbt. Bei der Oxydation des Anthrachinon-2,1-acridons (VI.) von ULLMANN u. FODOR gelangt man zu einem Küpenfarbstoff, welcher aus der Hydrosulfitküpe Baumwolle rein braun färbt; diese *Verb.* ist auch C-ärmer als das Diaacridon u. enthält Schwefel. Auch das bei der Oxydation von 1-Anilidoanthrachinon-2-carbonsäure erhältliche *N,N'*-Bis[2-carbonsäureanthrachinonyl-1]-benzidin (VII.) läßt sich nicht auf die gleiche Weise wie die Dicarbonensäure IV. ins Diaacridon überführen, sondern liefert einen rotbraunen Küpenfarbstoff, welcher nach der Analyse mit dem Diaacridon isomer ist u. sich von letzterem außer durch den Farb-



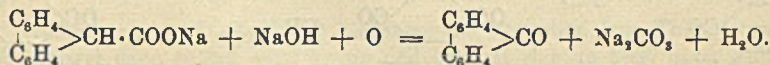


ton auch durch die Löslichkeit unterscheidet. Dagegen läßt sich die im Anthrachinonkern carboxylierte Dicarbonsäure (VII.) — dargestellt durch Kondensation von 2 Mol. 1-Chloranthrachinoncarbonsäure und 1 Mol. Benzidin — nach Angaben der Badischen Anilin- u. Sodafabrik (Brit. Patentschrift 89411) auf andere Art in das Diaeridon überführen, nämlich entweder in Trichlorbenzol bei höherer Temp. mit Phosgen oder mit Essigsäureanhydrid und wenig konz.  $H_2SO_4$ . Da das so erhaltene Diaeridon identisch ist mit dem vom Vf. aus der Dicarbonsäure IV. erhaltenen, ist durch jene vom Benzidin ausgehende Synthese der Konstitutionsbeweis für die Oxydationsprodd. von Anilidoanthrachinonen erbracht. — In tinktorieller Hinsicht zeichnen sich das Bisanthrachinonyl-1-benzidin und seine Derivate weniger durch Schönheit ihrer violetten bis braunvioletten Färbungen, als durch Echtheit derselben aus, worin sie Bis- $\alpha$ -naphthochinonyl-2-benzidine noch übertreffen.

Experimenteller Teil. *N,N'*-Bisanthrachinonyl-1-benzidin,  $C_{40}H_{24}O_4N_2$  (II.); violettbraunes Pulver von mkr. violetten Krystallen (aus Chinolin); F. 311°; l. in Nitrobenzol, h. Bzl. und Eg., wl. in h. A.; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit olivgrüner Farbe. — *N,N'*-Bisanthrachinonyl-1-benzidin-o-dicarbonsäure,  $C_{42}H_{24}O_8N_2$  (IV.); violettrote Krystallmasse feinsten Nadelchen (aus Chinolin); mkr. blaßviolette, teils hornartig gebogene, teils vierkantig prismatische Krystalle; schm. undeutlich nahe bei 360°; wl. in Anilin mit violetter, in h. Nitrobenzol mit kirschroter Farbe, in konz.  $H_2SO_4$  mit grüner Farbe. — *Dianthrachinon-2,1-acridon*,  $C_{42}H_{20}O_8N_2$  (V.); stumpfviolettes Pulver von mkr. blaßvioletten Kryställchen; hat keinen F.; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit oranger Färbung; l. in sd. Nitrobenzol mit rötlicher Farbe. — *Bis- $\alpha$ -naphthochinonyl-2-benzidin*,  $C_{38}H_{20}O_4N_2$ ; aus Anilido- $\alpha$ -naphthochinon mit Braunstein u. konz.  $H_2SO_4$  bei -12°; wird durch Fällen der kirschroten Nitrobenzollsg. mit Xylol gereinigt; sl. in Pyridin und Anilin; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit braunvioletter Farbe (Anilido- $\alpha$ -naphthochinon mit safraninroter Farbe); färbt Baumwolle aus der Küpe waschecht braunviolett. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2907—12. 27/9. [12/S.] Chem. techn. Lab. Techn. Hochschule München.) BLOCH.

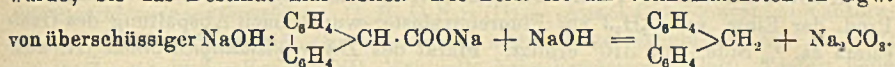
R. Stollé, *Notiz über Dehydrobenzylidenbisfluoren*. Die dem Dehydroäthylidenbisfluoren von PUMMERER u. DORFMÜLLER (vgl. S. 868) entsprechende Benzylidenverb., das *Dehydrobenzylidenbisfluoren*,  $C_{28}H_{22}$ , dürfte in einem Nebenprod. vorliegen, welches bei der Darst. von Benzoylfluoren aus Fluoren und Benzoesäureäthylester mittels alkoholfreien Kaliumäthylats als wasser- und ligroinunl. Rückstand erhalten wurde. Es bildet orangefarbene Nadelchen (aus Chlf.), schm. oberhalb 350° und sublimiert dann in glänzenden Flittern zu einem roten Sublimat; es ist wl. in h. Eg. und Bzl., kaum l. in Ä. und A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2979. 27/9. [8/S.] Chem. Inst. d. Univ. Heidelberg.) BLOCH.

Wilhelm Wislicenus und Alexander Ruthing, *Zur Kenntnis der Diphenylenessigsäure (Fluoren-9-carbonsäure)*. Nach WISLICENUS, RUSZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2728; C. 1910. II. 1611) sollen sich die Lsgg. der diphenylenessigsäuren Salze unter Abscheidung von *Fluoren* zers. Das ist in dieser allgemeinen Form nicht richtig. Bei gewöhnlicher Temp. entsteht unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs *Fluorenon*; in der Siedehitze dagegen wird nur Fluoren gebildet. — Für die Vers. wurde Diphenylenessigsäure in der berechneten Menge w., n. Natronlauge gelöst und das klare Filtrat verdünnt. Solche Lsgg. bleiben in  $H_2$ -Atmosphäre klar und unzers. An der Luft oder beim Durchleiten von  $O_2$  scheidet sich Fluorenon ab. Etwa die Hälfte der theoretischen Ausbeute wird gewonnen, wenn man 2 Mol. NaOH auf 1 Mol. Säure verwendet:



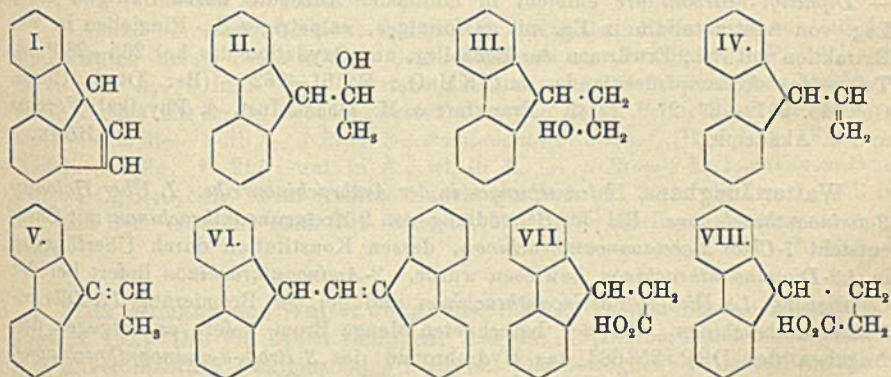


In sd. Lsgg. fällt selbst dann im wesentlichen Fluoren, wenn man  $O_2$  einleitet. Die Hälfte der berechneten Menge konnte gewonnen werden, wenn eine Lsg. des diphenylessigsäuren Na am absteigenden Kühler unter Ersatz des W. destilliert wurde, bis das Destillat klar abließ. Die Zers. ist am vollkommensten in Ggw.



(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2770—71. 27/9. [11/8.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)  
JOST.

Fritz Mayer, *Untersuchungen in der Fluorenreihe. Fluoranthren*, für das FITTIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 2141) die Konstitution I. nahezu einwandfrei bewiesen hat, ist heute kaum mehr zu beschaffen, weil die Quecksilbergewinnung in Idria eingegangen ist, und es sich auch in den hochsd. Bestandteilen des Teeres in geringerer Menge vorfindet als früher. Die Best. des KW-stoffes erfolgt durch Oxydation mit  $CrO_3$  zu Diphenylenketocarbonsäure. Vf. erhielt aus Phenanthren-nachlauf nur 1—3,4% der S., während FITTIG seinerzeit einen Gehalt von 15 bis 18% fand. Diese Abweichung erklärt sich dadurch, daß die damals verwendete Kännelkohle abgebaut ist und auch die Bedingungen bei der Kohlendest. andere geworden sind. — Unter den beim Leiten eines Gemisches von Bzl. u. Inden durch eine zur dunklen Rotglut erhitzte Glasröhre erhaltenen Prodd. konnte nur Chrysen nachgewiesen werden. — Erhitzt man das Einwirkungsprod. von Fluorenoxalester mit Äthyljodid direkt nach der Verseifung ohne weitere Reinigung über  $PbO$ , so läßt sich aus dem rohen Reaktionsprod. in sehr geringer Menge ein Pikrat vom F. 155—156° fällen, das ein Derivat eines *Diphenylenäthylcarbinols* (II. oder III.) ist; dest. man jedoch das rohe Äthylfluoren, sowie das Reaktionsprod. nach der Einw. des  $Pb$ , so fällt das ebenfalls bei 156° schm. Pikrat des *Äthylidenfluorens* (V.); die von GRAEBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4145; C. 1904. II. 1653) vermutete B. von *Methylphenanthrenen* tritt also nicht ein. Dest. man nicht, so bleibt offenbar die Rk. bei II. oder III. stehen; dest. man, so schreitet sie nach V. unter Wasserabspaltung und intermediärer B. von IV. fort.



Ein rotes Nebenprod. der Einw. von  $PbO$  auf Äthylfluoren ähnelt dem von WISLIGENUS und DENSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 765; C. 1902. I. 813) als Verb. VI. beschriebenen Körper; Vf. konnte diese Verb. weder nach der dort gegebenen Vorschrift, noch bei Abänderung der Versuchsbedingungen selbst nach monatelangem Stehen des Reaktionsgemisches nicht erhalten. Auch Verss., aus dem Formylfluoren von WISLIGENUS analog der B. von Benzalfluoren aus Benzaldehyd und Fluoren die Verb. VI. zu gewinnen, blieben erfolglos. — Weitere Verss. galten der B. von *Fluorenessigsäure* (VII.) und *Fluorenpropionsäure* (VIII.),



die jedoch nicht durch Ringschluß zu Fluoranthenderivaten kondensiert werden konnten. Auch der Weg über die *Diphenyl-3-carbonsäure* kommt für die Darst. von Fluoranthenderivaten wegen der zu geringen Ausbeute nicht in Frage.

Experimenteller Teil. Das noch viel unverändertes Fluoren enthaltende Prod. der Einw. von  $C_2H_5J$  auf Fluorenoxalester wurde nach Abspaltung des Oxal-esters ca.  $\frac{1}{4}$  Stde. auf  $310^\circ$  erhitzt. Pikrat des *Diphenylenäthylcarbinols* (II. oder III.),  $C_{21}H_{17}O_8N_3$ , dunkelbraune Nadeln (aus A.), F.  $155-156^\circ$ ; Ausbeute sehr gering. — *Nebenprod.*,  $C_{15}H_{10}$ , rote Nadelchen (aus sd. Toluol), schm. noch nicht bei  $360^\circ$ , gelb l. in sd. Toluol, fast unl. in A. — Einmal wurden bei dieser Rk. auch geringe Mengen eines Körpers vom F.  $241^\circ$  (weiße Nadeln) erhalten, wahrscheinlich Dibiphenylenäthan. — Gereinigtes Äthylfluoren vom Kp.  $306-310^\circ$  wurde mit der  $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge  $PbO$  1 Stde. erhitzt. Pikrat des *Äthylidenfluorens* (V.),  $C_{21}H_{15}O_7N_3$ , gelbe Nadeln (aus A.), F.  $155-156^\circ$ ; identifiziert mit dem Pikrat von nach ULLMANN synthetisiertem Äthylidenfluoren. — Rotes Nebenprod.,  $C_{15}H_{10}$  oder  $(C_{16}H_{10})_x$ , nicht identisch mit dem Nebenprod. der 1. Rk.; F.  $300-310^\circ$ , Menge minimal.

*Fluorenessigsäure*,  $C_{16}H_{14}O_2 = VII.$ , entsteht durch 3-stdg. Kochen von je 1 Mol. Fluorenoxalester, Natriumäthylat u. Bromessigester in absol. A. u.  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen des Abdampfrückstandes mit  $20\%_{ig}$  NaOH; Krystalle (aus verd. Eg.), F.  $129-130^\circ$  nach vorherigem Erweichen. — *Methylester*,  $C_{16}H_{14}O_2$ , aus der S. mit  $CH_3OH + H_2SO_4$ ; Krystalle (aus  $CH_3OH$ ), erweicht bei  $58^\circ$ , F.  $60^\circ$ . — Beim Erhitzen der S. mit Natronkalk dest. *Methylfluoren* (Krystalle mit  $CH_3OH$ , F.  $46^\circ$ ) u. etwas Fluoren. Weder durch Erhitzen mit  $ZnCl_2$ , noch mit Thionylchlorid konnte Ringschluß erzielt werden. — Das beim Erhitzen mit  $PCl_5$  entstehende Chlorid gibt mit  $NH_3$  in Bzl. das *Amid*,  $C_{15}H_{12}ON$ , Nadelchen (aus Bzl.), F.  $189^\circ$ . — Bei ca.  $200^\circ$  geht das Chlorid unter Abspaltung von  $HCl$  in eine graue, amorphe M. über, die bei der Zinkstaubdest. Fluoren liefert. — *Fluorenpropionsäure*,  $C_{16}H_{14}O_2 = VIII.$ , wird analog VII. aus Fluorenoxalester und  $\beta$ -Jodpropionsäureester mit Na in A. erhalten; weiße Nadeln (aus Eg. u. W.), F.  $144^\circ$ . — Durch Einw. von  $AlCl_3$  auf das mit  $PCl_5$  entstehende Chlorid in Lg. ließ sich kein Ringschluß bewirken. — *Diphenyl-3-carbonsäure* entsteht in minimaler Ausbeute durch Sättigen einer Lsg. von Acet-m-tolidin in Eg. mit gasförmiger, salptryger S., Eingießen in W., Extraktion mit Bzl., Erwärmen der Benzollsg. und Oxydation des bei  $265-280^\circ$  sd. Teiles des Abdampfrückstandes mit  $KMnO_4$ ; F.  $161-162^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2579-87. 27/9. [21/7.] Frankfurt a. M. Chem. Inst. d. Physikal. Vereins und d. Akademie.)

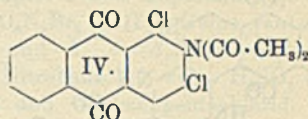
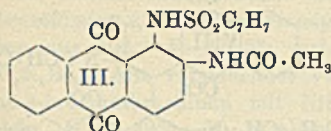
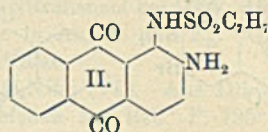
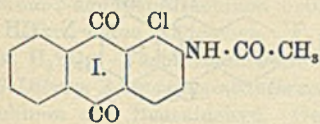
HÖHN.

Walter Junghans, *Untersuchungen in der Anthrachinonreihe. I. Über Halogen-2-aminoanthrachinone*. Bei der Behandlung von 2-Acetaminoanthrachinon mit Chlor entsteht 1-Chlor-2-acetaminoanthrachinon, dessen Konstitution durch Überführung in 1,2-Diaminoanthrachinon bewiesen wurde. 2-Aminoanthrachinon liefert bei der Chlorierung 1,3-Dichlor-2-aminoanthrachinon und bei der Bromierung 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon. Mit der berechneten Menge Brom liefert es entgegen den Angaben des DRP. 253 683 das Hydrobromid des 3-Brom-2-aminoanthrachinons, dessen Konstitution durch Entamidierung und durch Überführung in ein Thiazol bewiesen wurde. Kocht man das vorher erwähnte 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon mit einer Verb., die Brom aufnehmen kann (z. B. Eg. oder Anilin), so wird das 1-ständige Bromatom eliminiert.

Experimenteller Teil. 1-Chlor-2-acetaminoanthrachinon,  $C_{16}H_{10}O_3NCl$  (I.). Aus 2-Acetaminoanthrachinon mit Chlor u. Natriumacetat in Eg. Gelbliche Nadelchen aus Eg. oder A. F.  $241-242^\circ$ ; unl. in Ä., ll. in h. Eg. Liefert bei der Verseifung mit Schwefelsäure oder Kalilauge 1-Chlor-2-aminoanthrachinon,  $C_{14}H_8O_2NCl$  (analog I.). Orangefarbige Nadeln aus Toluol, rotbraune Blättchen aus Xylol.



F. 237°; swl. in A. und Ä. Konz.  $H_2SO_4$  löst rot, beim Erwärmen blaurot. — *1-p-Toluolsulfamino-2-aminoanthrachinon*,  $C_{21}H_{20}O_4SN_2$  (II.). Aus 1-Chlor-2-aminoanthrachinon u. p-Toluolsulfamid. Gelbrote Blättchen aus Eg. u. Xylol. F. 239°; swl. in Ä., zwl. in A. Konz.  $H_2SO_4$  löst gelb, beim Erwärmen violett. — *1-p-Toluolsulf-2-acetdiaminoanthrachinon*,  $C_{23}H_{18}O_5N_2S$  (III.). Aus 1-Chlor-2-acetaminoanthrachinon u. p-Toluolsulfamid. Rosettenförmig angeordnete Nadeln aus Eg. F. 207°; swl. in Ä., wl. in A. Konz.  $H_2SO_4$  löst gelb, beim Erwärmen violett. Liefert beim Stehen mit  $H_2SO_4$  das schon bekannte *1,2-Diaminoanthrachinon*.



*1,3-Dichlor-2-aminoanthrachinon*,  $C_{14}H_7O_2NCl_2$  (analog IV.). Aus 2-Aminoanthrachinon mit Chlor in Eg. oder mit Salzsäure und Kaliumchlorat. Gelbbraune Nadeln aus Eg. F. 231°; swl. in A. und Ä. Konz.  $H_2SO_4$  löst gelbrot. — *1,3-Dichlordiacetyl-2-aminoanthrachinon*,  $C_{18}H_{11}O_4NCl_2$  (IV.). Aus vorstehender Verb. mit Essigsäureanhydrid. Blättchen aus Eg. F. 199°; wl. in Ä., zwl. in A. Konz.  $H_2SO_4$  löst gelbrot, beim Erwärmen rot. — *1,3-Dichlorbenzoyl-2-aminoanthrachinon*,  $C_9H_{11}O_5NCl_2$ . Aus Dichloraminoanthrachinon beim Kochen mit Nitrobenzol und Benzoylchlorid. Gelbliche Nadeln aus Xylol. F. 227°; swl. in A. und Ä. Konz.  $H_2SO_4$  löst gelb, beim Erwärmen rot. — *1,3-Dichloranthrachinon*,  $C_{14}H_6O_2Cl_2$ . Aus 1,3-Dichlor-2-amino- oder 2,4-Dichlor-1-aminoanthrachinon durch Diazotierung. F. 203°; swl. in A. und Ä., zll. in h. Eg.

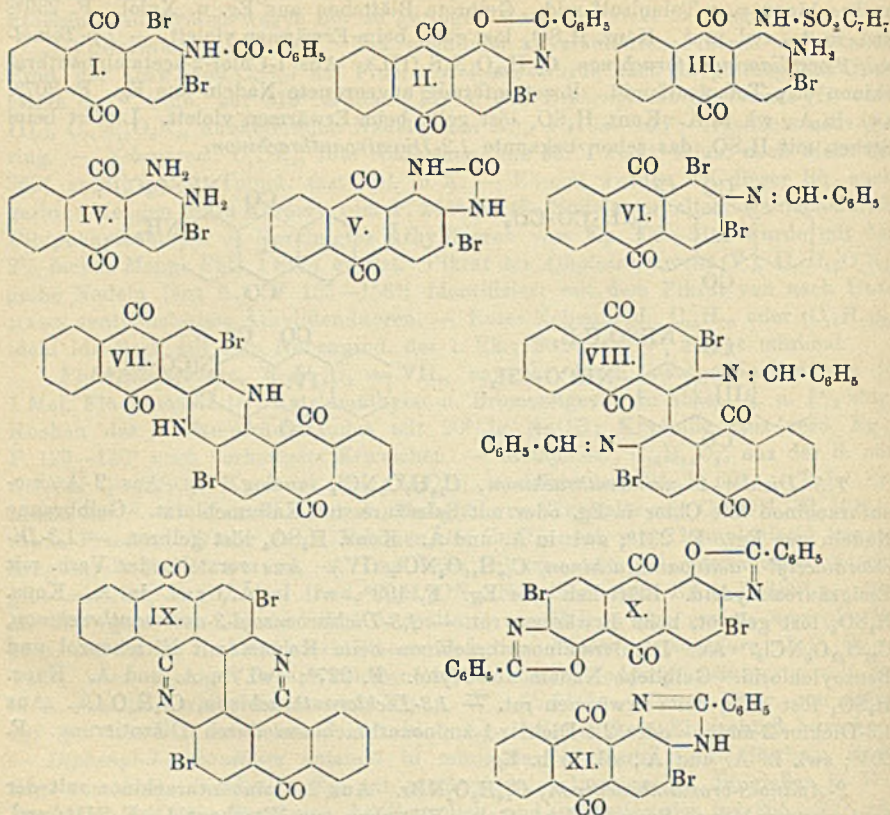
*2-Amino-3-bromanthrachinon*,  $C_{14}H_8O_3NBr$ . Aus 2-Aminoanthrachinon mit der äquivalenten Menge Brom in Eg. Gelbe Blättchen aus Nitrobenzol. F. 311°; swl. in A. und Ä., l. in h. Eg. Entsteht auch aus *1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon* beim Kochen mit Eg. u. Bromwasserstoffsäure und liefert bei weiterer Bromierung andererseits diese Verb. — *3-Brom-2-acetaminoanthrachinon*,  $C_{16}H_{10}O_5NBr$ . Farblose Nadeln aus Eg. F. 217°; unl. in Ä., wl. in A. — *3-Brom-2-benzoylaminoanthrachinon*,  $C_{21}H_{13}O_5NBr$ . Fast farblose Nadeln aus Bzl. F. 279°; swl. in A., zll. in Eg. und Bzl. (LIEBIGS Ann. 399. 316—30. 2/9. [19/6.] Berlin. Technolog. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Fritz Ullmann und Walter Junghans, *Über 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon*. (Vgl. S. 154.) Die Vff. haben gefunden, daß das *1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon* eine außerordentlich reaktionsfähige Verb. ist. Die Beweglichkeit des  $\alpha$ -Bromatoms bei Ggw. von Kupfersalzen als Katalysator ist außerordentlich groß. So liefert das Benzoylderivat (I.) bei längerem Erhitzen *3-Bromanthrachinonylphenyloxazol* (II.). Mit p-Toluolsulfamid liefert das Dibromaminoanthrachinon bei niedriger Temperatur *3-Brom-2-amino-1-p-toluolsulfaminoanthrachinon* (III.) aus dem durch Verseifung glatt *3-Brom-1,2-diaminoanthrachinon* (IV.) entsteht. Mit Urethan liefert Dibromaminoanthrachinon direkt das *Bromoxyanthrimidazol* (V.). Mit Kupfer entsteht aus Dibromaminoanthrachinon *Dibromindanthren* (VII.). Wenn man aber die Benzalverb. des Dibromaminoanthrachinons (VI.) mit Kupfer kondensiert, entsteht *Dibrom-*



*dibenzalaminiodanthrachinonyl* (VIII.), das mit Mineralsäuren in *Dibromflavanthren* (IX.) übergeht.



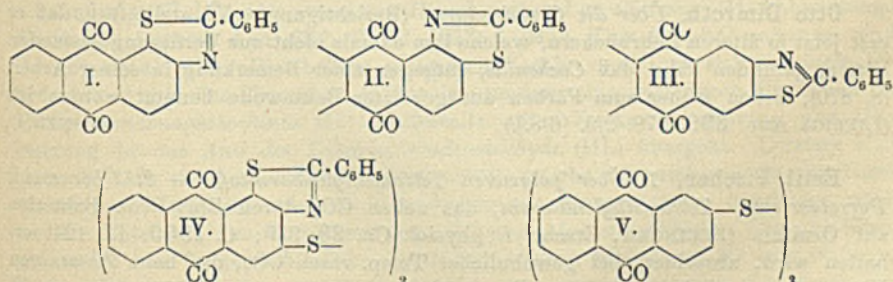
**Experimenteller Teil.** *1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon* (analog I.). Aus 2-Aminoanthrachinon u. Brom. Liefert beim Kochen mit Benzoylchlorid in Nitrobenzol oder mit Benzoesäureanhydrid *3-Bromanthrachinonylphenyloxazol*, C<sub>21</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NBr (II.). Gelbe Blättchen aus Nitrobenzol und Pyridin. F. 325°; unl. in A. und Ä. Aus der Küpe wird Baumwolle schwach gelb gefärbt. Liefert beim Kochen mit 80%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> *1-Oxy-2-amino-3-bromanthrachinon*. Rotbraune, metallisch glänzende Nadeln aus Chlorbenzol. F. 269°. Verd. Natronlauge löst blauviolett. — *1,3-Dibrom-2-dibenzoylaminoanthrachinon*, C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>N (analog I.). Aus Dibromaminoanthrachinon und Benzoylchlorid in Nitrobenzol. Gelbliche Nadeln aus Eg. und Bzl. F. 233°; swl. in A. und Ä., zll. in h. Lg. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst gelb, beim Erwärmen gelbrot. In analoger Weise liefert *1,3,5,7-Tetrabrom-2,6-diaminoanthrachinon* beim Kochen mit Benzoylchlorid in Naphthalin *3,7-Dibromanthrachinon-1,2,5,6-diphenyloxazol*, C<sub>23</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (X). Gelbliche Nadelchen aus Nitrobenzol. F. über 360°; swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst gelbbrot. — *3-Brom-2-amino-1-p-toluolsulfaminoanthrachinon*, C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>BrS (III.). Aus 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon und p-Toluolsulfamid. Gelbbraune Krystalle aus Chlorbenzol. F. 237,5°; swl. in A. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst gelbrot, beim Erwärmen violett. — *1,2-Diamino-3-bromanthrachinon*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br (IV.). Aus voriger Verb. beim Erwärmen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dunkelrote, metallisch glänzende Krystalle aus



Pyridin. F. 312°; wl. in Ä., A. und Eg. — *2-Phenyl-3-brom-1,2-anthrachinonimidazol*,  $C_{21}H_{11}O_2N_2Br$  (XI). Aus 3-Brom-1,2-diaminoanthrachinon und Benzaldehyd oder aus 3-Brom-2-amino-1-p-toluolsulfaminoanthrachinon u. Benzoylchlorid. Gelbgrüne Nadeln aus Pyridin. F. 292°; unl. in W. und Ä., wl. in A. — Na-Salz. Rotbraun. — Hydrochlorid. Farblos. — *3-Brom-1,2-oxyanthrimidazol*,  $C_{15}H_7O_3N_2Br$  (V.). Aus 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon u. Urethan bei Ggw. von Kupferacetat. Gelbgrüne Nadeln aus Eg. F. ca 370°; swl. in A., Ä., Eg. Rot l. in Alkali und Carbonaten. — *3,3-Dibromindanthren*,  $C_{28}H_{12}O_4N_2Br_2$  (VII.) (DRP. 158 474). Aus 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon beim Erhitzen in Nitrobenzol bei Ggw. von Kupferacetat. Mkr., blaue Nadelchen. F. ca. 515°; unl. in A., Ä. und Eg. Olivgrün l. in konz.  $H_2SO_4$ . Färbt Baumwolle aus der Küpe blau.

*1,3-Dibrom-2-benzalaminoanthrachinon*,  $C_{31}H_{11}O_2NBr_2$  (VI). Aus Dibromaminoanthrachinon und Benzaldehyd. Gelbgrüne Nadelchen aus Bzl. F. 195°; swl. in A. und Ä. Liefert beim Erhitzen mit Naturkupfer C und Naphthalin *3,3'-Dibrom-2,2'-dibenzalamino-1,1'-dianthrachinonyl*,  $C_{42}H_{22}O_4N_2Br_2$  (VIII.). Gelbe, rautenförmige Blättchen aus Bzl. F. 295,5°; swl. in A. und Ä. — *3,3-Dibromflavanthren*,  $C_{28}H_{10}O_2N_2Br_2$ . Aus vorstehender Verb. mit Nitrobenzol u. konz.  $H_2SO_4$  oder aus 2-Amino-3-bromanthrachinon mit Nitrobenzol und Antimonpentachlorid. Braune Nadelchen. F. ca. 495°; unl. in allen Lösungsmitteln. Rotbraun l. in konz.  $H_2SO_4$ . Baumwolle wird aus der Küpe blau gefärbt. (LIEBIGS Ann. 399. 330—45. 2/9. [19/6.] Berlin. Technolog. Inst. d. Univ.) POSNER.

Fritz Ullmann und Walter Junghans, *Über Anthrachinonthiazole*. Behandelt man o-Halogenaminoanthrachinone mit thiolbenzoesaurem Kalium, so entstehen unter Verwendung von sd. Naphthalin als Lösungsmittel direkt Phenylthiazolderivate. Das aus *1-Chlor-2-aminoanthrachinon* erhaltene Prod. (I.) erwies sich als identisch mit dem aus *Benzal-2-aminoanthrachinon* (F. 195° [korr.]) durch Verschmelzen mit Schwefel bei Ggw. von Naphthalin hergestellten Farbstoff (vgl. Aktien-Ges. f. Anilinfabrikation, DRP. 229165; C. 1911. I. 182\*). Bei 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon führt die Einw. von Kaliumthiolbenzoat in Amylalkohol nicht nur zur B. des Thiazols, sondern es tritt gleichzeitig das zweite in 3-Stellung befindliche Bromatom in Rk. und wird durch Schwefel ersetzt. Das Endprod. hat Formel IV. *1-Chloranthrachinon* reagiert mit Kaliumthiolbenzoat in Amylalkohol unter B. des 1,1'-Dianthrachinonyldisulfids; offenbar entsteht hierbei intermediär Benzoylmercaptoanthrachinon; dieses wird sofort verseift und das entstandene Mercaptan oxydiert. Verwendet man dagegen 2-Chloranthrachinon, so erfolgt, wie vorauszusehen war, keine Umsetzung, während unter Verwendung der Bromverb. 2,2'-Dianthrachinonyldisulfid erhalten wurde.



*2-Phenyl-4,5-[2,1-anthrachinon]-thiazol*,  $C_{21}H_{11}O_2NS$  (I); gelbgrüne Nadeln (aus 20 Tln. Nitrobenzol); F. 291° (korr.); l. in Xylol, wl. in Pyridin, swl. in Eg. und Bzl., unl. in Ä., A. und Aceton; konz.  $H_2SO_4$  wird olivbraun gefärbt; bildet eine



violette, alkal. Hydrosulfitküpe; geht durch Luftyoxydation in ein grünlichgelbes Gelb über. — *2-Phenyl-4,5-[1,2-anthrachinon]-thiazol*,  $C_{21}H_{11}O_2NS$  (II.); aus 1-Amino-2-brom-anthrachinon und Kaliumthiobenzoat mit Naphthalin bei 220—230° nach 3 Stdn.; hellbraune Nadelchen (aus Nitrobenzol); F. 260° (korr.); ll. in Pyridin und Anilin, wl. in h. Eg. und in KW-stoffen, unl. in Ä., A. und Aceton; die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist gelbbraun; die alkal. Hydrosulfitküpe ist violett und färbt Pflanzenfaser beim Verhängen gelb. — *2-Phenyl-4,5-[2,3-anthrachinon]-thiazol*,  $C_{21}H_{11}O_2NS$  (III.); aus 2-Amino-3-bromanthrachinon; schwach gelbliche, spießförmige Krystalle (aus Nitrobenzol); F. 336—337° (korr.); l. in h. Anilin, wl. in h. Pyridin, unl. in Eg., Aceton etc.; konz.  $H_2SO_4$  wird orange gefärbt; zeigt keinen Farbstoffcharakter. — *Di-[phenylthiazol-2,1,2',1'-anthrachinonyl]-3,3'-disulfid*,  $C_{48}H_{20}O_4N_2S_4$  (IV.); amorph, gelbgrün; schm. unscharf bei etwa 385°; l. in h. Nitrobenzol, Anilin und Pyridin, sonst unl.; konz.  $H_2SO_4$  löst mit olivgrüner Farbe; die alkal. Hydrosulfitküpe ist violett und färbt Pflanzenfaser in gleichen Tönen; beim Verhängen wird die Farbe trüb gelbgrün. — *Anthrachinon-1,1-disulfid*,  $C_{28}H_{14}O_4S_2$  (V.); gelbe, rautenförmige, glänzende Krystalle (aus Nitrobenzol); F. 359°; swl., außer in Pyridin. (LIEBIGS Ann. 399. 345—52. 2/9. [19/6.] Technol. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

Ch. Dhéré und L. Ryncki, *Über die Absorption der sichtbaren und ultravioletten Strahlen durch die carotinoiden Farbstoffe*. (Vgl. DHÉRE und ROGOWSKI, C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 653; C. 1912. II. 1925.) Krystallisiertes, reines, nach dem Verf. von TSCHIRCH dargestelltes Carotin zeigte in äth. Lsg. (ca. 0,01 g gel. in 1 l) nachstehendes Absorptionsspektrum:

Schichthöhe	Band I.	Band II.	Band III.	Letzte Linie
10 mm . . . .	489,2—474,1	457,0—443,1	Spuren	214,4 $\mu\mu$
20 „ . . . .	492,1—470,0	460,9—439,3	433,0—415,2	220,4 „
35 „ . . . .	496,9	—	410,5	231,3 „

Eine andere Probe von krystallisiertem Carotin, welche teilweise nach dem Verf. von TSWETT dargestellt worden war, zeigte eine noch etwas größere Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht. Ein aus Blättern von *Taxus baccata* nach dem Verf. von TSWETT dargestelltes Gemisch von  $\alpha$ -,  $\alpha'$ - und  $\alpha''$ -Xanthophyll zeigte in äth. Lsg. von mittlerer Schichthöhe ein Band  $\lambda = 482,5$ —467,5, ein zweites von  $\lambda = 453,9$ —435,8, ein drittes von  $\lambda = 424,6$ —413,1 und die letzte Linie bei  $\lambda = 226,5$ . — Die carotinoiden Farbstoffe zeigen also für alle ultravioletten Strahlen bis zu  $\lambda = 225$  eine relativ große Durchlässigkeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 501—4. [22/9.\*]) DÜSTERBEHN.

Otto Dimroth, *Über die Carminsäure*. (Berichtigung.) Vf. stellt fest, daß er erst jetzt in älteren Lehrbüchern, welche ihm damals nicht zur Verfügung gestanden hätten, gefunden habe, daß *Cochennille*, entgegen einer Bemerkung in seiner Arbeit (S. 870), schon früher zum Färben auf gebeizter Baumwolle benutzt worden ist. (LIEBIGS Ann. 399. 378. 2/9. [6/8.]) POSNER.

Emil Fischer, 1. *Über polymeren Tetramethylenharnstoff*. — 2. *Über einige Pyrrolderivate*. Tetramethylen-diamin, das neben  $CO_2$  durch Einw. von Bakterien auf Ornithin (ELLINGER, Ztschr. f. physiol. Ch. 29. 339; C. 1900. II. 124) erhalten wird, absorbiert bei gewöhnlicher Temp. rasch  $CO_2$ , das beim Zusatz von Mineralsäuren wieder entweicht. Durch 12-stünd. Erhitzen der Kohlensäureverb. in geschlossenen Rohr auf 220° entsteht eine Substanz der empirischen Zus.  $C_5H_{10}N_2O$ , entsprechend einem Tetramethylenharnstoff,  $NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH$ ; nach ihrem



Verh. ist die Substanz als ein Polymeres des Tetramethylenharnstoffs anzusprechen. Sie bräunt sich beim Erhitzen von 260° ab und wird über 320° ganz schwarz; swl. oder unl. in W., Alkali, sehr verd. SS. und den gebräuchlichen organischen Solvenzien; gibt beim Erhitzen mit CaO Tetramethyldiamin, ebenso bei 16-stünd. Erhitzen mit HCl (D. 1,19) im geschlossenen Rohr auf 150°, während sie beim Erhitzen mit HCl auf 100° nicht zersetzt wird.

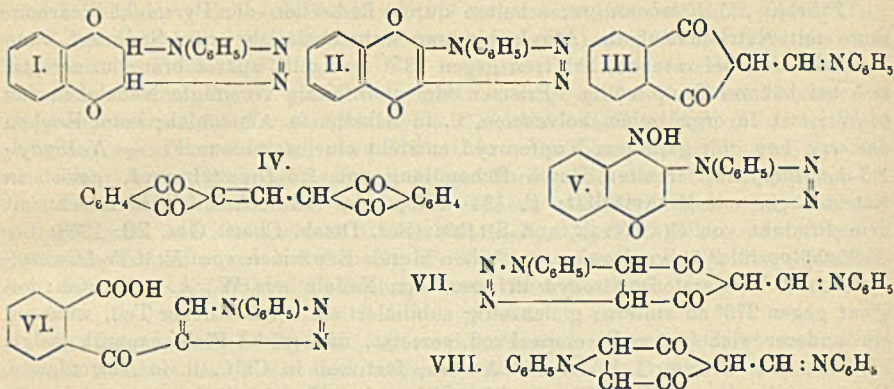
*Pyrrolin-2,5-dicarbonensäure*, erhalten durch Reduktion der Pyrrol-2,5-dicarbonensäure mit Natriumamalgam (Äthylenbindung wahrscheinlich in 3,4-Stellung), ohne F.; färbt sich bei raschem Erhitzen gegen 235° erst gelb, später braun u. zersetzt sich bei höherer Temp. völlig. Prismen oder sternförmig vereinigte Nadelchen aus h. W.; swl. in organischen Solvenzien, ll. in Alkalien u. Ammoniak; beim Kochen der wss. Lsg. mit gefälltem Kupferoxyd entsteht eine weinblaue Fl. — *N-Methyl-2,5-diacetylpyrrol*, erhalten durch Behandlung von *2,5-Diacetylpyrrol*, gelöst in Natronlauge, mit Methylsulfat; F. 134—135°, sehr wahrscheinlich identisch mit dem Produkt von CIAMICIAN und SILBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 1368). — *N-Methylpyrrol-2,5-dicarbonensäure*, erhalten durch Erwärmen von *N-Methyldiacetylpyrrol* mit Wasserstoffsperoxyd in wss. Lsg., Nadeln aus W., A. u. Aceton; beginnt gegen 275° zu sintern; gleichzeitig sublimiert ein beträchtlicher Teil, während ein anderer sich unter B. eines Prod. zersetzt, das starke Fichtenspanrk. zeigt; zll. in h. A., schwerer l. in Ä. und Aceton, fast unl. in Chlf., ll. in Natronlauge, Natriumcarbonat und verd. Ammoniak; Silbersalz; Nadeln, ll. in Ammoniak; die S. ist wahrscheinlich ebenso konstituiert wie die Äthyldiacarbopyrrolsäure von BELL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 1861). — *N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolaldehyd*, erhalten durch Methylierung von  $\alpha$ -Pyrrolaldehyd mit Methylsulfat in alkal. Lsg., wasserhelles Öl vom  $K_p_{12-13}$  75—76° (korr.), zwl. in W., ll. in organischen Solvenzien; riecht ähnlich dem Benzaldehyd; färbt fuchsinschweflige S. nicht; gibt starke Fichtenspanrk.; färbt sich sehr rasch gelb, dann purpurn; wird auch bei Luftabschluß binnen 24 Stdn. tief dunkelrot, dickflüssig und scheidet allmählich dunkle, feste Massen ab; gegen Alkali beständig, wird es von Mineralsäuren in gefärbte, harzige Prodd. verwandelt. — *Phenylhydrazon*,  $C_6H_5N(CH_2)_2 \cdot CH : N_2H \cdot C_6H_5$ . Blättchen aus w. A. durch Zusatz von W.; schm. bei 127—128° (korr.) zu einer braunen Fl.; wl. in W., ll. in w. A., ll. in Ä., Aceton, Essigester, schwerer l. in Bzl. u. Lg.; gibt beim Kochen mit sehr verd.  $H_2SO_4$  den Geruch des freien Aldehyds. — *N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolaldehyd* gibt bei Oxydation mit überschüssigem Silberoxyd oder Kaliumpermanganat die von BELL beschriebene *N-Methylpyrrol- $\alpha$ -carbonsäure* vom F. 135° (unkorr.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2504—10. 27/9. [14/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)  
FÖRSTER.

Ludwig Wolff, *Anlagerung von Diazobenzolimid an Chinone*. (II. Abhandlung.) (Forts. von LIEBIGS Ann. 394. 68; C. 1913. I. 247.) I.  $\alpha$ -Naphthochinon und Diazobenzolimid. Die beiden genannten Verbb. vereinigen sich zu einem Dihydrotriazol (I), das aber nicht faßbar ist, sondern einerseits durch Oxydation in *Phenylazimidonaphthochinon* (II.), andererseits unter Stickstoffabspaltung und Umlagerung in das *Anil des Diketohydrindenaldehyds* (III.) übergeht. Letztere Umlagerung läßt sich, ähnlich wie die LINNEMANNsche Rk. und wie die von DEMJANOW und WALLACH studierte Erweiterung von Ringsystemen, durch das intermediäre Entstehen von Verbb. mit ungesättigten Atomen erklären. Der aus oben genanntem Anil freigemachte Diketohydrindenaldehyd wird durch SS. oder W. unter B. von Diketohydrinden gespalten, und letzteres kondensiert sich mit einem Teil des Aldehyds unter B. einer roten Verb. (IV.).

Experimenteller Teil. (Mitbearbeitet von R. Hercher.) *Phenylazimidonaphthochinon*,  $C_{16}H_9O_2N_3$ , (II.). Aus  $\alpha$ -Naphthochinon und Diazobenzolimid. Hell-



gelbe Blättchen aus Chlf. Sintert bei 236°, F. 241°. Nur in h. Chlf. zll. — *Monoxim*,  $C_{16}H_{10}O_2N_4$  (V.). Fast farblose Nadeln aus Aceton. Sintert bei 210°, F. 232° unter Zers., wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Gelbrot l. in w. Natronlauge. Phenylazimidonaphthochinon liefert beim Kochen mit Natronlauge und A. *Benzoylphenyltriazolcarbonsäure*,  $C_{16}H_{11}O_3N_3$  (+  $\frac{1}{2}H_2O$ ) (VI.). Farblose Nadeln mit  $\frac{1}{2}H_2O$  aus verd. A., F. (wasserfrei) 177—178°; ll. in A. und sd. W., wl. in Ä. —



Ag-Salz, Krystalle aus W. — Ba-Salz, ll. in W. *Oxim*. Amorphe Fällung, die langsam übergeht in das *Oximanhydrid*,  $C_{16}H_{10}O_2N_4$ . Weiße Nadeln aus A., F. 220°, unl. in Sodalg., wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Anil des Indandionaldehyds*,  $C_{16}H_{11}O_2N$  (III.). Aus  $\alpha$ -Naphthochinon und Diazobenzolimid. Gelbe Prismen oder Täfelchen aus Aceton oder Chlf., F. 191°, wl. in den meisten Lösungsmitteln. Rot l. in konz.  $H_2SO_4$ . — Na-Salz. Rote Nadeln. Wird von W. dissoziiert. — *Indandionaldehyd*,  $C_{10}H_8O_3$  (+  $H_2O$ ) =  $C_6H_4(CO)_2CH \cdot CHO$ . Aus dem Anil durch Kochen mit Natronlauge. Weiße Nadeln mit 1 Mol. W. F. (wasserfrei) 141°. Nimmt an der Luft wieder W. auf und schm. dann zuerst bei 125°.  $FeCl_3$  färbt rot, ll. in A. und h. Bzl., zwl. in W. und Ä. Zersetzt Carbonate. —  $NaC_{10}H_5O_3$ . Gelbe Nadelchen, l. in 20 Tln. sd. W. — Ca-Salz, Prismen, wl. in W. — *Phenylhydrazon*,  $C_{16}H_{12}O_2N_2$ . Gelbe Prismen aus A., F. 220° unter Zers., swl. in Ä. und Bzl., zll. in Eg. — Na-Salz, braunrot. — *Oxim*,  $C_{10}H_7O_3N$  (+  $H_2O$ ). Orangefarbige Nadeln mit 1 Mol. W. aus A., F. 205° unter Zers., swl. in W., ll. in A. Tiefrot l. in Sodalg. *Semicarbazon*,  $C_{11}H_9O_3N_3$ . Gelbe Nadeln, F. 233° unter Zers., wl. — Na-Salz, rotbraun. — *Indandion*,  $C_9H_6O_3$ . Aus Indandionaldehyd und h. Salzsäure. Weiße Nadeln aus Salzsäure, F. 130—131°. — *Rote Verb.*  $C_{16}H_{10}O_4$  (*Anhydrid aus Indandionaldehyd und Indandion*) (IV.). Aus Indandionaldehyd beim Erhitzen mit verd. A. oder W. oder aus Indandionaldehyd und Indandion. Rote Nadeln aus Chlf. oder Bzl., F. ca. 308° unter Zers., swl. in allen Lösungsmitteln.

II. p-Benzochinon und Diazobenzolimid. Von den vier Verb., welche aus Benzochinon u. Diazobenzolimid entstehen, sind die drei Azimidochinone früher (l. c.) beschrieben worden. Die vierte, eine *Verb.*  $C_{18}H_{14}O_2N_2$  ist Gegenstand dieser Arbeit. Wahrscheinlich ist dieselbe das *Anil des Phenylazimidopentionaldehyds* (VII.). Der zugehörige Aldehyd ließ nur in Form von Salzen darstellen. Beim Schmelzen geht das Anil unter Stickstoffentw. in das *Anil des Phenyliminpentionaldehyds* (VIII.) über.

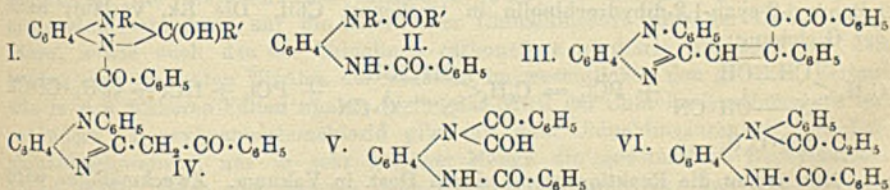
Experimenteller Teil. (Mitbearbeit von M. Körbs.) *Anil des Phenylazimidopentionaldehyds* [die schon früher (l. c.) beschriebene *Verb.*  $C_{18}H_{14}O_2N_2$ ] (VII.). Aus p-Benzochinon u. Diazobenzolimid. Gelbe Blättchen, F. 157—160° unter Zers.; l. in ca. 50 Tln. h. Aceton oder Chlf. In alkoh. NaOH zunächst unverändert l. —



*Phenylazimidopentionaldehyd*. Die Salze entstehen aus vorstehendem Anil mit KOH oder NaOH. Der freie Aldehyd läßt sich nicht darstellen, sondern zerfällt sofort unter N-Entw. —  $\text{KC}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Weiße Prismen aus 70%ig. A.; zll. in W., zwl. in A. —  $\text{NaC}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Weiße Blättchen aus verd. A., zll. in W. und A. Das Na-Salz gibt bei der Oxydation mit Natriumhypobromit ein Gemisch von 1-Phenyl-1,2,3-triazol- $\alpha$ - und - $\beta$ -carbonsäure. — *Semicarbazon*. Das Na-Salz,  $\text{NaC}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_6 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , entsteht aus dem Salz des Aldehyds mit Semicarbazid. Gelbliche Nadelchen mit  $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  aus h. W., zwl. in A. — *Anil des Phenylimin-pentionaldehyds*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$  (VIII). Aus dem Anil des Phenylazimidopentionaldehyds beim Schmelzen oder besser beim Kochen mit Xylol oder Anilin oder beim Stehen mit Cyankalium oder Natriumsulfid. Farblose Nadelchen aus A., F. 185°; ll. in Chlf., wl. in A. und Ä., swl. in W. — *Phenylimin-pentionaldehyd*. Die Salze entstehen aus dem Anil mit KOH oder NaOH. Der freie Aldehyd läßt sich nicht gewinnen. —  $\text{KC}_{12}\text{H}_8\text{O}_3\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle aus 50%ig. A.; l. in ca. 5 Tln. W. und 70 Tln. A. —  $\text{NaC}_{12}\text{H}_8\text{O}_3\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Weiße Nadeln aus 80%ig. A. Gibt mit  $\text{FeCl}_3$  tiefrote Fällung. — Ba-Salz. Prismen aus W. — *Verb.*  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ . Aus dem Anil des Phenylazimidopentionaldehyds mit Eg. Gelbes, krystallinisches Pulver aus Methylalkohol, F. 186° unter Zers. Liefert beim Erhitzen mit Natronlauge eine Säure  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ . Weiße Nadelchen aus W. oder A., F. 234°, wl. in Ä., A. und k. W. (LIEBIGS Ann. 399. 274—97. 2/9. [7/6.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.)

POESNER.

Ludwig Wolff, *Benzoylierung von Benzimidazolen*. Das vor kurzem (LIEBIGS Ann. 394. 66; C. 1913. I. 247) erwähnte eigenartige Resultat der Benzoylierung des 1-Phenyl-2-methylbenzimidazols hat Vf. veranlaßt, die Benzoylierung verschiedener sekundärer u. tertiärer Benzimidazole zu studieren. BAMBERGER u. BERLÉ erhielten bei der Benzoylierung von sekundären Benzimidazolen nicht die erwarteten Monobenzoylderivate, sondern unter Ringsprengung benzoilierte o-Phenylendiamine. Vf. hat nun gefunden, daß sich die sekundären Basen, entgegen der bisherigen Annahme, in Monobenzoylderivate überführen lassen. Die Ausbeuten hängen aber sehr von den Bedingungen ab u. sind speziell beim Benzimidazol sehr klein. Daneben entstehen Additionsprodd. von 1 Mol. Base u. 1 Mol. Benzoesäure von der Konstitution I. oder II. (wahrscheinlich II.). Dieselben gehen mit Natronlauge in die benzoilierten Phenylendiamine über und sind die Zwischenglieder bei deren B. Bei der Benzoylierung des 1-Phenyl-2-methylbenzimidazols entsteht noch ein höher benzoiliertes Körper (III.), der schon in k. alkoh. Lsg. eine Benzoyl-



gruppe abspaltet und 1-Phenyl-2-benzoylmethylbenzimidazol (IV.) liefert. Letzteres erweist sich als Keton, enthält also die Benzoylgruppe an Kohlenstoff gebunden. Die höher benzoilierte Verb. (III.) leitet sich also wahrscheinlich von der Enolform von IV. ab.

Experimenteller Teil. (Mitbearbeitet von R. Grün und F. Kolasius.)

*Formyldibenzoyl-o-phenylendiamin*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$  (V.). Aus Benzimidazol u. Benzoylchlorid mit Natronlauge, neben Benzoylbenzimidazol u. Dibenzoylphenylendiamin. Nadeln aus Chlf. + Lg., F. 155—156°. Wird leicht in Ameisensäure u. Dibenzoyl-



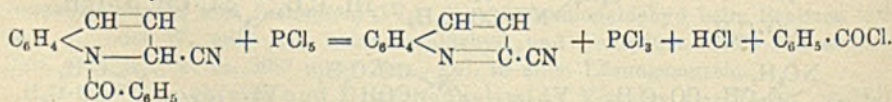
phenylendiamin gespalten. — *Benzoylbenzimidazol*,  $C_{14}H_{10}ON_2$ . Aus vorstehender Verb. beim Erhitzen oder aus Benzimidazol mit Benzoylchlorid mit NaOH, F. 92°.

*Benzoyl-2-methylbenzimidazol*,  $C_{15}H_{12}ON_2$ . Aus 2-Methylbenzimidazol und Benzoylchlorid mit NaOH. Nadeln aus verd. A., F. 86°, ll. in A. und Salzsäure, wl. in W. Wird durch Salzsäure leicht gespalten. Daneben entsteht *Acetyläthylbenzoyl-o-phenylendiamin*,  $C_{23}H_{18}O_3N_2$ . Entsteht auch aus voriger Verb. durch weitere Benzoylierung. Prismen aus Bzl. oder A., F. 154°. Zerfällt durch HCl oder NaOH in Dibenzoylphenylendiamin u. Essigsäure. Ebenso liefert 2-Äthylbenzimidazol mit Benzoylchlorid und NaOH nebeneinander folgende beiden Verbb.: *Benzoyl-2-äthylbenzimidazol*,  $C_{16}H_{14}ON_2$ . Farblose Tafeln aus Ä. + Lg., F. 89°. Wird leicht verseift. — *Propionyläthylbenzoyl-o-phenylendiamin*,  $C_{23}H_{20}O_3N_2$ . Krystalle aus Chlf. + Lg., F. 124°. Wird leicht zu Dibenzoylphenylendiamin und Propionsäure verseift.

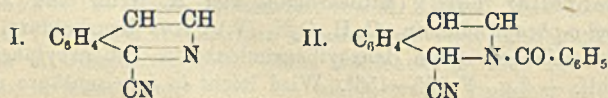
*Propionyl-o-aminodiphenylamin*,  $C_{17}H_{14}ON_2$ . Aus o-Aminodiphenylamin und Propionsäureanhydrid. Nadeln aus A., F. 144°, ll. in Chlf., zwl. in Ä. — *1-Phenyl-2-äthylbenzimidazol*,  $C_{15}H_{14}N_2$ . Aus voriger Verb. mit Salzsäure. Tafeln aus Ä. + Lg., F. 45°, wl. in W. — Hydrochlorid,  $C_{16}H_{16}N_2Cl \cdot H_2O$ . Prismen, ll. in W. u. A. Liefert mit Benzoylchlorid und NaOH *Propionylbenzoyl-o-aminodiphenylamin*,  $C_{23}H_{20}O_3N_2$  (VI). Tafeln aus A., F. 157°, wl. in Ä., ll. in Chlf. Liefert mit alkob. KOH Propionsäure u. Benzoylaminodiphenylamin. — *1-Phenyl-2-methylbenzimidazol*, liefert mit Benzoylchlorid u. NaOH folgende beiden Verbb.: *Acetylbenzoyl-o-aminodiphenylamin*,  $C_{21}H_{18}O_3N_2$  (analog VI). Nadeln aus verd. A., F. 122°, zll. in Bzl., wl. in Ä. Wird durch alkob. NaOH in Essigsäure und Benzoyl-o-aminodiphenylamin gespalten. — *Verb.  $C_{23}H_{20}O_3N_2$*  (III.?). Nadeln aus Bzl., F. 165°, zwl. in Bzl., ll. in Chlf., wl. in Ä. Liefert beim Erhitzen mit A. oder Salzsäure *Phenylbenzoyl-methylbenzimidazol*,  $C_{21}H_{16}ON_2$  (IV.). Tafeln oder Prismen aus Ä., F. 119°, ll. in Chlf. und Bzl., wl. in A. und Ä. Gibt mit  $FeCl_3$  Grünfärbung. Liefert bei der Benzoylierung vorstehende Verb.  $C_{28}H_{20}O_3N_2$  zurück. — Na-Salz. Krystallinisch. Zerfällt mit W. — Hydrochlorid,  $C_{21}H_{16}ON_2 \cdot HCl$ . Prismen, F. 240–245° unter Zers. Zerfällt mit W. — *Semicarbazon*,  $C_{22}H_{16}ON_5$ . Farblose Prismen aus Chlf. + A., F. 202°, wl. in A. und Ä. — *Phenylhydrazon*,  $C_{27}H_{22}N_4$ . Farblose Prismen aus Chlf. + A., F. 164°, wl. in A. u. Ä., zll. in Chlf. u. Bzl. (LIEBIGS Ann. 399. 297–309. 2/9. [7/6.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.)

POERNER.

**A. Kaufmann und P. Dändliker, Über eine Synthese der Chinaldin- und Isochinaldinsäurenitrile.** Das 2-Cyanchinolin entsteht bei der Einw. von  $PCl_5$  auf das von REISSERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1610; C. 1905. I. 1562) beschriebene 1-Benzoyl-2-cyan-1,2-dihydrochinolin in trockenem Chlf. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:



Man trennt die Reaktionsprodd. durch Dest. in Vakuum. Zweckmäßiger wird das Benzoylchlorid durch Schütteln mit Sodalag. verseift u. darauf das Chinaldinsäurenitril mit Wasserdampf übergetrieben. Nadeln aus Lg., F. 94°; sll. in A., Bzl., Chlf., Ä., weniger l. in W. und Lg. Wird durch SS. und Alkalien leicht zu Chinaldinsäure verseift; daher tritt letztere stets als Nebenprod. bei obigem Darstellungsverf. auf. — Das 1-Cyanisochinolin (*Isochinaldinsäurenitril* I.) wird beim

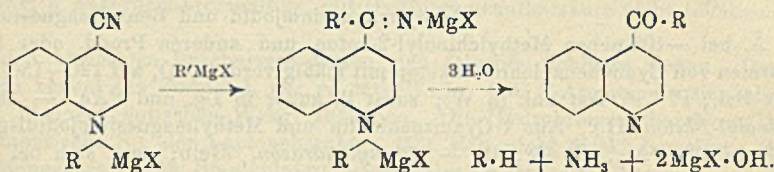




Erhitzen des von REISSERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3427; C. 1905. II. 1596) beschriebenen 2-Benzoyl-1-cyan-1,2-dihydroisochinolin (II.) mit  $\text{PCl}_5$  auf 125—130° erhalten. Krystalle aus Lg., F. 74°; sl. in Bzl., A., Ä., wl. in Lg. und W. Wird durch SS. und Alkalien zur *Isochinaldinsäure* (Nadeln aus W., F. 161°) verseift. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2924—29. 27/9. [12/7.] Genf. Univ. Lab. f. org. Chem.)

SCHMIDT.

Adolf Kaufmann, Paul Dändliker und Hans Burkhardt, *Über Chinolylketone. III.* (2. Mitteilung s. KAUFMANN, KUNKLER, PEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 57; C. 1913. I. 628.) Ketone der Chinolinreihe entstehen bei der Einw. von Organomagnesiumverb. auf die Nitrile der Chinolin-4-carbonsäure. Die Rk. verläuft in zwei Phasen, indem sich zunächst ein Molekül der Mg-Verb. an das tertiäre Stickstoffatom anlagert, u. darauf ein zweites Molekül des GRIGNARDSchen Reagens mit der Nitrilgruppe reagiert:

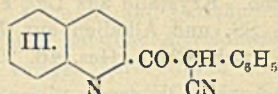
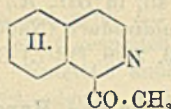
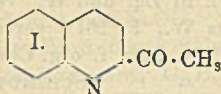


Dieser Reaktionsverlauf ergibt sich aus folgender Beobachtung. Bei der Umsetzung einer äth. Lsg. von 4-Cyanchinolin mit der äquivalenten Menge Methylmagnesiumjodid entsteht ein körniger Nd., der, mit W. zersetzt, unverändertes Cyanchinolin zurückgibt, während Methylchinolyl-4-eton sich nur in Spuren bildet. Gibt man jedoch, statt mit W. zu zersetzen, 1 Mol. Phenylmagnesiumbromid hinzu und zers. erst dann, so entsteht mit einer Ausbeute von über 80% Phenylchinolyl-4-eton. Dieser Beobachtung wurde bei den früheren Verss. dadurch Rechnung getragen, daß 1. zwei Mole der Mg-Verb. oder auch ein kleiner Überschuß davon auf die Cyanverb. zur Einw. gebracht, und 2. die Organomagnesiumverb. in die Nitrilsg. eingetragen wurden. Ferner wurde ein zu großer Überschuß der Mg-Verb. möglichst vermieden, und die Reaktionstemp. heruntersetzt (bis auf -10°), um die B. sekundärer Nebenprodd. einzuschränken. — Benzylmagnesiumchlorid verhält sich abweichend von den anderen Organomagnesiumverb., indem es an Stelle des Benzylketons das von RABE und PASTERNAK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1026; C. 1913. I. 1775) beschriebene 4-Benzylchinolin liefert. — Im Anschluß an die früheren Untersuchungen wird die Einwirkung von Organomagnesiumverbindung auf die Nitrile der Chinaldinsäure und der Isochinaldinsäure, sowie auch das der Chinolin-5-carbonsäure studiert. Während bei den beiden erst genannten Nitrilen die Reaktion im wesentlichen den gleichen Verlauf wie in den früheren Fällen nimmt, bleibt das Nitril der Chinolin-5-carbonsäure unverändert. Benzylmagnesiumchlorid gibt mit dem Chinaldinsäurenitril und Isochinaldinsäurenitril nur in sehr geringer Menge die gewünschten Benzylketone. Diese Verb. lassen sich dagegen nach einem Verf. darstellen, das sich auf die Unters. von BODROUX (C. r. d. l'Acad. des science 151. 234. 1357; C. 1910. II. 973; 1911. II. 648) in der Fett- und Benzolreihe stützt. Das Mononatriumsalz des Benzyleyanids gibt mit Chinaldinsäureäthylester das *Cyanobenzylchinolyl-2-eton*, das sich durch Kochen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in *Benzylchinolylketon* u.  $\text{CO}_2$  spalten läßt.

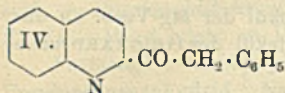
*Methylchinolyl-2-eton* (I). Aus 2-Cyanchinolin in Bzl. + Ä. mittels Methylmagnesiumjodidslg. Nadeln aus stark verd. Alkohol, F. 52°;  $\text{Kp}_{15}$  146—148°; wl. in k. W., sonst ll.; riecht jasminartig. — *Phenylhydrazon*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3$ . Gelbe Nadeln aus A., F. 154°. — *Äthylchinolyl-2-eton*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Aus 2-Cyanchinolin und Äthylmagnesiumbromid. Nadeln aus verd. A., F. 59—60°; ll., außer



in W. — *Phenylhydrazon*. Gelbe Nadeln, F. 106°. — *Phenylchinolyl-2-keton*,  $C_6H_5N \cdot CO \cdot C_6H_5$  (BESTHORN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2001; C. 1908. II. 329).



Aus Chinaldinsäurenitril und Phenylmagnesiumbromid. Blättchen aus Bzl.-Lg., F. 111°. — *Cyanobenzylchinolylketon* (III.). Man kocht Natriumamid mit Benzylcyanid und setzt das Reaktionsprod. mit Chinaldinsäureäthylester um. Nadeln aus Lg., F. 120—121°, zwl. in Lg. u. Ä., ll. in Bzl. und A., unl. in W. —



*Benzylchinolyl-2-keton* (IV.). Aus 2-Cyanchinolin, Methylmagnesiumjodid und Benzylmagnesiumchlorid in Ä. bei  $-10^\circ$  neben Methylchinolyl-2-keton und anderen Prodd. oder beim Erwärmen von Cyanobenzylchinolinketon mit mäßig verd.  $H_2SO_4$  auf 120—130°. Nadeln aus Bzl., F. 78°, fast unl. in W.; sonst ll. außer in Lg. und PAe. — *Methylisochinolyl-1-keton* (II.). Aus 1-Cyanisochinolin und Methylmagnesiumjodidlg. bei  $0^\circ$ . Nadeln aus PAe., F. 48°; ll. — *Phenylhydrazon*. Gelb; zers. sich bei  $160^\circ$ . — *Phenylisochinolyl-1-keton*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5N$ . Aus 1-Cyanisochinolin und Phenylmagnesiumbromid. Tafeln aus Lg., F. 76—77°;  $Kp_{13}$  231°; ll. in Bzl., A., Ä., weniger l. in Lg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2929—35. 27/9. [12/7.] Genf. Univ. Lab. f. organ. Chem.) SCHMIDT.

J. Gadamer, *Über das Cantharidin*. PICCARD hat durch Einw. von HJ, D. 2,0, auf Cantharidin eine Verb.  $C_{10}H_{13}O_4J_2$  erhalten, die durch Erhitzen mit Alkalien leicht in Cantharen verwandelt wird. Bei einer Wiederholung der PICCARDSchen Verss. hat Vf. außer diesem Jodkörper eine Säure  $C_{10}H_{13}O_4J$  aufgefunden und festgestellt, daß das obige Dijodid aus dieser S. entstehen muß. An Stelle der leicht zers. Jodverb. wurden dann durch Erhitzen mit HBr-Eg. die entsprechenden Bromverb. dargestellt. Erhalten wurden durchschnittlich 5—10% unverändertes Cantharidin, 50—60% neutrale, in Ä. ll., bromhaltige Verb., 50 bis 60% in Ä. ll. SS., die nur teilweise Brom enthielten und 15—20% in Ä. wl. SS., hauptsächlich Cantharsäure. Von den neutralen Verb. krystallisierte die Hälfte sehr gut; sie besaß die Formel eines *Dibromids*,  $C_{10}H_{13}O_4Br_2$ , entsprach also dem PICCARDSchen Dijodid. Aus der anderen Hälfte, welche nur langsam krystallinisch wurde, ließ sich durch fraktionierte Dest. im Vakuum eine Verb.  $C_{10}H_{11}O_3Br$  isolieren; außerdem muß sie noch ein mit dem obigen Dibromid isomeres Prod. enthalten. Der Hauptbestandteil der in Ä. ll. SS. war die *Hydrobromcantharsäure*,  $C_{10}H_{13}O_4Br$ .

Nach DANCKWORTT enthält *Cantharidin* entgegen den Angaben von H. MEYER eine COOH-Gruppe nicht vorgebildet. Cantharidin ist ein Säureanhydrid; das neutrale Salz der zugehörigen S. neigt zur Hydrolyse, so daß in Lsg. ein Gleichgewichtszustand zwischen dem neutralen Salz und dem Säureanhydrid eintritt. Das Brucinsalz ( $C_{10}H_{14}O_5 \cdot 2$ Brucin) ist dagegen ziemlich beständig. Die Verss., das Cantharidin mit Hilfe dieses Brucinsalzes in die optischen Antipoden zu spalten, verliefen negativ. *Cantharsäure* läßt sich dagegen leicht in d- und l-Cantharsäure zerlegen.

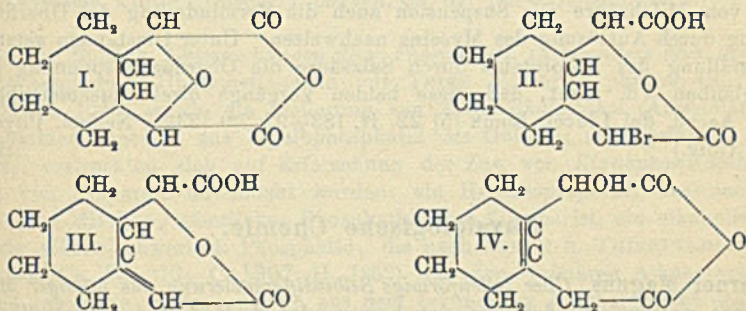
Auch die Hydrobromcantharsäure ließ sich mit Hilfe der Brucinsalze in die d- und l-S. spalten. Die Hydrobromcantharsäure kann leicht in Cantharidin und Cantharsäure übergeführt werden, u. zwar liefert opt.-akt. Hydrobromcantharsäure



i-Cantharidin und entgegengesetzt opt.-akt. Cantharsäure. Damit ist der s. Bau des Cantharidins endgültig bewiesen.

Um festzustellen, in welcher Reihenfolge die obigen Körper bei der Einw. des HBr-Eg. auf Cantharidin entstehen, wurde das krystallinische Dibromid, die opt.-akt. Hydrobromcantharsäure u. die opt.-akt. Cantharsäure mit HBr-Eg. erhitzt. Hierbei blieb das Dibromid nahezu unverändert, während die Hydrobromcantharsäure alle Körper lieferte, welche auch aus Cantharidin unter den gleichen Versuchsbedingungen entstehen, vor allem Cantharidin selbst. Der neutrale Anteil des Reaktionsprod. bestand aus inakt., krystallisierbarem Dibromid, das daher wie Catharidin s. gebaut sein muß, und aus einem opt.-akt., entgegengesetzt drehenden, nicht krystallisierbaren Körper, der aus einem Mono- u. Dibromid zusammengesetzt ist. Die opt.-akt. Cantharsäure endlich lieferte denselben, nicht krystallisierbaren, neutralen Körper wie die opt.-akt. Hydrobromcantharsäure, aber ohne Umkehrung der Drehung, u. außerdem bromhaltige, mit Hydrobromcantharsäure nicht identische Säuren.

Aus den bisherigen Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Dem Cantharidin kommt die Formel I. zu; es enthält also 4 a. C-Atome, die sich aber paarweise in ihrer optischen Wrkg. aufheben. Die Hydrobromcantharsäure (II.) ist eine einbasische S.; der Lactoncharakter läßt sich nicht direkt beweisen, da bei Verseifungsvers. auch Br eliminiert wird unter teilweisem Übergang in eine Hydroxycantharsäure und teilweiser B. von Cantharsäure selbst. Die Cantharsäure (III.) ist entgegen der Ansicht von H. MEYER eine ungesättigte Säure.



Opt.-akt. Cantharsäure geht beim Erhitzen mit Acetylchlorid in ein sehr schwach opt.-akt. *Isocantharidin* (IV.) über; von den a. Systemen ist nur noch eins übrig. Erhitzt man dieses opt.-akt. Isocantharidin, so geht es zunächst in ein Gemisch zweier Säureanhydride über, die stark in entgegengesetzter Richtung drehen. Beim Auflösen in W. bilden sich daraus 2 SS., von denen die eine identisch ist mit der opt.-akt. Cantharsäure, dem Ausgangsprod. Die andere, schwächer oder gar entgegengesetzt drehende S. ist noch nicht rein erhalten worden. Es handelt sich offenbar um cis- oder gewöhnliches und um trans-Cantharsäureanhydrid, die sich beim Auflösen in W. allmählich in die entsprechenden Lactone umlagern (DANKWORTT). — Die von PICCARD angegebene B. von geringen Mengen von  $\alpha$ -Hemellithylsäure bei der pyrogenen Zers. des cantharsauren Ba, welche sich nach der Cantharidinformel des Vfs. nicht erklären läßt, bedarf noch der Bestätigung. (Apoth.-Ztg. 28. 770—71. 27/9.; Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 51. 469—71. 27/9.; Pharm. Post 46. 821—22. Vortr. auf der 85. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte in Wien.)  
DÜSTERBEHN.

Harriette Chick und C. J. Martin, *Die Hitzeoagulation der Eiweißkörper*. Zusammenfassende Darlegung früherer Unterss. (Journ. of Physiol. 40. 404; 43. 1;



45. 61 u. 261; C. 1910. II. 1545; 1911. II. 1696; 1912. II. 1664 u. 2112). (Kolloidchem. Beih. 5. 49—140. 23/S. [24/3.] LISTER Inst. London.) FRANCK.

Filippo Bottazzi und E. d'Agostino, *Viscosität und Oberflächenspannung von Suspensionen und Lösungen von Muskelproteinen unter dem Einfluß von Säuren und Alkalien.* (Vgl. S. 1238 u. 1586.) Das Material wurde in der gleichen Weise erhalten wie in der Arbeit S. 1238. Mit Hilfe von Viscosimetern, bzw. Capillarstalagmometern wurden die Ausflußzeiten, bzw. die Tropfenzahlen der reinen Eiweißsuspensionen oder auch nach Zusatz von KOH, bzw. SS. (HCl oder Milchsäure) bestimmt. Die Zusätze haben eine allmähliche Auflösung des Proteins zur Folge. Die Viscosität steigt zunächst stark mit der Zeit an, nimmt dann aber wieder ab. Ebenso steigt die nach gleichen Zeiten erreichte Viscosität mit wachsender Konzentration von KOH, HCl oder Milchsäure zu einem Maximum, um dann wieder zu fallen. Dieser zweite Umstand wird auf eine beginnende Hydrolyse zurückgeführt. Die Viscosität, welche durch die erwähnten Zusätze bereits erhöht ist, wird, wie man das auch in anderen derartigen Fällen beobachtet hat, durch Neutralsalze (NaCl,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) herabgesetzt. Die Suspensionen des Proteins hat selbst nur eine von reinem W. wenig abweichende Oberflächenspannung; aber bei Auflösung des Myosins wird sie erheblich herabgesetzt. Die Wrkg. ist bei KOH bei gleicher Molekularkonzentration größer als bei HCl, da KOH das Protein stärker löst. Während KOH und HCl ihrerseits die Oberflächenspannung nicht beeinflussen, ist dies bei Milchsäure wohl der Fall. Aber daneben läßt sich beim Zusatz von Milchsäure zur Suspension auch die Verminderung der Oberflächenspannung durch Auflösung des Myosins nachweisen. Unter Umständen setzt auch die Ausfällung des Mioproteins durch Salzsäure die Oberflächenspannung herab. Doch glauben Vf. nicht, daß diese beiden Vorgänge direkt zusammenhängen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 183—92. 7/9. [23/8.] Neapel. Physiolog. Inst. d. Univ.) BYK.

## Physiologische Chemie.

Werner Magnus, *Über zellenförmige Selbstdifferenzierung aus flüssiger Materie.* Vf. konnte nachweisen, daß aus sich bewegenden fl. Medien durch physikalische Kräfte sehr regelmäßige feste Strukturen ausgebildet werden können, die formal den aus organisierten Medien entstehenden Strukturen ähneln. Für ihr Zustandekommen ist wesentlich, daß einseitig an einer dünnen Lamelle eines (vielfach kolloidalen) Flüssigkeitsgemisches durch irgend welche Faktoren, wie Wärme, Verdunstung, chemische Umsetzungen, sich Differenzen der Oberflächenspannung zwischen einzelnen Flüssigkeitsschichten bilden. Durch die hierbei entstehenden Bewegungen können infolge Ablagerung erstarrender Teile oder feiner in der Fl. suspendierter fremder Körperchen feste Strukturen in Form von Punkten, Netzen oder regelmäßigen Leisten entstehen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 290—303. 24/7. [19/6.] Berlin. Botan. Inst. der Landw. Hochschule.) KEMPE.

W. Ruhland, *Zur Kenntnis der Rolle des elektrischen Ladungssinnes bei der Kolloidaufnahme durch die Plasmahaut.* Entgegen den Behauptungen von HÖBER und NAST (S. 160), daß die Plasmahaut für die meist lipoidunl. Säurefarbstoffe viel weniger permeabel sei als für die meist lipoidlöslichen basischen Farbstoffe, konnte Vf. an Schnitten von Zwiebelschalen von *Allium Cepa* oder an Schnitten durch das Mark eines Stengels (z. B. *Helianthus annuus*), die in 1—3‰ige Lsg. eines in Gelen leicht beweglichen Säurefarbstoffs (z. B. Säurefuchsin) gebracht



waren, und bei denen darauf die Vakuolen durch Plasmolyse stark konzentriert wurden, zeigen, daß die elektronegativen hochdispersen Säurefarbstoffe unter denselben Bedingungen mit derselben großen Geschwindigkeit wie die gleichdispersen positiven Basen die lebende Plasmahaut permeieren. Es ist lediglich die Speicherung, die bei jenen erheblich länger als bei diesen dauert und im allgemeinen ihr Sichtbarwerden in der Zelle entsprechend verzögert. Wahrscheinlich erfolgt sie im ersten Falle als reine Grenzflächenerscheinung, im letzteren als Ionenreaktion. Dieses Ergebnis steht nach Ansicht des Vfs. in unvereinbarem Widerspruch zur *Lipoidhypothese der Plasmahaut* und bestätigt deren Ultrafiltrernatur. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 304—10. 24/7. [22/6.]) KEMPE.

Theodor Panzer, *Einwirkung von Chlorwasserstoff- und Ammoniakgas auf eine durch Erhitzen veränderte Diastase*. (XI. Mitteilung. (X. Mitteilung vgl. S. 1312.) Die von dem durch Erhitzen unwirksam gemachten Diastasepräparat durch Behandlung mit Chlorwasserstoff und darauf mit Ammoniak aufgenommenen Überschüsse von Ammoniak entsprechen ungefähr jenen Ammoniakmengen, die von dem gekochten Diastasepräparat aufgenommen werden, wenn es nur mit Ammoniak behandelt wird; ein Verlust an Salmiak ließ sich nicht vermeiden. Die Präparate erlangten durch die Behandlung eine zwar schwache, aber deutlich erkennbare *Wirksamkeit* wieder. Dies Resultat steht im Einklang mit dem Resultat jener Vers., bei welchen das durch Erhitzen unwirksam gemachte Diastasepräparat durch Einw. von Chlorwasserstoffgas und nachfolgendes Auspumpen in geringem Grade wirksam wurde. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 115—21. 26/8. [20/7.] FÖRSTER.

Julius Eppler, *Untersuchungen über Phosphatide, insbesondere über die im Eigelb vorhandenen*. Übereinstimmend mit TRIER (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 383; C. 1911. II. 1539) wurde die Isolierung von *Aminoäthylalkohol* (Äthanolamin) aus Phosphatiden, speziell aus Eigelbphosphatid als Goldsalz durchgeführt. Weitere Unters. erstreckten sich auf Erforschung der Zus. von *Eigelbphosphatiden*, von denen vier Präparate untersucht wurden: ein Handelspräparat, das nach seiner Darst. eine Mischung sämtlicher Phosphatide des Eigelbs ist, ein alkoholleichtlös. und ein alkoholschwerlös. Phosphatid, die nach STERN u. THIERFELDER (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 370; C. 1907. II. 1852) aus dem primären Alkoholextrakt des Eigelbs gewonnen waren, und ein aus dem sekundären Alkoholextrakt des Eigelbs isoliertes Phosphatid.

Der bei der Spaltung der  $\text{CdCl}_2$ -Fällungen des Gesamtphosphatidgemenges in das Hydrolysat übergehende alkohollösliche N ist hauptsächlich Cholinstickstoff; der Stickstoff der durch  $\text{CdCl}_2$  nicht fällbaren Anteile ist nur zum Teil Cholinstickstoff, neben ihm wurde in geringer Menge *Aminoäthylalkohol* erhalten; ebensolche Zus. zeigt das in A. II. Phosphatid des primären Ätherextraktes. In dem in A. VI. Phosphatid des sekundären Ätherextraktes wurde Cholin nachgewiesen. Das Phosphatid des sekundären Alkoholextraktes ist nach seinem ganzen Verhalten als relativ einheitliches Phosphatid anzusprechen; in den basischen Bestandteilen des durch  $\text{CdCl}_2$  nicht fällbaren Anteiles konnte nur Cholin, nicht Aminoäthylalkohol nachgewiesen werden. Das Phosphatid ist direkt nach Darst. beinahe weiß und von Wachskonsistenz; es färbt sich allmählich dunkler; es ist in A. und Ä. I. und sehr hygroskopisch; trotz des abweichenden Verhältnisses P:N wie 1:1,1 (1,16) ist anzunehmen, daß ein *Monoaminomonophosphatid* vorliegt.

Die Unters. von 4 *Chlorcadmiumverbb. der Phosphatide*, deren Darst. im Original eingesehen werden muß, ergab übereinstimmend mit ERLANDSEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 71; C. 1907. I. 1141) für den organischen Teil der  $\text{CdCl}_2$ -Verb. eine Verminderung von C, H u. O gegenüber dem ursprünglichen Phosphatid. Die  $\text{CdCl}_2$ -



Verb. aus dem sekundären Alkoholextrakt des Eidotters war fast unl. in A. und Ä., dagegen ll. in Bzl. und l. in Essigester-Alkohol; mit W. bildete sie eine trübe, gegen Lackmus saure kolloidale Lsg. Die Unters. von 2 CdCl<sub>2</sub>-Verb. aus Herzmuskellecithinpräparaten ergab für die eine nach 8tägigem Aufbewahren im Exsiccator völlige Unlöslichkeit in Ä.; das zweite CdCl<sub>2</sub>-Präparat nahm beim Trocknen im Exsiccator lederartige Beschaffenheit und gelbe Farbe an und ließ sich nicht pulverisieren. Beim Extrahieren mit w. Ä. ging etwa die Hälfte in Lsg., der andere, in Ä. unl. Teil war gut pulverisierbar. Zum Schluß wird darauf hingewiesen, daß möglicherweise durch die CdCl<sub>2</sub>-Behandlung nicht eine Zers. des Phosphatids bedingt, sondern eine bereits eingetretene Zers. erkennbar gemacht wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 233—54. 17/9. [4/8.] Tübingen. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Georges Rodillon, *Die Zwillingskrystalle von Ammoniummagnesiumphosphat in den Harnsedimenten.* (Forts. von Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 670; C. 1913. I. 314.) Vf. legt dar, daß die B. der Zwillingskrystalle von Ammoniummagnesiumphosphat, welche vor allem in den in weit vorgeschrittener ammoniakal. Gärung befindlichen Harnen beobachtet werden, ebenfalls auf eine Ablagerung dieses Phosphats auf Kadaver von Diplokokken zurückzuführen sein dürfte. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 527—31. Sept.) DÜSTERBEHN.

R. Busch, *Untersuchungen über Veränderungen der Blutkonzentration.* Durch refraktometrische Unters. des aus verschiedenen Gefäßgebieten entnommenen Serums von Menschen und Tieren wurde festgestellt, wie groß infolge bestimmter Eingriffe (Aderlaß, Infusion iso- und hypotonischer Salzlsg.) die Veränderlichkeit des Eiweißgehaltes und der Wasserkonzentration in den einzelnen Gefäßgebieten ist, und wie lange die Veränderung anhält. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 14. 335—51. 16/9. Düsseldorf. Med. Klinik d. Akademie.) GUGGENHEIM.

R. Lépine und Boulud, *Über die Resorption der Chloride im Inneren der Niere bei verschiedenen Zuständen der Niere.* (Vgl. S. 703.) Vf. zeigen, daß unter anderen Versuchsbedingungen die Resorption der Chloride durch die Nieren im Gegenteil sehr vermindert wird. Wenn man z. B. nach einem über eine Stunde ausgedehnten, einseitigen Gegendruck von ca. 80 cm W. den Harn auf beiden Seiten frei austreten läßt, so beobachtet man, daß der Harn der entspannten Seite weit mehr NaCl enthält, als derjenige der nicht unter Druck gestandenen, daß also die Chloride in den Harnwegen der unter Druck gewesenen Seite weniger resorbiert worden sind. Auch in den Fällen, wo die eine Niere durch Chininsulfat oder HgCl<sub>2</sub> vergiftet wird, scheidet sie mehr NaCl aus, als die andere, resorbiert also weniger NaCl, als diese. Das gleiche ist bei einer Sektion des Splanchnicus zu beobachten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 487—90. [22/9.\*]) DÜSTERBEHN.

James Arthur Hewitt, *Notiz über den Metabolismus stickstoffhaltiger Zuckerderivate.* Um Aufklärung über den Zusammenhang von Kohlenhydrat- u. Proteinstoffwechsel zu bringen, wurden weiße Ratten mit dem von IRVINE und GILMOUR (Journ. Chem. Soc. London 95. 1150; C. 1909. II. 1989) dargestellten *Glucose-p-phenetidid* gefüttert. Eine Veränderung des Stickstoffgleichgewichts wurde nicht beobachtet, dagegen wurde sowohl nach Darreichung per os, als auch nach intraperitonealer Injektion eine reduzierende Substanz im Harn gefunden. In einem Falle gelang die Isolierung eines dem Glucosephenylosazon ähnlichen Körpers. Bis zu 1 g auf 220—250 g Körpergewicht pro Tag wirkt Glucose-p-phenetidid nicht giftig, da ein Teil offenbar der Oxydation im Körper entgeht oder in eine nicht-



giftige Substanz umgewandelt wird. *p*-Phenetidin ist bei einem Verhältnis von 0,32 g auf 2,5 kg Körpergewicht stark giftig. (Biochem. Journ. 7. 207—10. März. [11/2.] Physiolog. Lab. St. ANDREWS Univ.)

FRANCK.

Heinrich Fischer, *Das Problem der Gärung und Fäulnis im menschlichen Darmkanal bei verschiedenen Diätformen auf Grund chemischer Stuhlanalysen*. Bei verschiedenen Diätformen — Milchregime, Eiweißdiät, Gemüse- und Obstnahrung, Fettdiät — sollte durch quantitative Bestst. der flüchtigen Fettsäuren, des  $\text{NH}_3$ , der Trockensubstanz, der freien und gebundenen höheren Fettsäuren, des  $\text{H}_2\text{S}$ , des Mercaptans und der Aminosäuren in den Faeces geprüft werden, wie sich gewisse, sauer reagierende Komponenten des Darminhaltes, und zwar speziell die flüchtigen Fettsäuren hinsichtlich ihrer prozentualen Gewichtsmengen, auf Trockensubstanz bezogen, sowie hinsichtlich ihrer Absättigungsbeziehungen zu bestimmten alkal. Prodd. der Eiweißfäulnis, speziell Ammoniak, verhalten. Die Alkaleszenzwerte des freien  $\text{NH}_3$ , berechnet auf 100 g Trockensubstanz, schwankte zwischen 12,7 und 96,7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge und für Gesamt- $\text{NH}_3$  zwischen 109,4 und 596,1 ccm, entsprechend 186,35 und 1015,39 mg. Bei vorwiegender Eiweißdiät tendierte der Gehalt der Faeces an Gesamt- $\text{NH}_3$  zu hohen Werten, ebenfalls bei Gemüse- u. Obstnahrung, u. zwar sowohl bei wasserreichen, als bei konsistenteren Faeces. Bei vorwiegender Fettnahrung wurden sehr hohe Werte für den Gesamt- $\text{NH}_3$  (bis 1,015 g in 100 g Trockensubstanz) konstatiert. Auch nach Milchdiät fanden sich ansehnliche  $\text{NH}_3$ -Mengen (bis 408,8 mg pro 100 g). Bei den ausgeprägten Gärungsstühlen zeigten sich relativ niedere  $\text{NH}_3$ -Werte.

Der Quotient Ammoniak-N : Gesamt-N in der Trockensubstanz des Kotes schwankte zwischen 2,73 und 20,69%. Die Menge der flüchtigen Fettsäuren schwankt zwischen 1,5945 und 11,2252, als Buttersäure in 100 g Trockensubstanz berechnet. Dieselben waren bei Eiweißnahrung infolge ihrer relativ geringen Mengen und der gleichzeitig großen  $\text{NH}_3$ -Quantitäten lediglich in gebundenem Zustande vorhanden. Stark gärende Stühle zeigten gleichzeitig niedrige Werte für den Gesamtfettgehalt (14,5—16,3%), hohe Werte für die flüchtigen Fettsäuren (5,4 bis 11,2%) und Steigerung des N-Gehaltes (5,4—7,3%). Die Gemüse-Obststühle stehen bzgl. der Produktion von flüchtigen Fettsäuren in der Mitte zwischen den Eiweißstühlen und den ausgeprägten Gärungsstühlen. Bei vorwiegender Fettdiät können sehr große Mengen niederer Fettsäuren gebildet werden. Bei Milchdiät fand sich eine außerordentlich hohe Produktion niederer Fettsäuren. Der Gehalt an freien plus gebundenen höheren Fettsäuren schwankte bei den verschiedenen Diätformen zwischen 3,397 g (Milchdiät) und 26,202 g (Fettdiät) als Stearinsäure berechnet. Der Gesamtfettgehalt der Faeces betrug bei vorwiegender Fettdiät 52,88 bis 54,52% der Trockensubstanz. Betreffs den aus diesen Befunden sich ergebenden Schlußfolgerungen über die *Beziehung zwischen Fäulnis- und Gärungsprozessen bei den verschiedenen Diätformen*, sowie daraus resultierenden therapeutischen Indicationen muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 14. 179—244. 16/9. Berlin. II. Med. Klinik.)

GUGGENHEIM.

Hans Rosenberg, *Zur Frage des intermediären Purinstoffwechsels. I. Mitteilung. Das Purindepot der Leber und seine Beziehung zur Harnsäureausscheidung*. Aus der überlebenden, künstlich durchströmten Leber des Hundes, auch des purinfrei ernährten Tieres sind Purinstoffe ausschwemmbar. Die Menge dieser ausschwemmbareren Purinstoffe läßt sich verändern a) vor der Durchblutung: Durch Variation des exogenen Purinstoffwechsels. Sie wird, gegenüber dem Mittelwert bei gemischter Nahrung, erniedrigt durch purinfreie Kost, erhöht durch purinhaltige. b) Während der Durchblutung: durch Pharmaka. Atophan und Adrenalin ver-



größern die Ausschwemmung. — Nach diesen experimentellen Befunden scheint die Leber unter physiologischen Bedingungen Purine in gleicher Weise zu speichern wie Glykogen und Fett. Nach der Erreichung eines gewissen Füllungsgrades werden sie in den Kreislauf entleert. Mit diesem rhythmischen Wechsel werden die Schwankungen der Harnsäureausscheidung bei purinfreier oder purinhaltiger Diät in Zusammenhang gebracht. Beim Gichtiker wird die Füllungsgränze infolge Verlangsamung des fermentativen Prozesses erhöht. Diesen durch pathologische Verhältnisse beeinträchtigten, sowie den physiologischen Rhythmus der Abgabe vermag *Atophan* in einen kontinuierlichen Abfluß zu verwandeln. Es veranlaßt also zunächst die Leber entgegen ihrer Speicherungstendenz zur Abgabe der vorhandenen Depots. Wird jetzt *Atophan* noch weiter gegeben, so gibt sich die Neuablagerung an den entleerten Stätten durch die negative Phase der Harnsäureausscheidung zu erkennen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 14. 245—54. 16/9. II. Med. Klinik d. Charité.) GUGGENHEIM.

Edgar Michaëlis, *Zur Frage des intermediären Purinstoffwechsels. II. Mitteilung. Über den Harnsäurestich.* Beim Studium der Ausscheidungsverhältnisse des Allantoins, des N und der Harnsäure an Kaninchen, bei welchen der CLAUDE BERNARDSche Zuckerstich ausgeführt worden war, ergab sich, daß diese Operation ein vorübergehende, sehr hohe Allantoinausscheidung u. eine Änderung der N-Ausscheidung zur Folge hat. Im Hinblick auf den genetischen Zusammenhang zwischen Allantoin und Harnsäure bezeichnet der Vf. die CLAUDE BERNARDSche Operation als Harnsäurestich. Er glaubt, daß das Zentrum des Zuckerstiches gleichzeitig auch ein Zentrum für den Purinstoffwechsel in der Leber darstellt und darüber hinaus Einfluß auf den Gesamtstoffwechsel hat. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 14. 255—61. 16/9. Berlin. II. Med. Klinik d. Charité.) GUGGENHEIM.

A. Welz, *Physiologische amylogene Hyperglucämie.* Nach Zufuhr stärkehaltiger Nahrung in einer Menge, die als mittlere Kohlenhydratbelastung des Organismus aufzufassen ist, tritt beim ruhenden Manne, der an keinerlei klinisch manifesten Störungen des Kohlenhydratstoffwechsels leidet, stets eine deutliche, bisweilen nicht unerhebliche und bei den einzelnen Individuen nicht ganz gleiche Erhöhung des *Zuckergehaltes im Blutplasma* auf, die nach ausschließlicher Fleischnahrung vermißt wird. Diese amylogene Hyperglucämie ist entsprechend der langsamen Resorption der Nahrung nach 2—2½ Stdn. deutlich nachweisbar. Sie zeigt, daß, entgegen der Ansicht von der Konstanz des Blutzuckers des gesunden Menschen, doch auch eine nicht unerhebliche Hyperglucämie unter dem Einfluß von alimentärer Kohlenhydratbelastung allert Art noch in die physiologische Breite normaler Blutzuckerschwankungen fallen kann. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 73. 159—63. 5/9. Breslau. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

M. John, *Über die Beeinflussung des systolischen und des diastolischen Blutdruckes durch Tabakrauchen.* Tonometrische Messungen an Rauchern ergeben, daß *Nicotin* Gefäßveränderungen im Sinne einer Arteriosklerose hervorzurufen vermag. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 14. 352—66. 16/9. Dortmund. Inn. Abteil. d. städt. Luisenhospitals.) GUGGENHEIM.

Ernst Erlenmeyer, *Der Mechanismus der chronischen Bleivergiftung nach experimentellen Studien.* Es sollte entschieden werden, ob die Erkrankung bei chronischer Bleivergiftung auf einer Bleiretention basiert, oder ob die Vergiftungssymptome darauf beruhen, daß Pb in bestimmter Konzentration im Organismus kreist. Vf. schuf an Katzen durch subcutane Injektion von Pb-Carbonat analoge



Verhältnisse u. Symptome (Abmagerung, Lähmung, Krämpfe, psychische Änderungen) wie bei einer chronischen Intoxikation. Die Tiere starben nach 47—247 Tagen. Die Best. des zirkulierenden, des ausgeschiedenen und des an der Injektionsstelle liegen gebliebenen Pb zeigte, daß die Unterschiede in den Überlebenszeiten von den lokalen Gewebsverhältnissen der Depots abhängt, welche eine verschieden starke Resorption des Pb bedingen. Um innerhalb 50—60 Tagen eine tödliche Wrkg. zu erzielen, ist es nämlich nötig, daß in einem Tag 1 mg durch 1000 g Tier zirkuliert. Liegt die resorbierte Pb-Menge unterhalb dieser Dosis, so führt auch eine sehr lange Einw. nicht zu toxischen Symptomen. Das quantitative Moment liegt also in der Dichte des Bleistromes, viel weniger in der Zeitdauer der Einw. Die Resorption und Zirkulation des Pb von der Injektionsstelle aus erfolgt als 1. Pb-Eiweißverb. Eine nachweisbare Retention findet nicht statt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 14. 310—34. 16/9. Freiburg i. B. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

### Gärungschemie und Bakteriologie.

**M.-Emm. Pozzi-Escot**, *Einfluß der Salze auf die alkoholische Gärung. Zinn- und Wismutsalze.* Im Gegensatz zu GIMEL (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1324; C. 1909. I. 453), nach dem sehr geringe Spuren von Sn- und Bi-Salzen genügen, die Ausbeute an A. bei der alkoh. Gärung zu steigern, weist Vf. nach, daß es im Gegenteil bei Ggw. von Bi-Salzen unmöglich ist, eine Gärung zu erzeugen. Das von GIMEL zu seinen Verss. benutzte basische Bi-Nitrat ist in der Kulturfl. völlig unl.  $\text{SnCl}_2$  u.  $\text{SnCl}_4$  erweisen sich gleichfalls als schädlich, letzteres mehr als ersteres.  $\text{SnCl}_2$  übt eine verzögernde Wrkg. auf die Gärung aus, u. zwar um so stärker, in je größerer Menge es vorhanden ist. Es ist möglich, die Hefe an das  $\text{SnCl}_2$  zu gewöhnen, derart, daß eine Vergärung bei Ggw. von 0,5 g  $\text{SnCl}_2$  in der Kulturfl. stattfindet; derartige Hefe ist aber minderwertig und entartet schnell. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 49—53. Juli-August.) RÜHLE.

**Arthur I. Kendall, Alexander A. Day und Arthur W. Walker**, *Studien über Bakterienstoffwechsel. XIII—XXX.* (Vgl. S. 1505.) Vf. haben zunächst in der XIII. Mitteilung die Faktoren, die den Stoffwechsel der Bakterien beeinflussen, zusammengestellt. Die Einflüsse machen sich zuweilen bemerkbar durch Änderung der morphologischen Struktur (Sporenbildung des Anthracillus). Andere Bakterien verlieren, in künstlichen Medien gezüchtet, gewisse Eigenschaften. Z. B. verliert *Bac. cloacae* die Eigenschaft, Gelatine zu verflüssigen; *Bac. proteus* und *coli* sind zuweilen nicht imstande, höhere Zuckerarten zu zerlegen. Die Verss. sind, um vergleichbare Resultate zu erzielen, in Medien gleicher qualitativer und quantitativer Zus. ausgeführt. Die Medien sind aus Fleischsaft, der durch Gärung mit *Bac. coli* vom Muskelzucker befreit ist, nach der Methode von SMITH hergestellt, u. enthalten 1% WITTESCHES Pepton als Zusatz. Zu einer Hälfte ist 1% Glucose zugesetzt. Die sterilisierten zuckerfreien, bzw. zuckerhaltigen Fleischsäfte werden bei 37° geimpft und 24 Stdn., 3, 6 und 9 Tage stehen gelassen. Die chemischen Analysen erstrecken sich auf die Best. von freiem Ammoniak in 2 ccm des Fleischsaftes nach FOLIN u. MACALLUM (Journ. of Biol. Chem. 11. 523; C. 1912. II. 761), die Best. des gesamten N nach FOLIN u. FARMER (Journ. of Biol. Chem. 11. 493; C. 1912. II. 760) und die Formalintitration. Ferner ist der Fleischsaft auf seine Rk., ob sauer, neutral oder alkal., zu untersuchen. Die  $\text{NH}_3$ - und Gesamtstickstoffbest. ist bis auf 1,4 mg in 100 ccm Fleischsaft genau.

Das Verhalten der verschiedenen Bakterien (vgl. Tabelle, S. 1694) gegen Zucker, Milch, Gelatine, Indol, sowie das Bewegungsvermögen ist aus zahlreichen Tabellen



des Originals zu ersehen. Auch in bezug auf die ausführlichen Einzelheiten ist aufs Original zu verweisen. Die Abkürzungen der nachstehenden Tabelle bedeuten: bei Glucose, Lactose, Rohrzucker und mannithaltigen Fleischsäften: + = Säurebildung, - = Alkalibildung, g = Gasbildung; bei Milch: + = Säurebildung (+ = geringe Säurebildung), - = Alkalibildung, ± = Anfangssäurebildung, dann Alkalibildung, g = Gasbildung, c = Koagulation, p = Peptonisation; bei Gelatine: + = Verflüssigung, - = keine Verflüssigung; bei Indol: + = Indolbildung, - = keine Indolbildung; beim Bewegungsvermögen: + = beweglich, - = leicht beweglich:

	Glucose	Lactose	Rohrzucker	Mannit	Milch	Gelatine	Indol	Bewegungsvermögen	
B. diphtheriae . . . . .	+	-	-	-	+	-	-	-	-
B. dysenteriae, Shiga . . . . .	+	-	-	-	+	-	-	-	-
B. dysenteriae, Flexner . . . . .	+	-	-	+	+	-	-	-	-
B. thyphosus . . . . .	+	-	-	+	+	-	-	+	+
B. alcaligenes . . . . .	-	-	-	-	-	-	-	+	+
B. cuniculicida . . . . .	+	-	+	+	+	-	+	+	+
B. parathyphosus-α . . . . .	g	-	-	g	+	:	:	:	:
B. parathyphosus-β . . . . .	g	-	-	g	+	:	:	:	:
Morgan bac. . . . .	g	-	-	-	+	-	-	+	+
B. coli (gewöhnliche Art) . . . . .	g	g	-	g	c	-	+	+	+
B. coli (Rohrzucker, vergär. Form)	g	g	g	g	c	-	+	+	+
B. cloacae . . . . .	g	g	g	g	c/p	+	+	+	+
B. proteus . . . . .	g	-	g	g	c/p	+	+	+	+
								Stärke	Mucus
B. mucosus capsulatus I. . . . .	g	g	g	g	c/g	-	+	g	+
B. mucosus capsulatus II—III. . . . .	g	g	g	g	c/g	-	-	g	+
B. mucosus (Pfeiffer). . . . .	g	g	g	g	c/g	-	-	g	+
B. lactis aerogenes (Chicago). . . . .	g	g	g	g	c/g	-	-	g	+
B. lactis aerogenes IV. . . . .	g	g	-	g	c/g	-	+	-	-
Slimy 6d—6d I. . . . .	g	g	-	g	c/g	-	-	-	+
Slimy 53d—53d I. . . . .	g	g	-	g	c	-	+	-	+
								Bewegungsvermögen	
Vibrio cholera . . . . .	+	+	+	+	c	+	+	+	+
Vibrio cholera F und P . . . . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Vibrio cholera Nassac. . . . .	+	+	+	+	c	+	+	+	+
Vibrio cholera H/61 . . . . .	-	-	-	-	-	-	-	+	+
Vibrio cholera H/120 . . . . .	-	-	-	-	-	-	-	+	+
Vibrio cholera Metschnikovi . . . . .	+	-	+	+	c	+	+	+	+
B. mesentericus . . . . .	+	+	+	+	c/p	+	+	+	+
B. alvei . . . . .	+	+	+	+	+	:	:	+	+
B. anthracis . . . . .	+	-	-	-	c/p	+	:	-	-
Streptococcus pyogenes . . . . .	+	+	+	+	c	-	-	..	..
Staphylococcus pyogenes . . . . .	+	+	+	+	c/p	+	-	..	..
Mic. tetragenus . . . . .	+	+	+	+	c	-	-	..	..
Mic. melitensis . . . . .	+	+	+	+	+	-	-	..	..
Mic. zymogenes . . . . .	+	+	+	+	c/p	+	-	..	..

(Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1201—49. Sept. [26/6.] Northwestern University Medical School.) STEINHORST.

Arno Viehoveer, *Botanische Untersuchung harnstoffspaltender Bakterien mit besonderer Berücksichtigung der speziediagnostisch verwertbaren Merkmale und des Vermögens der Harnstoffspaltung.* Auf Veranlassung von A. MEYER hat Vf. die



sporenbildenden Bakterienspezies, die Harnstoff in  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  zerlegen, untersucht. Es werden von ihm die Spezies *Urobacillus Pasteurii* (MIQUEL) BEIJERINCK, *Urobacillus leubei* Beijerinck u. *Bacillus Pasteuri* (MIQUEL) Migula, Stamm B, LÖHNIS zu einer Spezies *Bacillus probatus* A. M. ET VIEHOEVER zusammengefaßt. Bei dieser Spezies ist, wenn man von 10 Millionen Sporen als Impfmateriale in 20 ccm Bouillon mit 1% Pepton und 2% Harnstoff ausgeht und die Kulturen 20—50 Stdn. bei 28° stehen läßt, die Harnstoffbildung annähernd proportional der gefundenen Oidienzahl. Die Harnstoffspaltung wird erst nachweisbar, wenn mehr als 2000 Millionen Stäbchen in 20 ccm Bouillon gebildet sind. Das Verhältnis der Stäbchenzahl zur Harnstoffspaltungsgröße konnte durch verschiedenartige Behandlung der Kulturen nicht verändert werden.

Die Spezies des Vfs. vermag  $\text{NH}_3$  in Nitrit zu verwandeln. Sie kann anscheinend in mineralischer Nährlsg. noch wachsen, wenn diese als N-Quelle nur Ammoniumcarbonat enthält und demnach ihren C-Bedarf zur Not aus dem Ammoniumcarbonat deckt. Kräftiger wächst sie mit  $\text{NH}_3$  u. Asparagin, noch kräftiger mit  $\text{NH}_3$  und Pepton. Sie kann in mineralischer Nährlsg. nicht wachsen, wenn diese nur unzers. Harnstoff enthält oder die Stoffe: Glykokoll, Leucin, Acetamid, Oxamid, Succinimid, Harnsäure, Urethan, Kreatinin, Kreatin, Guanidin, Thioharnstoff. — Ein Verlust des Sporenbildungsvermögens ließ sich durch mannigfache Behandlung der Bakterien (z. B. mit Giften) nicht herbeiführen. — Die Sporen sind recht widerstandsfähig gegen Gifte: sie blieben noch entwicklungsfähig nach einer Einw. von 16%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  während 50 Min. bei 28°, von 16%ig. HCl während 10 Min. bei 28°, von ca. 30%ig. Zinksulfatlsg. während 8 Stdn. bei 28°, während 3 Wochen bei ca. 17° und von ca. 15%ig.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. während 8 Tagen bei 28°. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 285—89. 24/7. [19/6.] Marburg. Botan. Inst. d. Univ.)

KEMPE.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hanns Fischer, *Über das ostindische Bienenwachs*. Ergänzende Bemerkungen zu den früheren Mitteilungen (vgl. BUCHNER und FISCHER, S. 292). Insbesondere wird darauf verwiesen, daß für das Gheddawachs nicht so enge Grenzen gezogen werden können, wie sie für das Wachs der kultivierten *Apis mellifica* gelten. Analysen von 24 Proben reinen und 50 Proben verfälschten indischen Bienenwachses, von C. SCHULTEN in Calcutta herrührend, werden angefügt. Als Verfälschungsmittel wurde meist Paraffin nachgewiesen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 354—58. 30/9. [19/9].)

RÜHLE.

Kálmán von Fodor, *Über die anormale Reifung von Liptauer Käse*. Bei normaler Reifung wird das Fett des Liptauer Käses nur wenig gespalten. Bei 9 frischen Käsen betrug die SZ. 5,0—8,0, bei denselben Käsen war sie nach 3 Monaten in 7 Fällen auf 10,0—17,5 gestiegen, in je 1 Falle betrug sie 6,1 und 30,0; letztere Probe hatte eine sehr geringe Schärfe, während die anderen Käse milden Geschmack besaßen. Öfter zeigt jedoch der Liptauer Käse, wie der Rindkäse stets (vgl. Vf., Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 265; C. 1912. II. 1223), große Schärfe, vielfach auch einen kratzenden Geschmack. Es sollte nun festgestellt werden, welche Verb. den scharfen Geschmack und besonders den damit öfters verbundenen kratzenden Geschmack verursacht. Die angestellten Unters. ergaben, daß als Ursache des scharfen Geschmacks die freien Fettsäuren erkannt wurden, wie dies auch bei anderen Käsearten bereits geschehen ist; als Ursache des kratzenden Geschmacks des Liptauer Käses wurde die *Caprinsäure* festgestellt, die in freiem Zustande darin vorhanden ist. Aldehyde, auf deren



Ggw. auch der kratzende Geschmack von Käse zurückgeführt worden ist, konnten in keinem Falle nachgewiesen werden.

Bei den angestellten Unterss. war es nötig, größere Mengen in W. unl., aber damit flüchtige Fettsäuren mit Wasserdampf abzudestillieren. Nach dem bisherigen Verf. sind dazu große Mengen W. nötig; da das W. in diesem Falle aber nur als Wasserdampf von Bedeutung [für die Dest. ist, hat Vf. dazu nachstehend beschriebenen App. verwendet, bei dem das W. eine zirkulierende Dest. verrichtet und die überdestillierten Fettsäuren in einer kleinen Wassermenge aufgefangen

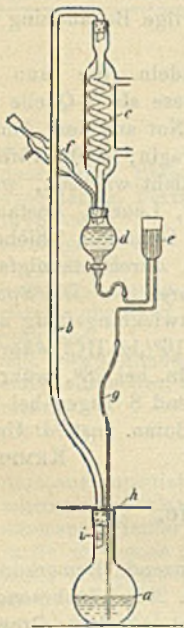


Fig. 35.

werden. Die Einrichtung des Apparats (vgl. Fig. 35) ist folgende: Der Kolben (a) besitzt 500 ccm Inhalt und enthält neben der zu untersuchenden Substanz etwa 300 ccm W. (als Siederreger wird ein Platintetraeder empfohlen); die Wasserdämpfe steigen durch ein langes Rohr (b) von 8 mm Durchmesser in den Kühler (c), dessen gekühlter Teil etwa 22 cm lang ist. Aus dem Kühler läuft das kondensierte W. mit den Fettsäuren, soweit sie sich nicht im Kühler abgelagert haben, in das Gefäß (d) von 50—60 ccm Inhalt, das unten mit einem Hahn verschlossen ist. Es empfiehlt sich, in diesem Gefäß über das W. eine Schicht PAe. zu schichten, der die in dem Kondenswasser fein zerteilten Fettsäuretröpfchen löst, so daß sie nicht mit dem W. fortgeführt werden können. Das kleine Kühlrohr (f) dient dazu, das Verdunsten des PAe. zu verhindern. Das Gefäß (d) ist mittels Gummischlauchs mit dem Nivelliergefäß (e) verbunden, das so einzustellen ist, daß im Gefäß (d) auf wenig W. viel PAe. kommt. In dem verbindenden Gummischlauch dürfen keine Luftbläschen verbleiben. Das eine Rohr des Nivellierapparats geht nach dem Kolben (a) zurück. Die Asbestplatte (h) über Kolben (a) dient zum Zurückhalten der von unten kommenden Wärme. Lagern sich im Kühlrohr viel Fettsäuren ab, so ist es nur nötig, das Kühlen auf kurze Zeit zu unterbrechen. Der Betrieb und die Wirkungsweise des App. ist ohne weiteres verständlich. Vf. hat damit tagelang ohne Unterbrechung

destillieren können. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 225—34. 1/9. [6/7.] Magyaróvár. Vers.-Stat. f. Milchwirtschaft. [Vorstand: O. GRATZ.]) RÜHLE.

Kálmán von Fodor, *Über das MilCHFett altemelker Kühe*. Bei Untersuchung ungarischer Butter (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 19. 55) hatte Vf. bemerkt, daß die Butter in den Monaten Februar und März meist schneller verdirbt und im allgemeinen von schlechterer Beschaffenheit ist als in den anderen Monaten. Da die fragliche Butter aus Orten stammt, wo das Abkalben meist in die Zeit nach Februar u. März fällt, so konnte man annehmen, daß die beobachteten Erscheinungen neben anderen Ursachen hauptsächlich durch das MilCHFett altemelker Kühe verursacht werden. Bei Prüfung dieser Annahme auf ihre Richtigkeit durch geeignete Verss. an mehreren Kühen konnte in der Tat festgestellt werden, daß das MilCHFett altemelker Kühe leichter zersetzbar ist, als das der frischmelken Kühe. Die REICHERT-MEISZLSchen Zahlen wurden, wie bereits bekannt ist, bei der Milch der altemelken Kühe niedriger gefunden, u. zwar um 3—4 Einheiten, als bei Milch frischmelken Kühe (betr. Schafmilch vgl. Vf., Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 662; C. 1912. II. 738). Die Jodzahlen des MilCHFettes altemelker Kühe sind höher (37—40) als bei frischmelken Kühen (33—35) (betr. Schafmilchfett vgl. l. c.);



auch die SZZ. des Milchfettes altemelker Kühe sind höher als bei frischmelken Kühen; als höchste Werte wurden bei Milch altemelker Kühe dafür gefunden 2,94 und 3,6, welche Werte an sich hoch sind, da die Butter, zu der sie gehörten, ganz frisch war. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 26. 235—37. 1/9. [6/7.] Magyaróvár. Vers.-Stat. f. Milchwirtschaft. [Vorstand: O. GRATZ].) RÜHLE.

P. Carles, *Die Weißweine der Mosel und des Rheins*. Vf. hat, durch die gegenwärtige Bevorzugung der Rhein- und Moselweine in England veranlaßt, eine Reihe dieser Weißweine untersucht und festgestellt, daß diese Weine sich nicht etwa durch gleichmäßigere Zus., geringere Acidität u. bessere Bekömmlichkeit vor den Bordeauxweinen auszeichnen, daß es sich hier offenbar nur um eine Erscheinung der Mode u. der Geschmackserziehung handele. (Ann. des Falsifications 6. 505—6. Sept. Bordeaux.) DÜSTERBEHN.

G. Gschwender, *Die Bezeichnung der Branntweine und Liköre*. Zusammenstellung und Besprechung der hierüber im Branntweinsteuergesetz von 15/7. 1909, § 107, abgeändert durch Gesetz vom 14/6. 1912, enthaltenen Vorschriften. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 351—54. 30/9. Tübingen.) RÜHLE.

J. Sanarens, *Die Zusammensetzung einiger echten Rumsorten*. Bericht über die vollständige chemische Analyse von 30 Sorten Rum aus Martinique (von der Art des Vesourums), 11 Sorten gewöhnlichen Rums aus demselben Bezirk, 5 Proben aus Réunion, 4 aus Cochinchina, 2 aus Englisch-Guyana und 3 aus Jamaica. Zum Vergleich werden die Analysenzahlen für 6 Kunstprodd. angegeben. Die erhaltenen Werte sind in Tabellen zusammengestellt, betreffs derer auf das Original verwiesen wird. (Ann. des Falsifications 6. 488—95. Sept. L'Hâvre Städt. Untersuchungsamt.) GRIMME.

## Medizinische Chemie.

Herbert Evans, Werner Schulemann und Felix Wilborn, *Die vitale Färbung mit sauren Farbstoffen*. Es wurden die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und spezifischer Verteilung bei der Klasse der sauren Azofarbstoffe untersucht. Dabei wurde Vitalfärbung bei Farben mit den heterogensten Chemoceptoren und den verschiedensten Konstitutionsformeln erhalten, während sich unter Farben mit gleichen Chemoceptoren positive und negative fanden. Lsgg. kolloidaler Metalle folgen dem Verteilungsmodus saurer Farben. Da manche Farblsgg. je nach Darst., Alter und Konzentration ihr biologisches Verhalten änderten, so wurde vermutet, daß nicht chemische Rkk. die spezifische Verteilung hochmolekularer Stoffe, bezw. der Kolloide bedingen, sondern daß im wesentlichen *physikalische Vorgänge* maßgebend sind. Da die Salze hochmolekularer Farbsäuren den Semikolloiden zugerechnet wurden, wurde die Diffusionsgeschwindigkeit der Farben in einem 2%ig. Gelatinegel gemessen. Es gelang, auf Grund der Versuchsergebnisse innerhalb gewisser Grenzen das biologische Verhalten einer Substanz bezüglich Verteilung im Tierkörper vorauszusagen. Weiterhin gelang es, durch Änderung des Lösungszustandes negative Farben zu positiven zu machen. (Sonderabdruck aus dem Jahresbericht der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur S. 1—6. [29/1.\*].) FÖRSTER.

E. Hirsch und H. Reinbach, *Die Fesselungshyperglykämie und Fesselungsglykosurie des Kaninchens*. Beim Kaninchen genügen Fesselung und die zur Blutentnahme nötigen Manipulationen allein, um in allen Fällen *Hyperglykämie*, in



manchen auch *Glykosurie* hervorzurufen. Der Eintritt der Glykosurie ist abhängig von dem Zuckergehalt des Blutes; im Durchschnitt erschien bei einem Blutzuckergehalt von 0,27—0,35% Zucker im Harn. Der Zuckergehalt des Harnes schwankte zwischen 3,5 und 7,8%. Mit der Zuckerausscheidung war eine Steigerung der Diurese verbunden. Ein deutlicher Einfluß von narkotischen Mitteln auf die Blutzuckerzunahme ließ sich nicht feststellen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 122—41. 26/8. [23/7.] Düsseldorf. Biochem. Inst. d. Akademie f. prakt. Med.) FÖRSTER.

Oskar Weltmann u. Paul Biach, *Zur Frage der experimentellen Cholesteatose*. Herbivoren u. Carnivoren verhalten sich der Cholesterinfütterung gegenüber vollkommen verschieden. Kaninchen und Meerschweinchen stapeln das zugeführte *Cholesterin* in ungeheurer Menge im Serum auf und können es auch nach Sistieren der Fütterung nicht ausscheiden. Junge Carnivoren (Katze, Hund) weisen bei Cholesterinfütterung keine oder eine nur geringe vorübergehende Hypercholesterinämie auf, die dem Typus der alimentären Lipämie entspricht. Die Unterschiede in dem Verhalten der Pflanzen- und Fleischfresser beruhen auf Funktionsunterschiede der Leber. Bei ersteren kommt es bei fortgesetzter Cholesterinzufuhr zu einer Vermehrung des Cholesterins in der Leber, vorwiegend in gebundener Form. Ferner kommt es zur Aufstapelung von doppeltbrechender Substanz in den Nebennieren u. Ovarien. In der Leber der cholesteringefütterten Fleischfresser ist keine doppeltbrechende Substanz nachweisbar. Bei Organschädigung (Uranephritis) hypercholesterinämischer Tiere lagert sich Cholesterin in Form von doppeltbrechenden Tropfen in den dekonstituierten Zellen ab. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 14. 367—78. Wien. IV. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

## Pharmazeutische Chemie.

R. Kobert, *Welche Bedeutung hat die Tropfentabelle?* Es wird vom Vf. darauf hingewiesen, daß der im Jahre 1906 durch internationalen Beschluß eingeführte und vom Deutschen Arzneibuch V vorgeschriebene Tropfenzähler mit einer Abtropffläche von 3 mm, sowie die zugehörige, von ESCHBAUM aufgestellte Tropfentabelle so lange wertlos seien, als den Apothekern nicht die ausschließliche Abgabe derartiger Tropfgläser vorgeschrieben würde. (Korrespond.-Blatt des Mecklbg. Ärztevereinsbundes Nr. 346. 6 Seiten; Sep.) DÜSTERBEHN.

I. Traube, *Zur Tropfendosierung*. Die Ausführungen des Vfs. decken sich im großen u. ganzen mit denjenigen KOBERTS (s. vorst. Ref.). (Pharmaz. Ztg. 58. 777—78. 27/9. Charlottenburg.) DÜSTERBEHN.

O. Tunmann, *Mitteilungen aus der Pflanzenmikrochemie*. Durch fraktionierte Sublimation der Purindrogen läßt sich leicht *Kaffein neben Theobromin nachweisen*. Zuweilen fallen diese Sublimata aber pulverig aus. Derartige Beschläge werden durch HCl-Dampf sofort krystallinisch, soweit Kaffein vorliegt, während Theobromin pulverig bleibt. 10%ige Weinsäurelg. löst das Kaffein sofort, läßt das Theobromin aber ungel. Theobromin krystallisiert aus konz. wss. Chloralhydratlg. in großen Sphäriten, Kaffein in Nadeln u. Plättchen. — Bei der Lokalisationsermittlung zeigte die Silicowolframsäure im allgemeinen keine Vorteile, jedoch umgaben sich die Schnitte von Hydrastisrhizom u. Senfsamen sofort mit schönen Myelinformen. — Die Schleime zeigten in wss. Silicowolframsäurelg. ein verschiedenes Verhalten. — Die Unters. der Inklusen in den Früchten von *Rhamnus cathartica* u. *Glycyrrhiza glabra* ergab, daß der Vorgang bei der Inklusenbildung



der gleiche ist wie bei der B. des sogen. Kerngummis der Gefäße u. Tracheiden. Gefäßausfüllungen kommen allenthalben vor. — Die Unters. der *Inklusen* führte weiter zum Studium von Grenzhäuten u. Niederschlagsmembranen an Hautdrüsen. Hierbei stellte sich heraus, daß die Art der völligen oder teilweisen Entleerung des Sekretes der Drüsen im Zusammenhang steht mit der Natur des Sekretes und der biologischen Aufgabe desselben. (Apoth.-Ztg. 28. 771—73. 27/9.; Pharm. Post 46. 837—38. 1/10. Vortrag auf der 85. Vers. Deutsch. Naturforscher u. Ärzte in Wien.)

DÜSTERBEHN.

**A. Tschirch**, *Die Enzyme in ihrer Bedeutung für die Pharmakognosie*. Ein zusammenfassender Bericht über alles Bekannte und Wissenswerte auf diesem Gebiete. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 51. 463—69. 27/9.; Pharm. Post 46. 805 bis 808. 24/9. 823—25. 27/9.; Apoth.-Ztg. 28. 866—69. 25/10.; 881—83. 29/10. Bern. Vortrag auf der 85. Vers. Deutscher Naturforscher u. Ärzte. Wien 1913.) GRIMME.

**Wilhelm Beckers**, *Beitrag über die Beschaffenheit billig angebotener Glycyrine*. Vf. zeigt an der Hand der Analysen von zwei billig angebotenen Glycerinproben, wie nötig es ist die Reinheitsprüfungen des D.A.B.V. anzustellen. (Apoth.-Ztg. 28. 777—78. 27/9. Köln a. Rh. Hofapotheke.) GRIMME.

**G. Moßler**, *Über die Zersetzlichkeit von Alkaloidsalzlösungen durch Sterilisieren*. Vf. hat experimentell an 17 Alkaloiden die Zulässigkeit der einzelnen Methoden der Sterilisation festgestellt. Erhitzt wurde auf 70° (Tyndallisieren durch dreimal  $\frac{1}{2}$  Stde.), auf 101,5° in einem gebräuchlichen Dampfsterilisator und auf 115° im Autoklaven. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Apoth.-Ztg. 28. 785—86. 1/10.; Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 51. 489—92. 4/10.; 505—7. 11/10.; 521—23. 18/10.; 537—38. 25/10. Vortr. auf der 85. Vers. Deutscher Naturforscher u. Ärzte in Wien.) DÜSTERBEHN.

**Möllering**, *Jodeisenlebertran und seine Wertbestimmung*. Nach den Erfahrungen des Vfs. enthält der Jodeisenlebertran *Jodella* die angegebene Menge von 0,2%, FeJ<sub>2</sub> nicht. — Das Fe läßt sich leicht mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausschütteln und maßanalytisch bestimmen. Um rasch festzustellen, ob ein Präparat mit genügendem Fe-Gehalt vorliegt, schüttelt man 3 g Tran mit 3 g verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kräftig durch und setzt einige Tropfen Kaliumferrocyanidlg. — das Fe ist im Öl stets als Oxyd enthalten — zu. Bei genügendem Eisengehalt wird die Mischung tiefblau und setzt nach 12 Stdn. eine Schicht Berlinerblau ab. Bei *Jodella* ist die B. von Berlinerblau stets gering. Zur Best. des Jodgehaltes löst man 0,5—1 g Tran in 5 g Chlf. und verteilt die Lsg. gleichmäßig auf 150—200 qcm Salpeterpapier. Nach dem Verdunsten des Chlf. brennt man das Papier ab, glüht die Asche nochmals durch, nimmt sie in wenig W. auf, filtriert, säuert das Filtrat an, versetzt es mit etwas FeCl<sub>3</sub> und schüttelt es nach einiger Zeit mit wenig Chlf. aus. Mit Hilfe einer dünnen Jodlg. von bekanntem Gehalt läßt sich die im Chlf. gel. Jodmenge colorimetrisch bestimmen. Bei einem Eisenjodürgehalt von 0,2% genügen 0,1 g Tran zur Erzielung einer deutlichen Jodfärbung der Chloroformlg. Bei *Jodella* ist hierzu mindestens 1 g nötig. (Pharmaz. Ztg. 58. 790—91. 1/10. Haren a. Ems.)

DÜSTERBEHN.

**Débourdeaux**, *Rousseausche Opiumtinktur*. Es wurde festgestellt, daß der Morphingehalt der ROUSSEAU'schen Opiumtinktur dem Gesamtmorphin des Opiums entspricht, und daß die Acidität dieser Tinktur abhängig ist von dem Verlauf der Gärung. Die Ggw. von S. stört die Best. des Morphingehaltes. — Zum Zwecke der Morphinbest. dampft man 60 g der kaum sauren Tinktur auf 30 g ein, verreibt die Fl. mit 6 g Kalk und bringt das Gesamtgewicht auf 156 g. 100 g des Filtrats entsprechen 40 g Tinktur. Die Best. wird alsdann in der früher (Journ. Pharm.



et Chim. [7] 4. 13; C. 1911. II. 909) angegebenen Weise zu Ende geführt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 300—1. 1/10. Lab. d. Firma POULENC FRÈRES.) DÜSTERR.

### Analytische Chemie.

J. König, *Die sogenannten stickstofffreien Extraktstoffe in den Futter- und Nahrungsmitteln.* (Nach einem für den 11. internat. Kongreß für Pharmazie 1913 in s'Gravenhagen [Haag] ausgearbeiteten Berichte.) Darunter wird diejenige Gruppe von Stoffen verstanden, die nicht unmittelbar bestimmt, sondern als Unterschied: 100—[W. + Proteine + Fett + Rohfaser + Mineralstoffe] berechnet wird. Dazu gehören neben Kohlenhydraten, organischen SS., Pektin-, Gerb- und Bitterstoffen, N-freien Farbstoffen u. a. noch diejenigen Stoffe, die die wesentlichen Formbestandteile der Zellmembran bilden. Vf. bespricht zunächst die Best. der letzteren Stoffe an Hand der darüber vorliegenden Literatur und geht dann näher auf die Art dieser Stoffe ein. Sie sind in 4 Gruppen einzuteilen, nämlich in *Pentosane*, *Hexosane*, *Lignine* u. *Cutine*. Die drei ersten, sowie wahre Cellulose, sind in verschiedener Löslichkeits- oder Kondensationsform in den Futter- und Nahrungsmitteln vorhanden, nämlich 1. ein Teil wird, wie Stärke, schon durch W. bei 2—3 Atmosphären l.; Vf. bezeichnet sie kennzeichnend als „Proto-“ (Protolignine, Protozellulose, Protopentosane). — 2. Ein anderer Teil bedarf zur Lsg. verd. Mineralsäuren (etwa 2—3%ig.) unter Anwendung von Kochhitze oder 2—3 Atmosphären Druck; er wird als „Hemi-“ (Hemilignine, Hemicellulose, Hemipentosane) bezeichnet. In 2—3%ig. Mineralsäure bei 2—3 Atmosphären sind sämtliche Pentosane bis auf einen kleinen Rest l.; von den Hexosanen gehören in diese Hemigruppe auch die *Galactane* und *Mannane*. — 3. Der dritte Teil der Hexosane und Lignine ist in k. 72%ig.  $H_2SO_4$  l. oder auch durch 10-stünd. Einw. 1%ig. HCl bei 7 Atmosphären in Lsg. zu bringen; er wird als „Ortho“ bezeichnet (Orthocellulose, Ortholignine). — 4. Nach der Behandlung der Zellmembran mit 72%ig.  $H_2SO_4$  verbleibt noch ein Teil der Lignine mit dem Cutin als braune bis schwarze M.; er wird, da er mit dem dritten Teile des Lignins durch  $H_2O_2$  und  $NH_3$  oxydiert werden kann (Orthocellulose ist damit nicht oxydierbar), als Ortholignin (gefärbt) bezeichnet im Gegensatz zu dem dritten Teile des Ortholignin (ungefärbt), das sich mit der Orthocellulose in 72%ig.  $H_2SO_4$  farblos löst. — 5. Das oder die Cutine (einschließlich der *Suberine*) sind weder in 72%ig.  $H_2SO_4$ , noch in Kupferoxydammoniak oder Zinkchloridsalzsäure l., noch durch  $H_2O_2$  und  $NH_3$  oxydierbar; es sind wachsähnliche Körper. Da die Lignine und Cutine nach Wegnahme der Orthocellulose durch 74%ig.  $H_2SO_4$  oder verd. HCl unter Druck das Gefüge der ursprünglichen Zellmembran zeigen, so müssen darin die 4 genannten Stoffgruppen in mechanischer Durchmischung oder Durchwachsung und nicht in chemischer Verb. vorhanden sein. Da mit dem Wachstum der Pflanzen die Pentosane und Lignine — anscheinend auch die Cutine — im Verhältnisse zu den Hexosanen stärker zunehmen als die Zellulose, so ist anzunehmen, daß die Zellmembran anfänglich aus einem Hexosan besteht, an und in das sich die Pentosane u. Lignine mehr und mehr ein- oder anlagern. Die Lignine dürften dabei durch Einlagerung von Methoxyl- oder Acetylgruppen aus den Hexosanen oder Pentosanen entstehen.

Die besprochenen einzelnen Stoffgruppen sind in den Pflanzen nicht scharf abgegrenzt, es gibt vielmehr Übergänge von einer Löslichkeitsstufe zur anderen derselben Stoffgruppe, und gegen dasselbe Lösungsmittel verhalten sich die Löslichkeitsstufen verschiedener Stoffgruppen gleich. Deshalb sollte, um wenigstens unter sich vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, die Best. der einzelnen Stoffgruppen international nach gleichen Verff. erfolgen. — Zum Schluß wird noch



darauf hingewiesen, daß in Obst- und Rübenkraut ein Gehalt an Stärkesirup vorgetauscht werden kann, wenn die Unters. und Beurteilung in der bisherigen Weise geschieht. Bei 2 Zuckerrübensirupen mit einem vermeintlichen Stärkesirupgehalt war im Gärrückstande ein solcher nicht nachzuweisen. Es sind die Umsetzungen, die die Zellmembran bei der Verarbeitung der Pflanzenstoffe (Dämpfen unter Druck) erleiden können, zu berücksichtigen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 273—81. 15/9. [11/7.] Münster i. W.) RÜHLE.

L. W. Winkler, *Bestimmung des Lithiums in Mineralwässern*. Um Lithiumchlorid von Kaliumchlorid und Natriumchlorid zu trennen, erwies sich als sehr geeignetes Lösungsmittel primärer Isobutylalkohol; in Isobutylalkohol ist Lithiumchlorid ll., KCl und NaCl dagegen werden nur in äußerst geringer Menge gelöst. Darauf beruht ein Verf. zur *Lithiumbest. in Mineralwässern*. Bezüglich der ausführlichen Beschreibung muß auf das Original verwiesen werden. Aus mehreren nach dem Verf. ausgeführten Bestst. ergibt sich, daß der Lithiumgehalt eines Mineralwassers auf diese Weise mit genügender Genauigkeit bestimmt werden kann. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 628—40. 18/8. Budapest.) JUNG.

L. W. Winkler, *Bestimmung kleiner Mengen Schwefelwasserstoffs in natürlichem Wasser*. Das früher angegebene Verf. (vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 40. 772; C. 1902. I. 442) wird abgeändert. Das Arsentrisulfid wird durch reines Natriumsulfid (F. 50%; Na 19,15, S 13,26, H<sub>2</sub>O 67,59%) ersetzt; statt NaOH wird Ammoniak verwendet; das Seignettesalz wird beibehalten und dem Reagens Ammoniumchlorid zugefügt, was für die colorimetrische Bleibest. sich als nützlich erweist. Man l. 10 g kristallinisches Seignettesalz, ebensoviel NH<sub>4</sub>Cl und 0,1 g Bleiacetat in so viel 5%ig. Ammoniak, daß die Lsg. 100 ccm beträgt. Von Na<sub>2</sub>S bereitet man nicht eine Lsg. in W., sondern eine solche in konz. Natriumnitratlsg.; eine solche Lsg. enthält nur sehr wenig Luft, ihr Wirkungswert verringert sich in 24 Stdn. nur um 11%, während der Wirkungswert von mit destilliertem Wasser bereiteten Lösungen sich in der gleichen Zeit um 36% ändert; diese Salzlösung des Na<sub>2</sub>S ist am besten erst vor dem Gebrauch zu bereiten. Man wägt zu Haus ein Krystallbruchstück von etwa 0,1 g trockenem Na<sub>2</sub>S genau in ein Wäggläschen mit gut eingeschliffenem, mit Ceresinsalbe beschmierten Glastopfen von höchstens 1 ccm Inhalt und löst es an der Untersuchungsstelle unter Hinzufügung einiger Tropfen Ammoniak in so viel konzentrierter Natriumnitratlösung, daß die Lösung 100 ccm beträgt. — Das zu untersuchende W. wird durch eine calibrierte Glasstöpselflasche von 100 ccm Inhalt so lange durchgeleitet, bis das durch die Luft H<sub>2</sub>S-ärmer gewordene W. vollständig verdrängt ist. Dann gibt man auf den Boden 5 ccm Reagens, schüttelt kräftig und vergleicht die Färbung mit derjenigen einer aus 5 ccm Reagens und dest., H<sub>2</sub>S-freiem W. hergestellten Lsg., in welche man Natriumsulfidlsg. einlaufen ließ. 1 g Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O entspricht bei 0° u. 760 mm Druck 92,26 ccm H<sub>2</sub>S. Ein Eisengehalt des W. verursacht keine Störung, weil das Seignettesalz mit dem Eisen eine farblose, komplexe Verb. bildet. — Bei gefärbten Wässern versetzt man mit der angegebenen Menge des Reagenzes, läßt in der nur halb gefüllten Glasstöpselflasche unter öfterem Schütteln 1—2 Stdn. stehen, bis die anfänglich verursachte, bräunliche Färbung verschwunden ist u. benutzt diese Fl. als Vergleichsflüssigkeit. Für das Nachhausebringen der Wasserproben empfiehlt der Vf. seine Sauerstoffflasche (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1563; C. 1912. II. 787). (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 641—45. 18/8. Budapest.) BLOCH.

J. Silber, *Die colorimetrische Bestimmung der Salpetersäure in Wasser*. Sie geschieht mittels der Rk. von GRANDVAL und LAJOUX; es wird der Abdampf-



rückstand von 10 ccm des zu prüfenden W. mit 10—15 Tropfen Phenolsulfosäure (75 g kryst. Phenol in 925 g konz.  $H_2SO_4$ ) gemischt, mit destilliertem W. verdünnt, mit  $NH_3$  übersättigt und mit W. auf 50 ccm aufgefüllt. Bei Ggw. von  $HNO_3$  entsteht eine gelbe Färbung, deren Stärke dem Gehalte an  $HNO_3$  proportional ist; die Färbung beruht auf der B. von *Trinitrophenol*, das mit  $NH_3$  *Ammoniumpikrat* gibt. Ggw. von  $N_2O_5$  stört die Rk. nicht, wohl aber  $NaCl$ ; die Entfernung des Chlors wird nach ROLANTS durch Zusatz einer  $Ag_2SO_4$ -Lsg. bewirkt, von der 1 ccm 0,01 g Cl ausscheidet. Die colorimetrische Best. kann innerhalb der Grenzen 0,02 mg und 3,0 mg  $N_2O_5$  in 50 ccm erfolgen, darüber hinaus wird die Färbung zu stark gelb, so daß eine Vergleichung nicht mehr gut möglich ist. Zur Ausführung der Best. hat Vf. ein Colorimeter mit konstantem Volumen konstruiert, das von der Firma PAUL ALTMANN in Berlin angefertigt wird; es besteht aus 21 zugeschmolzenen Glaszylindern von gleicher Größe, die mit je 50 ccm Vergleichslsgg. mit einem Gehalte von 0,02—3,0 mg  $N_2O_5$  in 50 ccm angefüllt sind; sie bilden die Farbenskala. Die damit zu vergleichende Lsg. (50 ccm), deren Herst. eingangs angegeben ist, wird in einen gleichen, mit Glasstöpsel verschließbaren Glaszylinder gegeben. (*Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel* 26. 282 bis 286. 15/9. [29/7.] Charkow. Chem. Abt. des Städt. Unters.-Amtes [Direktor: W. FAVRE].) RÜHLE.

Paul Rohland, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Kolloidstoffe in Abwässern*. Um die Menge der kolloiden Stoffe im Abwasser zu bestimmen, wurde eine Methode ausgearbeitet, die darauf beruht, daß kolloid gel. Substanzen, besonders bei der Koagulation, Farbstoffe adsorbieren, und letztere unl. werden. 50—100 ccm Abwasser, die von den suspendierten festen Teilchen befreit sind, werden mit 1 ccm einer 1%ig. Lsg. von *Anilinblau* versetzt und auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz eingedampft, der gefärbte Rückstand wird mit h. W. aufgenommen, auf ein gewogenes Filter gebracht, mit h. W. ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Die Menge des im Filtrat enthaltenen, nicht adsorbierten Anilinblaus wird auf colorimetrischem Wege bestimmt. Ist  $a$  die Konzentration der angewandten Anilinlsg.,  $b$  der nicht adsorbierte Teil des Anilinblaus, so ist  $c - (a - b) = k$  die Menge der im Abwasser enthaltenen Kolloide. (*Ztschr. f. anal. Ch.* 52. 657—60. 18/8. Techn. Hochschule Stuttgart.) JUNG.

Jalade, *Beitrag zum Studium der Bestimmung des freien Schwefels im Leder nach dem Verfahren von Balland und Maljean*. BALLAND u. MALJEAN bestimmen die Menge des freien Schwefels aus der Differenz zwischen der Menge Sulfat in der Asche des Leders überhaupt u. der Menge Sulfat in der Asche, nachdem das Leder mit reiner Pottaschelsg. behandelt worden war. Die Höchstgrenze an freiem Schwefel wurde von BALLAND und MALJEAN zuletzt auf eine Menge festgesetzt, welche nicht mehr als 0,36%  $SO_3$ , berechnet auf getrocknetes Leder, entspricht. Ein Mehrgehalt an freiem Schwefel verursacht durch Oxydation zu Schwefelsäure schädliche Säurebildung im Leder. Der Vf. hat das Verf. von BALLAND u. MALJEAN nachgeprüft und als zwei wesentliche Punkte für die Gewinnung gleichmäßiger Resultate die Zerteilung des Leders und die Menge der angewendeten Pottaschelsg. gefunden. Das Leder wird mittels Hobels in dünne Streifen geschnitten und 5 g getrocknete Streifen im Tiegel mit 40 ccm einer 1%ig. Kaliumcarbonatlsg. gemischt, die Mischung wird auf dem Wasserbad abgedampft, kurze Zeit bei  $110^\circ$  getrocknet und dann etwa 30 Min. im Muffelofen geglüht. Der Inhalt des Tiegels wird mit einigen ccm  $HCl$  angefeuchtet, zur Trockne eingedampft, von  $SiO_2$  abfiltriert, und das Sulfat wird wie üblich als  $BaSO_4$  bestimmt. (*Ann. des Falsifications* 6. 435—46. August. Chem. Lab. Magasin Gén. Vanves, Seine.) BLOCH.



**C. von der Heide und M. Kartschmar**, *Beitrag zur Bestimmung der Chlorionen im Weine*. Da sich bei der Best. des Gehaltes an Chlorionen im Wein nach der amtlichen Anweisung infolge des Sodazusatzes der Trockenrückstand beim Verkohlen stark aufbläht, wurde geprüft, ob der Sodazusatz nicht überhaupt unterbleiben kann. Es ergab sich, daß bei niedrigen Chlorionengehalten (bis zu etwa 5 mg Cl in 100 ccm Wein) durch Weglassung des Sodazusatzes Verluste nicht entstehen, daß aber bei höheren Gehalten stets etwas Chlor verloren geht. Verwendet man zur Neutralisation Calciumhydroxyd statt Soda, so geht die Verkohlungs- und Veraschung sehr ruhig von statten. Die Resultate sind sehr gut. Ein neues Verf., bei dem die Veraschung ganz vermieden wird, wurde ausgearbeitet und gab sehr befriedigende Resultate. 100 ccm Wein werden mit  $\frac{1}{60}$ -n. Silbernitratlsg. im Überschuß versetzt. Gleichzeitig gibt man 2—8 g Tierkohle zu, erhitzt und läßt 10—20 Minuten sieden. Alsdann setzt man 15—25 ccm verd.  $\text{HNO}_3$  zu, erhitzt weitere 10 Minuten und filtriert, läßt abkühlen, gibt nötigenfalls etwas Harnstoff zu, versetzt mit Eisenalaun und titriert mit  $\frac{1}{60}$ -n. Rhodanammioniumlsg. zurück. Das Verf. von DUTOIT und DUBOUX (*L'analyse des vins par volumetrie physico-chimique*, Lausanne 1912, S. 65—67) wurde schließlich nachgeprüft. Es ist vorteilhafter, statt einer n. Silberlsg. eine  $\frac{1}{10}$ -n. Silberlsg. zu verwenden. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 645—51. 18/8. Önochem. Versuchsstation Geisenheim a. Rh.) JUNG.

**A. Leclère**, *Einfaches Verfahren zum Nachweis der salpetrigen Säure in Gegenwart von Salpetersäure*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die salpetrige S. aus ihren Verbb. durch Citronensäure in Freiheit gesetzt wird, Nitrate aber nicht angegriffen werden. Man versetzt die fragliche Fl. mit dem gleichen Volumen einer sirupösen Citronensäurelsg. und überschichtet sie mit einer 3—4%ig. ammoniakalischen Ferrosulfatlsg. Bei Ggw. von Nitrit erscheint an der Trennungszone der beiden Fl. ein brauner Ring. Die Rk. ist noch in einer Verdünnung von 1:10000 sehr deutlich wahrnehmbar. Bei gleichzeitiger Ggw. von Sulfiden behandelt man die Fl. zuerst mit etwas Zinkacetat und filtriert das gebildete ZnS ab. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 299. 1/10.) DÜSTERBEHN.

**Haripada Bhattacharyya**, *Ein schnelles Verfahren zur Bestimmung von Phosphor in Stahl*. Vf. teilt mit, daß das von ihm angegebene Verf. (S. 901) bereits im Jahre 1893 (Proceed. of the Engin. Soc. of Western Pennsylvania) von HANDY veröffentlicht wurde und im Pittsburger Distrikt als „alkalimetrisches Verf.“ bekannt sei. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 898. 30/9.) RÜHLE.

**H. Wolff**, *Über Arsenbestimmungen nach dem schwedischen Giftgesetz*. Es wird das nach dem schwedischen Giftgesetz von 1906 vorgeschriebene Verf. der Arsenbest. ausführlich mitgeteilt u. seine Anwendungsmöglichkeit für einige Fälle, z. B. bei Anstrichen mit Spirituslacken und bei Wandanstrichen kritisiert. Bei Best. in Spirituslacken oder Lackfarben hat sich eine Vorbehandlung mit einer Mischung aus 1 Tl. rauch.  $\text{HNO}_3$  mit 4 Tln. konz.  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) bewährt. Ist die zumeist spontan eintretende Rk. beendet oder eine solche nach 10 Min. nicht eingetreten, so erhitzt man das Becherglas auf einer Asbestplatte langsam bis zum Kochen. Wenn keine roten Dämpfe mehr entweichen, dampft man auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene ein, spült den Inhalt mit Hilfe von konz. HCl in den Destillationskolben und setzt die doppelte Menge Eisensulfat wie sonst hinzu. (Farbenzeitung 19. 26 bis 27. 4/10. Friedrichstädt. Öffentl. Chem. Lab. von H. ZELLNER, Berlin NW 6.) BLOCH.

**I. Compagno**, *Ein neues Verfahren zur Elektrolyse der weißen Lagermetalle*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 473; C. 1912. II. 148.) 1 g der



Legierung wird einige Stunden mit 20 ccm Salpetersäure (D. 1,4) bei Zimmertemp. digeriert und dann noch 30 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, wobei Cu, Pb, As, Fe in Lsg. gehen, während Sn und Sb als Metazinnsäure, bezw. Metaantimon-säure zurückbleiben unter Einschluß kleiner Mengen von Cu. In der Lsg. werden die üblichen Methoden der Elektroanalyse angewandt. Der Rückstand wird alkal. gemacht und unter Zusatz von 80 ccm Schwefelnatrium (D. 1,225) und  $\frac{1}{2}$  g KCN gelöst. Während einer Nacht wird in dem früher beschriebenen App. Sb + Cu mit 0,15 Amp. herauselektrolysiert. Cu wird in HNO<sub>3</sub> gelöst, als Cu<sub>2</sub>O in alkal-weinsaurer Lsg. gefällt und endlich elektrolytisch bestimmt. Das Sb folgt aus der Differenz. Die alkal., Sn enthaltende Fl. wird auf 600 ccm verdünnt, mit 120 ccm HCl (D. 1,19) angesäuert und bis zur Verteilung des H<sub>2</sub>S gekocht. Endlich wird etwas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 20 g Oxalsäure zugefügt und das Sn elektrolytisch ab-geschieden. Die rotierende Anode besteht dabei aus einem spiralförmig auf-gewickelten Pt-Draht von 35 cm Länge u. 1 mm Durchmesser; die Kathode ist ein zylindrisch gebogenes Cu-Netz (200 Maschen pro qcm) von 6,5 × 16 qcm. Bei 2 Amp. und 3,4–3,6 Volt ist die Abscheidung des Sn in zwei Stunden vollständig, bei 7 Amp. und 5,5–5,6 Volt dagegen in einer halben Stunde. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 221–26. 7/9. [12/8.] Chem. Lab. des Istituto Speri-mentale delle Ferrovie dello Stato.) BYK.

W. Jakób, *Über die Fällung des Aluminiumhydroxyds und Trennung desselben von Chrom.* (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 651–57. — C. 1913. I. 1841.) JUNG.

Jos. Hanuš, *Einige Bemerkungen zur Abhandlung des Herrn Richard Win-disch: „Die quantitative Bestimmung des Kupfers mittels Natriumhypophosphits“* (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 1; C. 1913. I. 329). Im ganzen bestätigt die Arbeit von WINDISCH die vom Vf. gemachten Beobachtungen. Wo es sich jedoch um sehr genaue Resultate handelt, und wo man im Filtrat andere Bestandteile bestimmen soll, eignet sich die Methode nach Ansicht des Vfs. nicht, bei technischen Ana-lysen läßt sich die Methode dagegen als orientierende verwenden, besonders wenn man sie in der modifizierten Form (vgl. HANUŠ u. SOUKUP, Ztschr. f. anorg. Ch. 70. 287; C. 1911. I. 1557) — sofortiges Abstumpfen der S. nach vollendeter Cu-Fällung — anwendet oder aber die Fällung mit Natriumhypophosphitlg. ohne Ansäuern vornimmt. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 616–18. 18/8. Analyt. Lab. d. böhm. techn. Hochsch. Prag.) JUNG.

Richard Windisch, *Quantitative Bestimmung des Kupfers mittels unterphos-phoriger Säure.* Auf Grund der von HANUŠ (vgl. vorst. Ref.) gemachten Einwen-dungen wurde durch Verss. festgestellt, daß auf das Resultat der Umstand nicht von Einfluß ist, ob das Kupfer sofort oder aber nach mehrstündigem Stehen ab-filtriert wird. Nach Beendigung der Reduktion erwiesen sich alle Filtrate als vollkommen rein und wasserklar. Auf Grund qualitativer Verss. schätzte der Vf. den Kupfervitriolgehalt der Filtrate, welche bei der Reduktion von je 5 g Kupfer-sulfat enthaltenden Lsgg. gesammelt wurden, geringer als 10 mg. Nach den Ana-lysen ist die Differenz zwischen dem berechneten und dem tatsächlichen Kupfer-gehalt 0,01%. Daher kann das aus Kupfersulfatlgg. durch unterphosphorige S. abgeschiedene Kupfer als sehr rein angesprochen werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 619–28. 18/8. Chem. Lab. der Kgl. ungar. landwirtschaftl. Akademie Keszthely, Ungarn.) JUNG.

Erwin Kafka, *Quantitative Fällbarkeit von Wolframsäure durch aromatische Amine.* Ein ähnliches Verh. gegen Wolframsäure wie Benzidin, Dianisidin und



$\alpha$ -Naphthylamin (vgl. v. KNORRE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 783; TSCHILIKIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1302; C. 1905. I. 901; 1909. I. 1607) zeigen *Cumidin*, *Tetramethylparadiaminodiphenylmethan* u. *Tetramethyldiaminobenzophenon*. *Salzsaures Rosanilin* gibt einen rotvioletten Nd. mit Wolframsäure, doch konnte derselbe nicht quantitativ erzeugt werden. *Cumidin*slg. gibt mit einer Natriumwolframatlg. einen weißen Nd. der beim Abfiltrieren eine schwach bläuliche Färbung zeigt; überaus leicht wasserersetzlich. Ebenso ist der mit Tetramethyldiaminodiphenylmethan erhaltene Nd. anfangs weiß und nimmt allmählich eine bläuliche Färbung an. Die Analyse gibt eine nahe Übereinstimmung mit einem Körper  $1\text{WO}_3 \cdot 1\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{N}_4$ ; zersetzt sich leicht von selbst. Der mit Tetramethyldiaminobenzophenon erhaltene Nd. ist gelbbraun u. wird nach dem Filtrieren bräunlich, und nach dem Trocknen scharlachrot. Die Analyse ergibt die Zus.  $2\text{WO}_3 \cdot 3\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}$ . (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 601—6. 18/8.) JUNG.

M. Wunder und V. Thüringer, *Trennung des Palladiums von den Edelmetallen Gold, Platin, Rhodium und Iridium. Anwendbarkeit des Dimethylglyoxims*. (Vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 52. 101; C. 1913. I. 657.) *Gold* wird durch *Dimethylglyoxim* in salzsaurer Lsg. bei Einfluß von Wärme quantitativ als Metall gefällt. *Palladium* gibt einen gelben Nd. Darauf gründet sich eine Methode zur Trennung dieser beiden Metalle von den anderen Metallen der Platingruppe, mit Ausnahme des Platins selbst. Die schwach salzsaure Lsg. von *Palladium* und *Gold* wird mit einem Überschuß von *Dimethylglyoxim* längere Zeit gekocht. Der Nd. wird mit 1%ig. HCl gewaschen, getrocknet u. geglüht. Der Metallschwamm wird in Königswasser gelöst und mit HCl zur Trockene verdampft. Den Rückstand nimmt man mit w. W. auf, fügt 1—2 g Ammoniumoxalat hinzu und erhitzt auf dem Sandbad. Das ausgeschiedene *Gold* wird abfiltriert u. geglüht. Das Filtrat wird zum Sieden gebracht und mit *Dimethylglyoxim* versetzt, der Nd. abfiltriert. Das *Palladium* wird im H-Strom reduziert und im  $\text{CO}_2$ -Strom erkalten gelassen. Um die Methode zur Trennung des *Platins* von *Palladium* anzuwenden, muß zuerst Pt entfernt werden. Die Lsg. beider Metalle wird bei Abwesenheit freier S. durch Eindampfen auf ein kleines Volumen gebracht, mit reinem Salmiak bei gewöhnlicher Temp. übersättigt u. zwei Tage der Ruhe überlassen. Der ausgeschiedene Platinsalmiak wird getrocknet, das Filter mit Nd. verascht, im H-Strom reduziert und im  $\text{CO}_2$ -Strom erkalten gelassen. Das Filtrat wird erhitzt und mit sd. wss. *Dimethylglyoxim*slg. versetzt, worauf das *Palladium* ausfällt. Zur Trennung des *Palladiums* von *Rhodium* wird die Lsg., die beide Metalle als Chloride enthält, mit einigen Tropfen HCl versetzt, zum Sieden erhitzt und das Pd mit *Dimethylglyoxim* abgeschieden. Das Filtrat wird eingeeengt, mit überschüssiger HCl u. etwas Natriumchlorat behandelt und erwärmt, bis das Chlor verjagt ist. Dadurch wird das vorhandene *Dimethylglyoxim* zerstört. Die *Rhodium*slg. wird mit W. verd. und in Ggw. von HCl mit Magnesiumdrehspänen behandelt, bis die Fl. farblos ist. Nachdem alles Mg in Lsg. gegangen ist, wird filtriert. Nach dem Veraschen des Filters reduziert man im Wasserstoffstrom u. läßt im  $\text{CO}_2$ -Strom erkalten. Zur Trennung des *Palladiums* von *Iridium* verfährt man genau so wie bei *Rhodium*. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 660—64. 18/8. Lab. f. anal. Chem. Univ. Genf.) JUNG.

J. Bougault, *Nachweis und Charakterisierung der Malonsäure*. Vf. hat unabhängig von RIBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1323; C. 1904. II. 1217) in der Kondensation des Zimtaldehyds mit der Malonsäure zu *Cinnamalmalonsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_8 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{C}(\text{COOH})_2$ , ein brauchbares Verf. zum qualitativen Nachweis u. innerhalb gewisser Grenzen auch zur quantitativen Best. der Malonsäure gefunden. Die Kondensation wird in der Weise ausgeführt, daß man ca. 0,1 g Malonsäure in XVII. 2. 114



Form der freien S. oder eines Alkalisalzes mit 15 Tropfen Zimtaldehyd u. 1 cem Eg. im Rohr 10 Stdn. im sd. Wasserbade erhitzt. Man nimmt den Röhreninhalt alsdann unter Zusatz von Soda in 15 cem W. auf, filtriert durch ein angefeuchtetes Filter, säuert das Filtrat mit HCl an, filtriert den Nd. ab und trocknet ihn bei 100°. Das Gewicht an Cinnamalmalonsäure beträgt etwa 0,110 g; die Löslichkeit des Kondensationsprod. beträgt 2 mg pro 10 cem Fl. Die Ggw. organischer SS., wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, scheint die Rk. nicht merklich zu beeinflussen, ebensowenig die Ggw. von Alkalisalzen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 289—94. 1/10.)  
DÜSTERBEHN.

**Josef Urban**, *Die Digestion ganzer Schnitte, groben und feinen Rübenbreies*. (Vgl. S. 904.) Die Verss. zeigen, daß es bei Ausführung der h. Wasserdigestion genügt, die Schnitte entweder nur in größere Stücke zu zerschneiden behufs besserer Vermischung oder die Schnitte zu sehr grobem Brei zu zerkleinern. Die kalte Digestion dagegen erfordert einen sehr feinen Brei, wie ihn die HERLESSche Presse liefert. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 38. 7—12. Oktober. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.)  
RÜHLE.

**B. A. Klapka**, *Über die Verwendung des trockenen basischen Bleiacetats zum Klären von Zuckersäften in Laboratorien*. Es wird auf dieses von HORNE (Intern. Sugar Journ. 6. 51) eingeführte Verf. empfehlend verwiesen. Die abgemessene Menge Saft wird mit dem trockenen Klärmittel versetzt (auf 100 cem Rüben- oder Diffusionsaft genügen 2 g), zuweilen, um das Verrühren zu erleichtern, unter Zugabe von etwas trockenem Sand, gut durchgerührt und nach etwa 10 Min. filtriert und polarisiert. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 38. 22—23. Oktober. Madison. Vis. U.S.A. Zuckerfabrik.)  
RÜHLE.

**B. Grewing**, *Nachweis von Kaliumdichromat in Milch*. Zu 10 cem Milch gibt man 4 cem 3%ig. wss. Aminobenzollsg. (Anilin. pur.), mischt und gießt vorsichtig 3 cem chemisch reine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu. Nach 1/2—2 Min. entsteht eine deutlich blaue Zone mit violetter Unterzone. Nitrate, Formalin und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stören nicht. 0,1 bis 0,05 g KHCrO<sub>4</sub> in 1 l Milch geben eine zuerst grüne, allmählich in Blau übergehende Zone, 0,025—0,01 g nach 5—8 Min. rosaviolette Färbung. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 287. 15/9. [10/5.] Dorpat. Milchw.-bakteriolog. Lab. [Vorstand: C. HAPPICH.]  
RÜHLE.

**Bouffard**, *Bemerkung über die Säurekonstitution des Traubenmostes und Weines des im Anschluß an die Arbeit von L. Mathieu und P. Chauvet über die Löslichkeit des Weinstein im Wein*. (Vgl. S. 709.) Vf. weist darauf hin, daß er bereits im Jahre 1898 (Rev. de Viticulture, 12. u. 19. Nov.) zu analogen Schlußfolgerungen gelangt sei. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 54—55. Juli-August. Montpellier. École d'Agriculture.)  
DÜSTERBEHN.

**G. Perrin**, *Die Wässerung der Weine*. Die Verss. des Vf. ergaben, daß bei gut ausgegorenen Süßweinen (Spanien, Griechenland, Italien und Tunis) die guten, unverfälschten Proben bei der Best. des Trockenextraktes (100°) nach der offiziellen Methode stets nicht unbedeutend höhere Werte ergaben wie mit dem Önobrometer nach HOUDART. Bei künstlich gewässertem Weine lagen die Verhältnisse umgekehrt. (Ann. des Falsifications 6. 500—4. Sept. Cette. Lab. des Finanzministeriums.)  
GRIMME.

**Über die Bestimmung von Santonin**. Das Verf. ist eine Vereinfachung des GÖRLICHschen Verfahrens. Man extrahiert 20 g gepulverten Wurmsamen



4 Stdn. lang mit Ä. (D. 0,725) im Soxhletapp., filtriert, trocknet auf dem Wasserbad, l. in 20 g h. 90%ig. A., fügt allmählich 80 g kochendes W. und mehrere g Bleiacetatlg. (1:9) zu, kocht einige Min., filtriert h. in eine Porzellanschale, trocknet auf dem Wasserbad, löst den Rückstand in 20 g 15%ig. A., dem einige Tropfen Bleiacetatlg. und etwas Tierkohle zugesetzt waren, filtriert, kocht auf und läßt in einer Porzellanschale erkalten. Die nach 12 Stdn. ausgeschiedenen Santoninkrystalle werden gesammelt, getrocknet und gewogen. (Pharmaceutical Journ. [4] 37. 462. 27/9.)  
BLOCH.

**Débourdeaux**, *Fehlerquellen bei der Bestimmung des Morphins*. Bei der Kalkmethode des Vfs. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 13; C. 1911. II. 909) stört die Ggw. von A. insofern, als die zur vollständigen Ausfällung des Morphins notwendige Menge von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bei einer alkoh. Fl. größer ist, als bei einer zuvor vom A. befreiten Fl. — Weiter wurde festgestellt, daß Morphin durch vorhandene Stärke in Ggw. von überschüssigem Alkali energisch zurückgehalten wird. — Die Ggw. von S. wirkt auf die Best. insofern ungünstig ein, als ein saurer Opiumauszug bei der Behandlung mit überschüssigem Kalk eine Fl. liefert, welche durch eine  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Menge nicht völlig gefällt wird, die bei einer nicht sauren Fl. zur Fällung ausreichen würde. Auch die Temp. beeinflußt die Best., weshalb letztere stets bei annähernd 15° ausgeführt werden sollte. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 301—4. 1/10. Lab. von POULENC FRÈRES.)  
DÜSTERBEHN.

**Focke**, *Die Weiterentwicklung der physiologischen Digitalisprüfung*. (Vgl. Arch. der Pharm. 248. 345; C. 1910. II. 766.) Eine kritische Besprechung der seit 1910 erschienenen Arbeiten über physiologische Digitalisprüfung (JOANIN, Bull. d. Sciences Pharmacol. 17. 707; C. 1911. I. 750; PRATT, Boston med. and surg. Journ. 18/8. 1910. S. 279; HALE, Hygienic Labor. Bulletin Nr. 74. Washington 1911; WEIS, Pharm. Post 45. 429; C. 1902. II. 378; KRAFT, Arch. der Pharm. 250. 118; C. 1912. I. 1576; KOBERT, Münch. med. Wechschr. 1912. 1864; M. und P. NICULESCU, Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 11. 276; C. 1912. II. 1381; GOODALL, Pharmaceut. Journal and Pharmacist 1912. 130; SHARP-BRANSON, Pharmaceut. Journal and Pharmacist 1912. 131; HARTUNG, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 69. 149; C. 1912. II. 1497), sowie seine eigenen Unterss. von Gitalin (KRAFT), Folia digitalis titrata und Digitalinum verum, führen Vf. im wesentlichen zu folgenden Schlußfolgerungen. Bei der physiologischen Prüfung eines Digitalispräparates ist neben der unbekannt Probe jedesmal ein Präparat von bekannter u. unveränderlicher Stärke — Folia digit. titrata und Gitalin — zu untersuchen. Obgleich das Gitalin von Temporarien wie das Digitalisinfus wirkt, so besteht ein Unterschied darin, daß aus dem Infus bei großen Injektionsmengen relativ mehr zur Wrkg. gelangt als aus den gleichen Mengen einer Gitalinlösung, und daß das Infus deutlich stärker wirkt als seinem Gehalt an Gitalin entspricht, Tatsachen, welche auf den Einfluß von unbekanntem, an sich nicht spezifischen Nebenbestandteilen der Blätter hinweisen. Diese werden von absol. A. nicht aufgenommen und sind am vollständigsten in den wss. Zubereitungen enthalten. Zur Ausarbeitung einer knappen Prüfungsvorschrift für das Arzneibuch empfiehlt Vf. die Schaffung einer staatlichen Prüfungsstelle. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 14. 262—309. 16/9. Düsseldorf.)  
GUGGENHEIM.

**W. Moeller**, *Schwerlösliche Gerbstoffe. Ein Beitrag zur Gerbstoffanalyse*. Veranlaßt durch die Mitteilung SOMMERHOFFS (S. 544) bespricht Vf. seine Erfahrungen hierüber. Insbesondere wird darauf hingewiesen, daß die in dem natürlichen unbehandelten Quebrachoextrakte vorhandenen *Phlobaphene* eine wichtige Rolle bei der Gerbung spielen, und daß ihre Entfernung eine Schädigung des Extraktes be-



deutet. Über die gerbende Wrkg. der Phlobaphene besteht kaum noch ein Zweifel; zum mindesten sind sie imstande, mit den II. Bestandteilen zusammen eine gute, gerbende Wrkg. auszuüben. Bei der Brühenstärke der heutigen Gerbstoffanalyse scheiden sich die wL. Stoffe zum Teil aus u. werden mit den wirklich unl. Stoffen als unl. Nichtgerbstoffe bestimmt. Es werden also alle Extrakte, die ein Gemisch von wL. und II. Gerbstoffen sind, benachteiligt. Es ist demnach künftig zwischen kaltlöslichen und warmlöslichen Gerbstoffen scharf zu unterscheiden; erstere sind ausschließlich nach einem neu auszuarbeitenden Analysenverf. zu bestimmen, damit eine Zahl für den Gesamtgerbstoff gefunden werde, die den wirklichen Gerbstoffgehalt eines Extraktes angibt (vgl. nachf. Ref.). (Collegium 1913. 473—77. 6/9. [12/8.] Hamburg.) RÜHLE.

E. O. Sommerhoff, *Über schwerlösliche Gerbstoffe*. (Vgl. S. 543. 544 u. 1083.) Einige Einwendungen gegen die MOELLERSchen Ausführungen (vgl. vorst. Ref.). (Collegium 1913. 531—33. 4/10. [24/9.]) RÜHLE.

L. E. Levi und Aug. C. Orthmann, *Beitrag zur Analyse der Gerbstoffe. IV*. (Vgl. S. 388.) Es wird zunächst ein Verf. zur Reindarst. des Reagenses (vgl. Vff., Collegium 1912. 33; C. 1912. I. 1057) angegeben und dann weiterhin die Unters. von Gerbmaterien nach dem Verf. der Vff. besprochen. Danach soll so viel Substanz angewendet werden, daß 0,35—0,45 g Tannin in 100 ccm der Lsg. vorhanden sind. Die Herst. der Lsg. geschieht nach der Vorschrift der Gesellschaft amerikanischer Lederchemiker. 10 ccm der Lsg. werden mit 5 ccm des Reagenses gut gemischt und nach mindestens 12 Stdn. filtriert. Der Nd. wird mit W. von Zimmertemp. gut ausgewaschen (erforderlich sind etwa 100 ccm). Im Filtrate wird das noch vorhandene  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  durch Oxydation zu Chromsäure und Titrieren dieser nach Zusatz von KJ und Stärkelsg. mit Na-Thiosulfat bestimmt. Zugleich werden 5 ccm des Reagenses in gleicher Weise titriert. Der Unterschied beider Bestst. entspricht der Menge des zum Ausfällen des Gerbstoffs verbrauchten  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . 1 ccm Na-Thiosulfat entspricht 0,00574317 g Tannin ( $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{14}$ , entsprechend dem Monoglycosid der Gerbsäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$ ). Das Verf. dient nicht nur zur Best. der Gerbstoffe, sondern auch in Verb. mit dem Hautpulververf. zur Best. des Gehaltes von Gerbstoffextrakten an Sulfitcelluloseextrakt aus dem Unterschiede, da das Reagens nur wahre Gerbstoffe u. keinen Sulfitcelluloseextrakt fällt. (Journ. of Am. Leather Chemists Assoc. 1913. August; Collegium 1913. 525—28. 4/10.) RÜHLE.

H. Helch, *Die Prüfung der Fichtennadelöle*. Die vom Vf. bei der Unters. der Fichtennadelöle erhaltenen Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen. Die Menge der unter  $165^\circ$  sd. Fraktion beträgt bei reinem Latschenkieferöl gewöhnlich nicht mehr als 10%. Zur Zeit sind Latschenkieferöle, die erst bei  $165^\circ$  zu sieden beginnen, im Handel nicht zu bekommen. Die von der Britischen und Schweizer Pharmakopöe für Latschenkieferöl geforderte opt. Drehung von  $\alpha_D = -5$  bis  $-10^\circ$  stimmt nicht mehr mit den tatsächlichen Verhältnissen überein; es kommen im Handel reine Öle mit weit größerer Drehung vor. Die opt. Drehung im ursprünglichen Öl u. in der unter  $165^\circ$  sd. Fraktion ist bei reinen Ölen nahezu gleich. Aus dem Gehalt an Bornylacetat lassen sich in der Regel wichtige Schlüsse für die Beurteilung der Fichtennadelöle ziehen. Die Bromzahl allein gibt keinen Aufschluß über die Reinheit eines Fichtennadelöles. Die Größe der Bromzahl wird vom Terpengehalt der Fichtennadelöle beeinflusst. (Apoth.-Ztg. 28. 806—7. 8/10.; Pharm. Post 46. 838—40. 1/10. Vortr. a. d. 85. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte in Wien.) DÜSTERBEHN.



**E. Rupp**, *Zur Prüfung von Quecksilberoxycyanid und zur Konzentration der Dimethylaminoazobenzolindicatorlösung*. Unter Bezugnahme auf eine Publikation von E. SCHMIDT (S. 317, vgl. auch K. HOLDERMANN, S. 1341) bemerkt Vf., daß die l. c. erwähnte Methode zur direkten Titration des Quecksilberoxycyanids nicht von ihm, sondern von K. HOLDERMANN stammt. — Weiter macht Vf. darauf aufmerksam, daß das Dimethylaminoazobenzol ein vollwertiger Ersatz für Methylorange ist, wenn es in Lsgg. von 1 : 1000 angewandt wird. Lsgg. von 1 : 200, wie sie das Arzneibuch vorschreibt, sind wohl für Titrationsen mit Normallsgg. brauchbar, nicht aber für solche mit  $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. (Apoth.-Ztg. 28. 824—25. 11/10. Königsberg.)  
DÜSTERBEHN.

## Technische Chemie.

**E. Zschimmer und H. Schulz**, *Die Doppelbrechung optischer Gläser in Abhängigkeit von ihrer chemischen Zusammensetzung und der Form*. Die vorliegende Unters. stellt einen Vers. dar, die accidentelle Doppelbrechung optischer Gläser, welche beim Härtungsprozeß auftritt, in ihrer Abhängigkeit von der Härtungstemp., der chemischen Natur des Glases und der Form der Versuchsstücke zu ermitteln. Die benutzten Methoden und die theoretischen Erörterungen müssen im Original nachgelesen werden. Die durch die Kühlung erzeugte Spannung konnte in ihrer Abhängigkeit von der Temp. durch eine wenigstens in einem gewissen Bereich gültige empirische Formel dargestellt werden. Bei Bleigläsern ist die Spannung am höchsten, wenn der PbO-Gehalt zwischen 40 u. 60% liegt. Die Extrapolation ergibt, daß ein Glas mit ca. 76% PbO bei jeder beliebigen Kühlweise keine Doppelbrechung aufweisen sollte. Allmählich tritt bei stark gespannten Gläsern auch bei Zimmertemp. ein Ausgleich der Spannung ein; bei schwach gespannten Gläsern tritt dagegen eine geringe Zunahme auf. Ein Gesetz über die Abhängigkeit der Spannung von der Form des Glases zu finden, ist bisher nicht gelungen. (Ann. der Physik [4] 42. 345—96. 23/9. [22/5.] Jena und Friedenau.) SACKUR.

**A. Heubach**, *Chromrote Glasuren*. Es werden Verss. über hochrote und orangefarbene Mattglasuren mittels basischem Bleichromat als Färbungsmittel angestellt, deren Garbrenntemp. zwischen Kegel 010 und 02 liegen. Die Unters., die eine Ergänzung zu den Arbeiten von BERGE (Sprechsaal 44. 581; C. 1911. II. 1559) und BÜTTNER (Sprechsaal 44. 669; C. 1912. I. 97) bildet, liefert in einer chromroten Glasur auch feinrote Krystalle, welche vielleicht einer Bleichromverb. zuzuschreiben sind. (Sprechsaal 46. 597—99. Lab. u. Werkstätten der New York State School of Clayworking and Ceramics, Alfred N. Y.) BLOCH.

**Franz Halla**, *Über das Rosten von Weißblech in Magnesiumchloridlösungen*. Anlaß zur Unters. war die Frage, ob die zur Füllung von Gasuhren verwendeten Chlormagnesiumlauge Bestandteile aufweisen, welche das Rosten des zur Herst. dieser Gasuhren verwendeten Weißbleches befördern und dadurch zu einer vorzeitigen Zerstörung dieser App. führen. Die Verss. ergaben, daß bei der Rostung  $MgCl_2$  und voraussichtlich auch andere Chloride eine beschleunigende Wrkg. nur bei hohen Sauerstoffpartialdrucken, bei niedrigeren das gegenteilige Verhalten zeigen. Die Erklärung für dieses Verhalten gibt der Vf. so, daß bei höherem Partialdruck des Sauerstoffs (in Luft) dessen Auflösung auch in  $MgCl_2$ -Lsg. annähernd dem HENRYschen Gesetz gehorcht; für die Rostung kommt neben der beschleunigenden Wrkg. des Salzes dessen Löslichkeitsmindernde Wrkg. nicht in Frage; dagegen dürfte bei niedrigeren Partialdrucken (Leuchtgas, Stickstoff) das umgekehrte Verhalten eintreten, indem die Anwesenheit des Neutralsalzes eine



wesentliche Herabsetzung der Löslichkeit bewirkt, welche die bei der geringen Sauerstoffkonzentration an sich geringe Beschleunigung der Rostung überzukompensieren imstande ist. — Cyankalium wirkt hemmend auf den Rostungsprozeß. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 908—9. 13/9. Lab. des Gewerbeförderungsamtes Wien.)

BLOCH.

**Lonis Descamps**, *Über die Wirkung von Hydrosulfiten in unreinen Zuckerlösungen.* (Vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 875; C. 1907. I. 1292.) Es wird nochmals auf die Wichtigkeit der Hydrosulfite für die Reinigung der Zuckerlsgg. hingewiesen. Der aus Hydrosulfiten entstehende Wasserstoff wirkt unabhängig von der gebildeten schwefeligen S. Besonders erwähnt der Vf. die Wrkg. kleiner Mengen Calciumhydrosulfit (Redo) auf die viscosen und färbenden Stoffe und auf die Beschleunigung der Krystallisation. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 46—48. Juli-August. Lille.)

BLOCH.

**R. Jacquart**, *Einige Überlegungen zur chemischen Kontrolle in Zuckerfabriken.* Ergänzung der früheren Ausführungen (vgl. S. 724) aus Anlaß einiger dagegen erhobener Einwendungen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 43—44. Juli-August.)

RÜHLE.

**D. Sidersky**, *Die Kontrolle der Füllmasse in Zuckerfabriken.* Um bereits bei der ersten Krystallisation die größtmögliche Ausbeute an Zucker zu erhalten und die Nachprodd. auf das geringstmögliche Maß zu beschränken, ist es erforderlich, den Grad der Erschöpfung der den Zuckerkrystallen anhaftenden Mutterlauge (Sirup) zu kennen. Vf. zeigt, wie dieser aus dem mittels refraktometrischer Prüfung der Füllmasse gewonnenen Extraktgehalte dieser (vgl. Vf., Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 390; C. 1913. I. 1070) und dem auf gleiche Weise bestimmten Extraktgehalte der Mutterlauge zu berechnen ist; der Gehalt der Füllmasse an Zucker ist polarimetrisch zu bestimmen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 40—42. Juli-August.)

RÜHLE.

**R. Pique**, *Tabellarische Zusammenstellung der Beziehungen zwischen der Dichte und dem prozentischen Zuckergehalte der Rüben.* Die Tabelle beruht auf 700 Analysen von Rüben, die aus 14 Fabriken stammten. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 46. Juli-August. Arras.)

RÜHLE.

**Vl. Staněk**, *Über die Isolierung der l-Glutaminsäure aus der Melasse und ein Beitrag zur Kenntnis der Melassesäuren.* (Vgl. Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 1; C. 1912. II. 1769.) Zur Darst. der l-Glutaminsäure aus Melasse u. ihrer Trennung von unersetztter Glutaminsäure würde die Schwierigkeit, mit der jene in Ä. übergeht, benutzt. Da die l-Glutaminsäure durch freie, insbesondere anorganische Säuren schnell zu Glutaminsäure hydrolysiert wird, ist es nötig, die zur Freimachung der Melassesäuren aus ihren Salzen benötigte Schwefelsäure allmählich zuzusetzen. Es gelang so, zunächst die flüchtigen und andere N-freien SS., insbesondere Milchsäure, freizumachen und mittels verhältnismäßig kurzer Extraktion zu beseitigen (24 Stdn.). Darauf wurde nach erneutem Zusatze von  $H_2SO_4$  durch lang andauernde Extraktion (350 Stdn. bei 200 g Melasse) die l-Glutaminsäure gewonnen (5,32 g Zinksalz). Die Ggw. der l-Glutaminsäure in Melasse ist somit erwiesen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 38. 1—7. Okt. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.)

RÜHLE.

**G. Gschwender**, *Nebenerzeugnisse der Gärung im Branntwein. Ihre Erkennung und Bestimmung.* Die hierfür in Frage kommenden, einfach auszuführenden Verf.



ermöglichen in keiner Weise eine auch nur annähernde Prüfung eines Rohspiritus auf Nebenprodd. der Gärung. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 350—51. 30/9. Tübingen.)

RÜHLE.

M. C. Lamb, *Das Färben der Pelze*. Vf. bespricht die verschiedenen, hier gebräuchlichen Gerbverff., das Verhalten der hiernach erhaltenen Leder im Farbbad, die Vorbereitung zum Färben und dieses selbst. Außerdem werden mehrere Vorschriften zur Herst. von Farbbädern gegeben. (Journ. of the Soc. of Dyers and Colourists 29. Nr. 5. Mai; Collegium 1913. 461—71. 6/9.)

RÜHLE.

E. O. Sommerhoff, *Über das Löslichmachen von Gerbholzextrakten mit Zucker und Natriumbisulfid*. Fester Quebrachoextrakt ließ sich durch Erwärmen mit einer konz. Rohrzuckerlsg. viel leichter l. machen als beim Erwärmen mit reinem W. Da Rohrzucker aber auf die Grünhaut stark treibend wirkt, kann ein solcher konz. zuckerhaltiger Gerbstoffextrakt beim Gerben nicht verwendet werden; dagegen ist eine verd. rohrzuckerhaltige Quebrachoextraktlsg. bei der Vorgerbung gut zu gebrauchen. In der Praxis wird Rohrzucker indes zum Löslichmachen von Quebrachoextrakt nicht verwendet. Das Natriumsulfid wirkt l. als ein Elektrolyt, der die Diffusionsvorgänge in der Haut erleichtert, wie das NaCl in der Mineralgerbung. 2. als ein den Zug der Gerbstoffe auf Haut begünstigendes Mittel, und 3. als Konservierungs- und Entfärbungsmittel für den Gerbstoffextrakt. Infolge dieser chemischen Wrkg. wird der Quebrachoextrakt vor einer zu raschen Oxydation geschützt u. jedenfalls findet eine tiefergehende Einw. zwischen Quebrachoextrakt u. dem Sulfid statt; ob dieses dabei bis zu kolloidalem Schwefel reduziert wird, ist schwer zu sagen. (Vgl. S. 1083.) (Collegium 1913. 484—87. 6/9. [27/8.] Turin u. Überlingen am Bodensee.)

RÜHLE.

E. O. Sommerhoff, *Über die Gerbung und Beschwerung von Haut und Seide unter besonderer Berücksichtigung des Kolloidwassers*. Durch theoretische Betrachtung des Verf. der Seidenbeschwerung gelangt Vf. zu der Erkenntnis, daß das eigentliche Seidenbeschwerungsmittel des „elastischen“ Seidenfadens nicht das Sn, sondern das Kolloidwasser ist, das an das Sn gelartig möglichst fest gebunden werden muß; hierin beruht die eigentliche Kunst des Seidenfärbers. Das Wasserglas, das durch nachfolgende Seidenchargierung an das kolloidale Zinnphosphat gebunden wird, chargiert mehr als die Zinnzüge und es kommt hierbei die große Fähigkeit des SiO<sub>2</sub>, W. kolloidartig zu binden, zum Ausdruck. Diese hochmolekulare Zinnphosphatsilicatcharge hat das Kolloidwasser so fest gebunden, daß durch verd. w. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> keine B. krystalloider Verbb. erfolgt wie bei reinem Wasserglase. Die bei der Zinncharge gewonnenen Erkenntnisse lassen sich auch bei der Tanningerbung verwerten. Bei der Chromgerbung bildet sich eine komplexe Molekularaddition zwischen dem Albuminzellkolloid und dem kolloidalen basischen Chromisulfatzellkolloid, das die Fähigkeit des kolloidalen Albumins in der Dehnbarkeit zeigt und die Fähigkeit des kolloidalen basischen Chromisulfats, bei ziemlich hoher Temp. Kolloidwasser gebunden zu halten, ohne es an seine Umgebung (das W.) gelatinös abzugeben. Wegen der Ausführungen im einzelnen vgl. Original. (Collegium 1913. 533—38. 4/10. [30/9].)

RÜHLE.

Georg Grasser, *Die Phlobaphene lösende Eigenschaft des Neradols D*. (Vgl. S. 1089.) Vf. hat diese Eigenschaft durch geeignete Verss. zahlenmäßig verfolgt, bespricht die erhaltenen Ergebnisse und die Vorteile, die diese Eigenschaft beim Gerben unter Verwendung von Neradol D mit sich bringt. (Vgl. nachfolg. Ref.) (Collegium 1913. 478—81. 6/9. [14/8.] Graz.)

RÜHLE.



**W. Moeller**, *Neradolgerbmittel*. Auf Grund seiner Unterss., die besprochen werden, gelangt Vf. wie EITNER, „Der Gerber“ Nr. 932, zu dem Ergebnisse, daß das *Neradol* kein Gerbstoff ist, der mit den vegetabilischen Gerbstoffen verglichen werden kann, und daß es auch nicht geeignet ist, diese zu ersetzen. *Neradol* eignet sich sehr gut als Ersatz für viele andere in der Gerberei verwendete Chemikalien; es ist aber anscheinend ein sehr gefährlicher Stoff. Es besitzt unter bestimmten Bedingungen zweifellos zerstörende Eigenschaften auf die Hautblöße und ist infolge seines größeren Gehaltes an  $H_2SO_4$  nur für bestimmte Ledersorten geeignet. (Vgl. vorst. und nachfolg. Ref.) (Collegium 1913. 487—95. 6/9. [2/9.] Hamburg.) RÜHLE.

**Edmund Stiasny**, *Neradolgerbmittel*. (Vgl. S. 551 u. 1089.) Die Ausführungen und Einwendungen MOELLERS (vgl. vorst. Ref.) werden als nicht zutreffend zurückgewiesen. (Collegium 1913. 528—31. 4/10. [23/9.]) RÜHLE.

## Patente.

**Kl. 6b. Nr. 266396** vom 9/8. 1912. [22/10. 1913].

**Alfred Pollak**, Allach b. München, *Verfahren zur Säuerung von Maischen und anderen Gärsubstraten für eine nachfolgende Alkoholgärung u. dgl. unter Verwendung von Ammoniumverbindungen*. Durch allmähliche, mehrfach wiederholte, teilweise Absättigung der durch die Gärung entstehenden S. mittels Ammoniak wird eine Anreicherung des Substrats mit stickstoffhaltigen Salzen der bei der Gärung entstehenden S. bewirkt.

**Kl. 6a. Nr. 266397** vom 23/11. 1912. [22/10. 1913].

**Léon Nonnet**, Brüssel, *Verfahren zur Herstellung eines zur Regelung der Gärung bei der Wein- und Bierbereitung und zu Konservierungszwecken o. dgl. verwendbaren, luftbeständigen Gemisches von Alkalibisulfit und Alkalibisulfat*. Es wird das Bisulfat mit in seinem Krystallwasser geschmolzenem Natriumhyposulfit gemischt und wasserfreies Bisulfat von freier Schwefelsäure befreit; beide Massen werden gesondert geschmolzen, ausgegossen u. zu harten Platten erkalten gelassen, die dann zerschlagen, gekörnt und gemischt werden.

**Kl. 7b. Nr. 266398** vom 17/11. 1912. [22/10. 1913].

**Bergmann-Elektrizitäts-Werke, Akt.-Ges., Berlin**, *Verfahren zum Ziehen von Draht aus oxydierbarem Metall unter Erhitzen*. Es wird die die Oxydation verhindernde indifferente oder reduzierende Atmosphäre in dem erhitzten Rohr, durch welches der Draht vor dem Eintritt in den Ziehstein geführt wird, mittels eines auf dem Draht angebrachten Anstriches erzeugt.

**Kl. 8i. Nr. 266342** vom 21/9. 1912. [21/10. 1913].

**Joseph Theodor Szók**, Brüssel, *Verfahren zur Herstellung von armiertem Hartgummi*. Das Gewebe wird mit aufgelöstem, vulkanisiertem Asphalt, der verschiedene Zusätze erhalten kann, getränkt, u. hierauf vor völligem Verdunsten der Lösungsflüssigkeit mit fein gemahlenem Quarzit, Talkum o. dgl. bestäubt, worauf der Gummi aufgebracht und das Ganze vulkanisiert wird.

**Kl. 8m. Nr. 266343** vom 9/3. 1913. [21/10. 1913].

**Jos. Weller**, Quedlinburg a. H., *Verfahren zur Darstellung von reib-, wasser-*



und waschechten Färbungen auf der Faser, dadurch gekennzeichnet, daß man eine k. Lsg. von Farbstoff in flüchtigen, konz., bezw. mäßig verd. organischen SS. auf die Faser aufbringt und das Lösungsmittel verdunsten läßt.

**Kl. 10b. Nr. 266401** vom 30/1. 1913. [22/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 264783; C. 1913. II. 1346.)

**Emil Pollacsek**, Mailand, Italien, *Verfahren zur Herstellung eines witterungs- und formbeständigen Kohlenbrennstoffes unter gleichzeitiger Unschädlichmachung des in der Kohle vorhandenen Schwefels durch Kalk*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kohle, nachdem sie mit Kalkmilch und einem Bindemittel, wie Stärke, Leim oder Sulfitcelluloseablauge, vermergt wurde, zunächst mit einer M., die durch Erhitzen von ozokerit- oder paraffinartige Stoffe enthaltendem Petroleumrohöl mit Bitumen und Phenolen unter Luftzufuhr erhalten wurde, vermischt und dann erst trocknet und verformt.

**Kl. 12g. Nr. 266190** vom 3/3. 1912. [18/10. 1913].

**Conidelon Société Anonyme**, Antwerpen, *Verfahren zur Herstellung einer vanadiumhaltigen Kontaktmasse*, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lsg. von *Vanadinsäure* oder sonstigen Vanadiumverb. mit *Eisensalzen* versetzt u. mit einem Eisen und Vanadat fällenden Reagens gefällt wird. Da im Betriebe der Schwefelsäureanhydridfabrikation im Interesse einer großen Volumleistung die ersten Kontaktkammern heißer gehen als dem aus der Literatur bekannten Temperaturoptimum der Rk. entspricht, so sind Überhitzungen von 350—400° — also gegebenenfalls bis 800° — nicht ausgeschlossen, und es ist deswegen vorteilhaft, den Vanadiumgehalt der Kontaktmasse derart niedrig zu halten, daß auch bei diesen Temp. die B. leicht schmelzbarer Verb. — die durch Verminderung der wirksamen Oberfläche der Kontaktmasse und Erschwerung des Gasdurchganges sehr störend wirken — vermieden wird. Die Fällung kann in solchen Lsgg. vorgenommen werden, daß nach der Fällung der Vanadiumeisenverb. die leicht schmelzbaren Salze in Lsg. bleiben, so daß die Temp. der Frittung möglichst hoch zu liegen kommt. Auch wendet man zweckmäßig solche Salze an, die bei der Fällung neben den Oxyden leichtflüchtige Verb. ergeben, damit sich beim Erhitzen der Kontaktmasse keine leichtschmelzenden Prodd. bilden, die nachteilig für die wirksame Oberfläche und Gasdurchlässigkeit der M. sein würden.

**Kl. 12h. Nr. 266117** vom 9/7. 1910. [18/10. 1913].

**Elektrochemische Werke**, G. m. b. H., Berlin, und **F. Rothe**, Dessau, *Verfahren zur Ausführung von Gasreaktionen mit Hilfe elektrischer Flammenbögen*, dadurch gekennzeichnet, daß man einen oder mehrere Flammenbögen, die zwischen peripherisch angeordneten und in einer Ebene liegenden Elektroden spielen, durch die lebendige Kraft der zu behandelnden, zwangsläufig wirbelförmig bewegten Gase, deren Bahn zweckmäßig eine Spirale ist, und die, ohne die Flammenebene zu durchbrechen, an einer oder beiden Seiten der Elektrodenebene vorbeigeführt werden, zu einer Scheibe ausbreitet.

**Kl. 12h. Nr. 266191** vom 23/3. 1912. [22/10. 1913].

**Richard Threlfall**, Edgbaston bei Birmingham, Engl., *Einrichtung zur Elektrolyse unter Verwendung doppelpoliger Elektroden*. Die Elektroden sind schräg u. in einer Reihe zwischen den senkrecht übereinander gelagerten Endelektroden angeordnet, so daß die zwischen den Elektroden erforderlichen Abstände bei der durch die Elektrolyse erfolgenden Abnutzung selbsttätig durch Nachsinken der Elektroden aufrechterhalten werden.



**Kl. 12i. Nr. 266345** vom 7/5. 1912. [21/10. 1913].

(Die Priorität der österreichischen Anmeldung vom 10/5. 1911 ist anerkannt.)

**Franz Russ und Leopold Victor Ehrlich**, Wien, *Verfahren zur Erzeugung von Stickstoffpentoxyd aus Stickstoff-Sauerstoffgemischen mit Hilfe elektrischer Entladungen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Entladungen auf das Gasgemisch in Anwesenheit von Ozon bis zum nahezu vollständigen Verbrauch desselben einwirken läßt. Zur Gewinnung von (von Stickstoffoxyden freiem) Ozon in beliebiger Konzentration wird aus den durch elektrische Entladungen gebildeten Ozon-Stickstoffpentoxydgemischen das Pentoxyd entfernt, ehe es diejenige Konzentration erlangt, bei der der weitere Ozongehalt eine Abnahme erfährt.

**Kl. 12i. Nr. 266517** vom 24/6. 1911. [24/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 248683; C. 1912. II. 297.)

**Chemische Werke vorm. Heinrich Byk**, Lehnitz, Nordbahn, *Verfahren zur Darstellung von Persalzen*. Zwecks Gewinnung von Persalzen mit einem hohen Gehalt an aktivem Sauerstoff wird die Darst. dieser Salze in Ggw. von so starkem Wasserstoffsperoxyd durchgeführt, daß die Konzentration des Wasserstoffsperoxyds auch nach Zutritt des Lösungswassers mindestens über 10% beträgt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Calciumperborat*.

**Kl. 12k. Nr. 266118** vom 8/9. 1912. [18/10. 1913].

**Carl Still**, Recklinghausen, *Sättigungskästen für die Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak mit einem oberhalb der Sättigungslüssigkeit befindlichen Sammelraum für das nicht absorbierte Gas*, gekennzeichnet durch einen diesen Gasraum in seiner ganzen Höhe umgebenden ringförmigen Mantel, dessen Zwischenraum mit vertikal und wechselseitig zueinander gestellten Stoßblechen ausgesetzt ist und von dem gesättigten Gase durchzogen wird, so daß er zugleich als Isolierung für den Sättiger und als Stoßscheider für das abziehende Gas dient.

**Kl. 12m. Nr. 266459** vom 3/7. 1912. [23/10. 1913].

**O. Knöfler & Co.**, Plötzenssee b. Berlin, *Verfahren zur Trennung des Thoriums von anderen seltenen Erden*. Es hat sich gezeigt, daß das Thorium aus der sauren Aufschlußlg. des Monazitsandes durch Sebacinsäure gefällt wird, und zwar frei von Verunreinigungen.

**Kl. 12n. Nr. 266346** vom 14/9. 1912. [22/10. 1913].

**Pierre Ferrère**, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Zinksulfit und Zinkoxyd*, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Zinksulfat- oder Zinkchloridlsg., gleichviel welcher Herkunft, in Ggw. überschüssiger schwefliger S. mit Calciumoxychlorid zersetzt, gegebenenfalls das Ganze zwecks Trennung vom Calciumsulfat durch eine Filterpresse leitet, dann durch Erwärmen den Schwefligsäureüberschuß aus der Lsg. abtreibt, wodurch das Zink als Sulfit ausfällt und dieses dann durch Abtreibung seiner schwefligen S. in Oxyd verwandelt.

**Kl. 12n. Nr. 266347** vom 1/6. 1912. [21/10. 1913].

**Friedrich Bergius**, Hannover, und **Otto Sackur**, Breslau, *Verfahren zur Herstellung von Manganaten aus wässerigen Alkalien, Mangansauerstoffverbindungen und Sauerstoff-, bzw. sauerstoffhaltigen Gasen oder Sauerstoff abgebenden Verbindungen durch Erhitzen unter Druck*. Das Verf. wird von Anfang bis zu Ende in geschlossenen Gefüßen unter Vermeidung der Wasserverdampfung durchgeführt. Die Fl., welche an Kaliummanganat gesättigt ist und auch das nicht umgesetzte Alkali enthält, wird von dem Ungelösten getrennt u. kann zur Behandlung von weiteren



Mengen Braunstein verwendet werden. Der ungelöste Rückstand, der aus unzers. Braunstein u. ausgeschiedenem Kaliummanganat besteht, kann zur Gewinnung des Manganats, bezw. zur Verarbeitung auf Permanganat mit W. ausgelaut werden.

**Kl. 12n. Nr. 266348** vom 17/1. 1913. [23/10. 1913.]

Lindgens & Söhne und Bergmann & Simons, G. m. b. H., Mülheim a. Rh., *Vorrichtung zur Herstellung von Bleiglätte durch Einwirkung von heißer Luft oder überhitztem Wasserdampf oder eines Luftwasserdampfgemisches auf geschmolzenes Blei in einem geschlossenen Kessel.* Die Schaufeln des Rührwerks zur feinen Verteilung des geschmolzenen Bleies sind auf einer etwa wagerecht angeordneten Welle befestigt, so daß die Rührschaufeln senkrecht oder schräg auf die Bleioberfläche einwirken und das aufgewirbelte Blei gegen die Wandungen des Kessels schleudern.

**Kl. 12n. Nr. 266349** vom 31/7. 1912. [21/10. 1913.]

Arthur Ramón, Helsingborg, Schweden, *Verfahren zum Niederschlagen von Eisen aus Lösungen, die Eisen und Zink enthalten, unter Verwendung von eingeblasener Luft und eines Carbonats eines Erdalkalimetalles, ohne Zink in beträchtlichem Maße mit zu fällen.* Das Einblasen der Luft findet während der Erhitzung der Lsg. auf höhere Temp., bezw. bis zum Sieden statt, u. das Carbonat wird portionsweise oder kontinuierlich in dem Maße, wie das Eisen in eine höhere Oxydationsstufe übergeht, zugesetzt.

**Kl. 12o. Nr. 266350** vom 17/11. 1912. [21/10. 1913.]

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Verfahren zur Darstellung von Clupanodonsäure.* Nach TSUJIMOTO ist aus dem Octobromid der Clupanodonsäure, das aus japanischem Sardinextrakt gewonnen werden kann, mit Hilfe von Zink u. alkoh. Salzsäure in geringer Ausbeute darstellbar (Journ. Soc. Chem. Ind. 1906. 1818). Es wurde gefunden, daß die Umwandlung der festen Bromadditionsprodd. in die zugehörigen, ungesättigten Traufettsäuren leicht gelingt, wenn man die Entbromung bei Ggw. eines geeigneten neutralen Lösungsmittels, z. B. A., durch Zinkstaub bewirkt. Man erhält auf diese Weise leicht *Clupanodonsäure* mit der Jodzahl 360; sie ist ein leicht fl., gelbliches Öl von eigentümlichen Geruch.

**Kl. 12o. Nr. 266351** vom 24/12. 1911. [21/10. 1913.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 262883; C. 1913. II. 728.)

Eduard Kopetschni, Mannheim, und Ladislaus Karczag, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Säurechloriden der Oxyensäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Salze von Oxy-carbonsäuren insbesondere neutrale Salicylate an Stelle des Thionylechlorids einen Überschuß von Phosgen bei gewöhnlicher Temp. oder unter Kühlung in Ggw. eines indifferenten Verdünnungsmittels einwirken läßt.* — Aus scharf getrocknetem salicylsaurem Natrium und Phosgen gewinnt man *Salicylsäurechlorid* als ölige Fl. — *m*-Oxybenzoesaures Natrium liefert *m*-Oxybenzoylchlorid. — Das aus *p*-oxybenzoesaurem Natrium dargestellte *p*-Oxybenzoylchlorid ist ein heftig riechendes gelbliches Öl.

**Kl. 12o. Nr. 266403** vom 6/7. 1912 [23/10. 1913.]

Court Gross, Kristiania, *Verfahren zur Herstellung von Isopren.* Bei der Herst. von Isopren aus Terpentinöl durch Spaltung der Dämpfe mittels eines stark erhitzten Katalisators, wird durch die Verwendung von Kupferoxyd als Katalisator die Ausbeute erheblich erhöht, und zwar wird die beste Ausbeute schon bei 305° erzielt. Eine geeignete Katalysatormasse wird dadurch erhalten, daß wasserfreies Kupferoxyd unter Umrühren mit einer vorzugsweise vollgesättigten Chloridlösung



desselben oder eines anderen Schwermetalles gemischt wird, bis eine teigartige Masse entsteht, die nachher in geeignete Formen gepreßt und getrocknet wird. Zweckmäßig wird ein Katalysator verwendet, der in der Weise bereitet wird, daß die plastische Katalysatormasse zu Röhren oder anderen geeigneten Behältern geformt und von einer stärkeren, geschlossenen Hülle umgeben wird, oder auf die Wandung einer geeigneten Hülle aufgetragen wird.

Kl. 12 o. Nr. 266404 vom 13/8. 1912. [23/10. 1913].

Conway Freiherr von Girsewald, Berlin-Halensee, und Siegfried Kudelka, Szenicze, Ungarn, *Verfahren zur Darstellung von Thioharnstoff*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schwermetallcyanamide mit Schwefelwasserstoff zu Thioharnstoff umsetzt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von Thioharnstoff aus Bleicyanamid und Ammoniumsulfhydrat.

Kl. 12 o. Nr. 266405 vom 18/5. 1912. [23/10. 1913].

J. D. Riedel, Akt-Ges., Berlin-Britz, *Verfahren zur Methylierung von Ketonen*. Es wurde gefunden, daß die Umwandlung der Oxymethylenverb. von Ketonen in  $\alpha$ -Methylderivate dadurch leicht bewerkstelligt werden kann, daß man die Reduktion durch Wasserstoff in Ggw. geeigneter Katalysatoren, wie kolloidaler oder fein verteilter Platinmetalle, vornimmt. Statt Wasserstoff kann man auch Wasserstoff enthaltende Gasgemische benutzen, sofern die Beimengungen den Katalysator nicht unwirksam machen. Es hat sich dabei die Tatsache ergeben, daß die Oxymethylenverb. das Doppelte der Wasserstoffmenge aufnehmen, die zur Absättigung der vorhandenen doppelten Kohlenstoffverb. erforderlich ist, da auch das Sauerstoffatom der Oxymethylen-Gruppe herausgenommen wird. Die benachbarte C:O-Gruppe bleibt dagegen intakt. In analoger Weise lassen sich auch Derivate der Oxymethylenverb., wie die entsprechenden Chlormethylen-, Alkoxy-methylen- und Aminomethylenverb., mit Hilfe von Wasserstoff zu den entsprechenden Methylenverb. reduzieren. Die erhaltenen Prodd. sollen als Riechstoffe oder zu pharmazeutischen Zwecken technische Verwendung finden. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *o*-Methylhexanon, Kp. 165° (F. des Semicarbazons 191°), aus der Oxymethylenverb. des Hexanons, von *Methylcampher*, F. 37—38°, Kp. 214°, aus dem Chlorid von *Oxymethylencampher*, und von *Methylacetessigester*, Kp. 186°, aus *Äthoxymethylenacetessigester*.

Kl. 12 o. Nr. 266521 vom 20/7. 1912. [24/10. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon- $\beta$ -sulfosäurechloriden*. Es wurde gefunden, daß man die Chloride der Anthrachinon- $\beta$ -sulfosäuren in guter Ausbeute erhält, wenn man Alkalisalze von Anthrachinon- $\beta$ -sulfosäuren oder deren Substitutionsprodd. mit Chlorsulfosäure erhitzt. — Anthrachinon-2-sulfosaures Natrium liefert *Anthrachinon-2-sulfochlorid*, F. 193°. — Das aus anthrachinon-2,6-disulfosaurem Natrium und Chlorsulfosäure bei 90—100° dargestellte *Anthrachinon-2,6-disulfosäurechlorid* bildet, aus Nitrobenzol oder Chlorbenzol umkrystallisiert, farblose Krystalle, F. 250°. *Anthrachinon-2,7-disulfosäurechlorid*, gelbliche Krystalle, F. 186°, ll. in h. Chlf. — Alizarin-3-sulfosaures Natrium gibt mit Chlorsulfosäure bei 80—90° das *Alizarin-3-sulfochlorid*, gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol bei 100°), F. 243°.

Kl. 12 q. Nr. 266522 vom 16/3. 1913. [25/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 264390; früheres Zus.-Pat. Nr. 264391; C. 1913. II. 1263.)

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, *Verfahren zur Darstellung von Ferroverbindungen der Monoaminosäuren*. Es hat sich gezeigt, daß man das Verf.



des Hauptpatents allgemein zur Herst. von Ferroverbb. von Monoaminosäuren anwenden kann. *Histidin* ( $\beta$ -Imidazolyl- $\alpha$ -aminopropionsäure) liefert beim Kochen mit Eisenstaub unter Luftabschluß ein schwach gelblich gefärbtes Salz,  $(C_6H_5O_2N_3)_2Fe$ . Ebenso verhält sich *Alanin* u. *Pepton*. Die neuen Eisenverbb. sind unl. in organ. Fl., ll. in W.

**Kl. 12<sub>q</sub>. Nr. 266563** vom 8/10. 1911. [24/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 263395; früheres Zus.-Pat. 265727; C. 1913. II. 1634.)

**Badische Anilin- und Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Bromaminoanthrachinonen*. Es wurde gefunden, daß man die Wanderung des Broms auch bei Anwendung schwächerer SS., z. B. von Schwefelsäure von 60° Bé., ohne den in diesem Falle bei dem Verf. des Pat. 265727 (C. 1913. II. 1634) erforderlichen Zusatz von Quecksilber oder Quecksilbersalzen, vermeiden kann, wenn man diese SS. unter milden Bedingungen einwirken läßt, d. h. wenn man dafür Sorge trägt, daß das Reaktionsgemisch nicht höher und nicht länger erhitzt wird, als bis gerade die Abspaltung der Sulfogruppen eingetreten ist. Aus *1-Brom-2-aminoanthrachinon-3-sulfosäure* erhält man *1-Brom-2-aminoanthrachinon*, aus *1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfosäure* das *1-Amino-4-bromanthrachinon*, rotes Pulver, die Lsg. in  $H_2SO_4$  ist gelb, in Oleum von 65% rotviolett.

**Kl. 21<sub>b</sub>. Nr. 265967** vom 24/7. 1912. [18/10. 1913].

**Johannes Marschall**, Dresden, *Thermosäule mit in Ringe verteilt um das Heizrohr angeordneten Elementen*. Die das Heizrohr ringförmig umschließenden Elementstapel sind innerhalb eines jeden Ringes untereinander durch federnde Organe verbunden.

**Kl. 21<sub>c</sub>. Nr. 265903** vom 26/3. 1911. [18/10. 1913].

**Hermann W. Engel**, Hamburg, *Elektrisch leitende Verbindung von Kupfer oder Messing mit Aluminium*, gekennzeichnet durch ein aus einer Legierung von Aluminium und Kupfer bestehendes Zwischenglied zwischen den zu verbindenden Metallen in Gestalt von Muffen, Bolzen, Schrauben, Nieten, Schienen oder dergleichen.

**Kl. 21<sub>c</sub>. Nr. 266355** vom 17/8. 1912. [23/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 264534; C. 1913. II. 1184.)

**Spezialfabrik für Aluminiumspulen und -leitungen**, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur elektrolytischen Herstellung eines isolierenden Überzuges aus Aluminiumverbindungen auf elektrischen Leitern*. Es besteht darin, daß dem elektrolytischen Aluminiumbade ein Zusatz von Quecksilberverbb., z. B. Quecksilbernitrat, beigegeben wird; die Anode besteht aus Blei mit Bleisuperoxyd und umgibt zweckmäßig ringförmig die Kathode.

**Kl. 21<sub>c</sub>. Nr. 266466** vom 25/11. 1911. [24/10. 1913].

**Pierre Ferra**, Caluire-et-Cuire b. Lyon, Frankr., *Verfahren zur Herstellung einer als elektrischer Leiter, als Wärmeisolierung und für Thermolemente geeigneten Masse*, dadurch gekennzeichnet, daß Sulfide, insbesondere Kupfersulfid mit Schwefel und geringen Mengen (1—3%) Kaolin, in für andere Stoffe bekannter Weise behandelt werden, indem sie zunächst zusammenschmolzen werden u. der Schmelzfluß nach dem Erkalten pulverisiert und durch Pressung und gegebenenfalls durch nochmaliges Erhitzen gehärtet wird.

**Kl. 22<sub>g</sub>. Nr. 266205** vom 23/4. 1911. [18/10. 1913].

**James Hamilton**, New York, *Verfahren zur Herstellung von Prägefolien aus*



*Harzen*, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz mittels einer alkal. Lsg. bis zur Beseitigung der natürlichen Klebrigkeit teilweise verseift, durch Auswaschen von den verseiften Teilen befreit, getrocknet und unter Anwendung eines geeigneten flüchtigen Lösungsmitteln (z. B. A., Ä., Aceton oder dergl.) mit einem Zusatz von Öl versehen wird, wobei der Lsg. Farbstoffe beigegeben werden können. Zweckmäßig wird die M. im gelösten Zustande auf eine glatte, nicht klebende Oberfläche, die mit einer 2%ig. Salpetersäurelsg. behandelt ist, in dünner Schicht aufgegossen, von der sie nach dem Trocknen abspringt.

**Kl. 22i. Nr. 266468** vom 29/5. 1912. [23/10. 1913].

**August Matthes**, Erfurt, *Binde- und Klebmittel für Lederteile bei der Herstellung von Schuhwerk aller Art*, bestehend aus einer Lsg. von Colophonium in Salmiakgeist und Benzin.

**Kl. 23a. Nr. 266131** vom 28/12. 1911. [20/10. 1913].

**Wilhelm Wurl**, Berlin-Weißensee, *Extraktionsapparat für öl- und fetthaltige Materialien*, bestehend aus einem liegenden Zylinder mit darin angeordnetem Siebboden und Transportschnecke zum Herausbefördern des erschöpften Extraktionsgutes, dadurch gekennzeichnet, daß der Siebboden zweiteilig ist und die beiden Teile schräg zur Zylinderwandung angeordnet sind, derart, daß eine unten offene Rinne zur Aufnahme der Transportschnecke gebildet wird.

**Kl. 23b. Nr. 266300** vom 22/8. 1912. [20/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 264811; C. 1913. II. 1442.)

**Meilich Melamid** und **Louis Grötzinger**, Freiburg i. B., *Verfahren zur Gewinnung von reinen Mineral- und Teerölen*. Es hat sich gezeigt, daß man brauchbare und marktfähige Prodd. erhält, wenn man jenes Verf. derart abändert, daß man z. B. zur Verarbeitung von rohem Erdöl, aus welchem die leichten KW-stoffe noch nicht abdestilliert sind — was beim Erhitzen auf etwa 300° u. darüber viele Schwierigkeiten bietet —, andere Oxydationsprodd. des Phosphors bei niedriger Temp. anwendet, z. B. bei 150—200°. Diese Temp. kann dann gesteigert werden, falls es noch nötig ist.

**Kl. 30n. Nr. 266211** vom 6/2. 1912. [20/10. 1913].

**Jinnosuke Tsuzuki**, Ogikubo b. Tokio, Japan, *Verfahren zur Gewinnung eines gegen Beriberi wirksamen Arzneimittels*, dadurch gekennzeichnet, daß die wss. Lsg. eines alkoh., bei niedriger Temp. eingedampften Auszuges aus Reiskleie mit Ammoniumsulfat gesättigt u. darauf mit Alkohol ausgeschüttelt wird, worauf gegebenenfalls die so gewonnene alkoh. Lsg. eingedampft und der Rückstand durch wiederholtes Lösen in A. und Eindampfen dieser Lsgg. in üblicher Weise gereinigt und schließlich getrocknet wird.

**Kl. 30h. Nr. 266415** vom 29/5. 1913. [23/10. 1913].

**Walther Straub**, Freiburg i. Br., *Verfahren zur Darstellung von haltbaren Scopolaminlösungen*. Das Verf. besteht darin, daß man zu frisch hergestellten Scopolaminlsgg. höher molekulare mehrwertige Alkohole, wie Erythrit, Arabit, Mannit, Dulcit, Sorbit u. dgl., hinzufügt.

**Kl. 40a. Nr. 266219** vom 12/3. 1913. [20/10. 1913].

**Guido de Bechi**, London, *Verfahren zur technischen Trennung von Blei und Zink, welche in den Erzen als Sulfide vorhanden sind*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Roherze nach Überführung in ein unfühlbares Pulver mit einer Schwefel-



u. Salpetersäure enthaltenden Ferrisulfatlg. erhitzt, um die Metallsulfide in Sulfate zu verwandeln, den unl. Bleirückstand durch Filtration trennt, das Zinksulfat auskrystallisiert und durch Calcinieren in Zinkoxyd verwandelt, wobei bekanntlich die sauren Gase zu Schwefelsäure regeneriert werden und für eine neue Extraktion Verwendung finden, den Schwefel vom unl. Rückstand extrahiert u. den Bleirückstand zu Werkblei verhüttet.

**Kl. 40 a. Nr. 266221** vom 29/3. 1912. [22/10. 1913].

H. Specketer, Griesheim a. Main, *Verfahren zur Gewinnung von Metallen, Metalloxyden und Metallsulfiden durch Erhitzen eines Gemisches von Erzen o. dgl. mit einem Reduktionsmittel in einem Drehrohrofen*, dadurch gekennzeichnet, daß in diskontinuierlichem Betriebe gearbeitet wird.

**Kl. 40 a. Nr. 266422** vom 7/2. 1913. [22/10. 1913].

Paul Schmidt & Desgraz, G. m. b. H., Hannover, *Verfahren zur Herstellung einer gegen zerstörende chemische und mechanische Einflüsse von feuerflüssigen, Metalloxyde enthaltenden Körpern geschützten Herdsohle im Flammofen und ähnlichen Öfen*. Es wird zuerst in dem betreffenden Ofen eine Schicht von geschmolzenem kohlenstoffhaltigem Eisen gebildet, welche durch die frischende Einw. von darüber eingeschmolzenen eisen- oder manganhaltigen Schlacken absichtlich in Schweißeisen umgewandelt und durch geeignete Bearbeitung der Oberfläche in die gewünschte Form gebracht wird.

**Kl. 40 b. Nr. 266423** vom 5/12. 1912. [24/10. 1913].

(Die Priorität der britischen Anmeldung vom 6/12. 1911 ist anerkannt.)

Walter Northcott Naylor, Forest Hill, London, und Stanley Page Hutton, Beckenham, Kent, Großbrit., *Verfahren, um Aluminium gegen Verwitterung, sowie gegen Einflüsse von Seewasser, sauren Lösungen u. dgl. widerstandsfähig zu machen und Vorrichtung zu seiner Ausführung*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß das dem Bade zuzusetzende Phosphorzinn in kleine Teile zerlegt, zwischen diese ebenfalls in kleine Teile zerlegtes Magnesium geschaltet und das Ganze in Form einer solchen Schichtung derart in das Bad eingebracht wird, daß nur das untere Ende der Schichtung am Boden des Bades mit dessen M. in Berührung steht. Das schwere Phosphorzinn hält so die zwischengeschalteten leichten Magnesiumteile verhältnismäßig lange am Boden des Bades fest und verlangsamt das Aufsteigen des Magnesiums durch das Aluminiumbad. Das die Verunreinigungen des Aluminiumbades mit sich führende Magnesium sammelt sich als Schaum auf der Oberfläche des Bades und wird hier abgeschöpft.

**Kl. 42 i. Nr. 265986** vom 5/4. 1913. [18/10. 1913].

F. & M. Lautenschläger, Berlin, *Pipettierapparat*, gekennzeichnet durch eine durch Hebeldruck kippbare Quecksilberwippe, deren beide Aufnahmebehälter durch ein unten angeordnetes Rohr und durch ein oberes Rohr miteinander sowie durch einen Stutzen mit der freien Atmosphäre u. durch einen anderen Stutzen mit dem Aufsatz der eigentlichen Pipette in Verbindung stehen.

**Kl. 42 i. Nr. 266154** vom 17/4. 1913. [20/10. 1913].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 9/5. 1912 ist anerkannt.)

Société du Gaz de Paris, Paris, *Einrichtung zur Bestimmung des Naphthalin-gehaltes im Leuchtgas* aus der Sättigungstemp. des im Leuchtgase enthaltenen Naphthalindampfes, gekennzeichnet durch eine mit einer Vorrichtung zum Regeln und Messen der Temp. verbundene enge Öffnung, die in eine mit einem Differential-



manometer zur Messung des Druckabfalles in der Öffnung versehene Gasleitung eingeschaltet ist, und zu der das Gas mit seiner gewöhnlichen Temp. herangeführt wird, so daß das Thermometer die Temp. anzeigt, bei der in der Öffnung, die eventuell noch durch künstliche Ablagerung von Naphthalin verengert wird, Naphthalin weder abgelagert noch verdampft wird.

**Kl. 42i. Nr. 266310** vom 9/3. 1913. [21/10. 1913].

**Ernst Schottelius**, Freiburg i. Br., *Automatische Unterschichtungspipette zur Ausführung von Unterschichtungsreaktionen*. Die in ihrer Grundform Trichter-gestalt aufweisende Pipette ist unterhalb des Eingußtrichters mit einer capillaren Verengung versehen und trägt unmittelbar über der Auslauföffnung eine kreisförmige Scheibe, welche die infolge der capillaren Verengung des Pipettenlumens nur langsam und tropfenweise austretende Fl. gleichmäßig verteilt und die die Rk. störenden Diffusionsströmungen verhindert.

**Kl. 57b. Nr. 266237** vom 25/7. 1912. [20/10. 1913].

**Chemische Fabrik von Heyden**, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Herstellung von in Wasser rasch löslichen Tabletten, besonders für photographische Zwecke*, dadurch gekennzeichnet, daß man ausschließlich Kalisalze, am besten Kaliumsulfid und Pottasche, unter Ausschluß eines organischen Entwicklers verwendet.

## Bibliographie.

- Kochmann, W.**, Deutscher Salpeter. Berlin 1913. 88 SS. Mark 2.
- Kotte, E.**, Lehrbuch der Chemie u. Mineralogie. Große Ausgabe A in 3 Tln. —  
 Tl. I: Einführender Lehrgang der Chemie u. Mineralogie. 2. Aufl. Dresden-Blasewitz 1913. 8. VIII u. 208 SS. mit 143 Figuren. Geb. Mark 2,60.
- Lange, K. R.**, Die Nebenprodukte der Leuchtgasfabrikation. Leipzig 1913. 12. 148 SS. mit 13 Figuren. Leinenband. Mark 0,90.
- Le Chatelier, H.**, Vom Kohlenstoff. Vorlesungen über die Grundlagen der reinen und angewandten Chemie. Übersetzt von H. Barschall. Halle 1913. gr. 8. V u. 324 SS. mit 1 Bildnis u. 52 Figuren. Mark 18.
- Lindner, J.**, Die Konstitution des Benzols. Entwurf zur Stereochemie der aromatischen Verbindungen. Berlin 1913. gr. 8. 24 SS. mit 19 Figuren. Mark 1.
- Loeb, L.**, The Venom of Heloderma. In collaboration with C. L. ALSBERG, E. COOKE, H. FOX and others. Washington 1913. roy. 8. with illustrations. Mark 7,50.
- Mannheim, E.**, Pharmazeutische Chemie. Teil 4: Übungspräparate. Leipzig 1913. 12. 134 SS. mit 8 Figuren. Leinenband. Mark 0,90.  
 Teil 1—3. 1911—12. 148, 158 u. 115 SS. mit 10 Fig. Leinenbd. Mark 2,40.
- Manno, R.**, Energetik, Mechanik u. Freiheit. Dortmund 1913. 8. 298 SS. Mark 8.
- Pancke, E.**, Legierungs-Metalle. Ihre Bestimmung und kritische Beleuchtung der vorgeschlagenen Analysengänge nebst ihrer Verwendung. Halle 1913. gr. 8. VIII u. 52 SS. Mark 3,80.
- Rüdorff, Fr.**, Anleitung zur chemischen Analyse. 13. Auflage, herausgegeben von A. Krause. Berlin 1913. 8. 63 SS. Kart. Mark 0,80.
- Schellmann, W.**, Unser Ostafrikanischer Plantagen-Kautschuk. Tanga 1913. 8. Mark 1,25.