

# Chemisches Zentralblatt.

1913 Band II.

Nr. 21.

19. November.

## Apparate.

O. Anselmino, *Neue Laboratoriumsgeräte*. 1. Vorrichtung zur Best. des Wassergehaltes in Extrakten. Für derartige Bestst. werden 2 runde Glasplättchen benutzt, welche einen Durchmesser von 7 cm u. eine Dicke von ca. 2,5 mm besitzen. Die eine Fläche ist matt, u. der Rand ist gegen die matte Fläche, welche den Extrakt aufnehmen soll, abgescrägt. Auf der nicht matten Seite ist ein Ring aufgekittet, der als Handhabe beim Verreiben und als Fuß zum Aufstellen der Plättchen dient. Man wägt 1,5 g des betreffenden Extraktes auf den miteinander tarierten Glasplättchen ab, stellt den so beschickten App. in den Trockenschrank, bis der Extrakt weich geworden ist, verteilt ihn dann durch Reiben der Plättchen gegeneinander gleichmäßig zu einer sehr dünnen Schicht, zieht die Plättchen seitlich rasch voneinander ab u. stellt sie in den Trockenschrank. — 2. Die Filtrierpipette. Die Spitze einer Pipette wird im Glase etwas verdickt u. auf dieselbe ein kleiner, mit einer durchlöcherten Kugel versehener Ansatz aufgeschliffen. Die Kugel wird mit einem Flöckchen Watte beschickt, welche die Filtration der Fl. beim Ansaugen bewirkt. Die Pipette wird wie üblich bis über die Marke gefüllt und nach dem Abnehmen des Kugelansatzes eingestellt. — Beide App. sind im Original abgebildet. Fabrikant ist die Firma WARMBRUNN, QUILTZ & Co., Berlin NW. (Apoth.-Ztg. 28. 825. 11/10. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Richard Kempf, *Apparat zur Bestimmung des Siedepunktes*. Der von BESSON beschriebene App. (S. 1449) ist bereits vor 10 Jahren von KABLUKOW, SOLOMONOW und GALINE (Ztschr. f. physik. Ch. 46. 401; C. 1904. I. 423) zur Best. des Dampfdruckes von Lsgg. benutzt worden. (Chem.-Ztg. 37. 1255. 11/10. [28/8.] Berlin-Dahlem.) JUNG.

A. A. Besson, *Apparat zur Bestimmung des Siedepunktes*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Erwiderung auf die Notiz von RICHARD KEMPF. (Chem.-Ztg. 37. 1255. 11/10. [3/10.] Basel.) JUNG.

Nilratan Dhar, *Ungenauigkeit eines Kupfervoltameters*. Der Vf. zeigt durch eine längere Versuchsreihe, daß in einem Kupfervoltmeter bei kleinen Stromstärken der Kupferniederschlag um einige Prozente zu klein ausfällt. Dies steht im Einklang mit älteren Beobachtungen, doch reichen anscheinend alle Erklärungsversuche, die bisher veröffentlicht sind, nicht aus. Die einschlägige Literatur wird eingehend diskutiert. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 746—48. 1/10. [2/5.] Kalkutta. Chem. Lab. Presidency College.) SACKUR.

C. E. Waters, *Über einen einfachen Gasolingasgenerator zu Schwefelbestimmungen*. Die Vorrichtung, welche hauptsächlich zwecks Best. des Schwefels in Gummürcaren konstruiert worden ist, besteht aus einem 4,5—5 cm weiten und 25 cm hohen, im Gestell befindlichen Reagensglas, in welches ein bis zum Boden führendes Zu-

leitungsrohr eingeschmolzen ist. Das Rohr ist zu etwa  $\frac{1}{3}$  mit Glaskugeln, zu gut  $\frac{2}{3}$  mit Gasolin oder PAe. angefüllt. Der durch das Zuleitungsrohr eingeführte Strom von Druckluft wird durch die Glaskugeln zerteilt und führt ein für eine regelmäßig brennende Gasolinflamme nötiges Gemisch von Gasolindampf und Luft durch das Ableitungsrohr und einen schwarzen, Schwefel nicht abgebenden Gummischlauch — ein solcher wird auch zur Zuführung der Druckluft benutzt — zum Brenner. Letzterer ist stets abzudrehen, bevor die Zufuhr von Druckluft abgestellt wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 853—54. Oktober. [7/8.] Bureau of Standards Washington.)

BLOCH.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Batschinski, *Untersuchungen über die innere Reibung der Flüssigkeiten.* (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 643—706. — C. 1913. II. 205.) FISCHER.

A. M. Williams, *Über Adsorption aus Lösungen.* Bei der Best. der Absorption eines Stoffes aus einer Lsg. durch ein absorbierendes Agens, z. B. Tierkohle, setzt man voraus, daß das Volumen der Lsg., abgesehen vom Einflusse der Tierkohle, konstant bleibt. Indessen ist diese Annahme falsch, da auch das Lösungsmittel selbst absorbiert wird. Das geht schon daraus hervor, daß es ein *Absorptionsmaximum* gibt, das auch bei Lsgg. höherer Konzentration nicht überschritten wird. Andererseits gibt es auch eine *negative Absorption*, indem die Konzentration der Lsg. an gel. Stoff nach dem Behandeln mit dem absorbierenden Agens gewachsen ist. Diese Tatsachen können durch die von FREUNDLICH gebrauchte Formel  $a = k \cdot c^n$ , wo  $c$  die Konzentration der Lsg.,  $a$  die absorbierte Menge,  $k$  und  $n$  Konstanten sind, nicht gedeutet werden. Schon in mäßig konz. Lsgg. darf weder das Volumen der Lsg., noch seine  $M.$  vor und nach der Absorption als konstant betrachtet werden.

Es werden *Absorptionsverss. zwischen wss. Essigsäurelsgg. und Tier- und Zuckerkohle und Kieselsäureanhydrid* in verschiedenen Verhältnissen ausgeführt und mit ähnlichen von G. C. SCHMIDT (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 641; C. 1911. II. 1897) verglichen. Um die von der Kohle absorbierte Wassermenge in Abwesenheit der Essigsäure kennen zu lernen, wird die Gewichtszunahme bestimmt, welche die Kohle in einem Desiccator über  $W.$  bei bestimmten Temp. erfährt. Für Tierkohle wurde die pro Gramm Kohle bei Zimmertemp. absorbierte Menge  $W.$  zu  $w_{\infty} = 0,396$  g gefunden. Wenn dann  $u$  die pro Gramm Absorbens aufgenommene

Menge Lsg. und  $u_0$  die entsprechende Menge Essigsäure ist, so ist  $u = u_0 + w \frac{c}{1-c}$ ,

wo  $c$  die Anzahl Gramme Essigsäure pro Gramm Lsg. nach der Absorption,  $c_0$  vor derselben ist. Diese Gleichung stellt die positive ( $c_0 > c$ ) und die negative ( $c_0 < c$ ) Absorption dar und erklärt auch das Auftreten eines Absorptionsmaximums.

Bei genügend großer Verdünnung gehorchen die ausgeführten Verss. der Beziehung  $\frac{u}{\sqrt{c}} = \text{konst.}$  und  $u_0 = A \cdot w_{\infty} \cdot \sqrt{c}$ , wo  $A$  eine Konstante ist. Hieraus

ergibt sich dann noch die Formel  $u_0 : \left(\frac{c}{1-c}\right)^{1/2} = \left[A - \left(\frac{c}{1-c}\right)^{1/2}\right] w$  und für

$u_0 = 0$   $A = \left(\frac{c}{1-c}\right)^{1/2}$ . Schließlich wird noch eine Beziehung zwischen  $u$  und

$w$  abgeleitet, derzufolge  $\frac{u}{u_{\infty}} + \frac{w}{w_{\infty}} = 1$  sein muß.

Vf. vermutet, daß bei großen Verdünnungen der Exponent in der Absorptionsformel  $a = k \cdot c^n$  eine ganze Zahl oder ein einfacher Bruch ist. (Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut 2. Nr. 27. 5/3. 1913. [1/7., 9/10. 1912\*.] Nobelinstitut für physik. Chemie. Experimentalfältet; Sep. v. Vf.) MEYER.

**Nilratan Dhar**, *Das Volumen, welches Ionen in Lösungen einnehmen.* Wendet man das Gesetz von STOKES auf die Beweglichkeit der Ionen in wss. Lsgg. an, so berechnet man, daß die Ionen einen kleineren Durchmesser haben müssen, als die Atome im ungeladenen Zustande, vorausgesetzt, daß die Atome im festen Zustande in der Form von fest gepackten Kugelhaufen vorhanden sind. Zu dem gleichen Ergebnis führt die folgende Überlegung: Unter dem Einfluß des Druckes nimmt der Dissoziationsgrad der Elektrolyte zu; folglich muß die Dissoziation mit einer Volumverminderung verbunden sein. Dies ergibt sich auch aus der bei der Auflösung eintretenden Kontraktion, sowie aus der Volumvermehrung bei der Neutralisation von Säuren und Basen. Alle diese Tatsachen sprechen also dafür, daß die Ionen einen geringeren Raum einnehmen als die gewöhnlichen Moleküle. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 748—53. 1/10. [6/6.] Kalkutta. Chem. Lab. Presidency College.) SACKUR.

**Joh. Plotnikow**, *Über die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit bei Lichtreaktionen.* Vf. hält im Gegensatz zu BRUNER (S. 740) an seiner Ansicht fest, daß die Reaktionsgeschwindigkeit photochemischer Reaktionen nicht nur von der Intensität des absorbierten Lichtes, sondern auch von der Wellenlänge abhängt. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 753—54. 1/10. [1/8.] Rittergut „Schwarzer See“.) SACKUR.

**Charles Edward Lucke**, *Vorschläge zur Anwendung der Oberflächenverbrennung.* Nach einer eingehenden Beschreibung des Wesens der Oberflächenverbrennung u. ihrer Vorzüge beschreibt Vf. an der Hand zahlreicher Abbildungen eine Reihe von Heizvorrichtungen für die verschiedenen Verwendungszwecke. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 801—24. Oktober. [10/9.] New York. Columbiauniv.) GRIMME.

**C. Cranz**, *Die Arbeitsleistung der Sprengstoffe und Geschosftreibmittel.* Auf den ersten Blick erscheint die Arbeitsleistung, die bei der Explosion von Sprengstoffen und Schießpulver etc. gewonnen wird, analog der Leistung eines Explosionsmotors zu sein. Der Vortragende legt jedoch in ausführlichen Erörterungen, die durch Zahlenbeispiele und eine Reihe kinematographischer Vorführungen von Geschosßwirkungen erläutert werden, dar, daß bei der Beurteilung der Geschützleistungen ganz andere Gesichtspunkte maßgebend sind als bei der der Arbeitsmotoren. Letztere sollen einen möglichst großen Bruchteil der zur Verfügung stehenden Energie dauernd in Arbeit umsetzen, erstere dagegen nur während äußerst kleiner Zeitabschnitte eine möglichst große Wirkung hervorrufen. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 731—38. 1/10. [4/8.\*] Votr. Hauptversamml. Deutsche Bunsengesellsch. Breslau-Charlottenburg.) SACKUR.

**J. N. Brönsted**, *Die thermische Berechnung elektromotorischer Kräfte.* Der Vf. hat früher die Wärmetönung der Rk.  $\text{Hg} + \text{AgCl} = \text{Ag} + \text{HgCl}$  bei  $20^\circ$  zu 1420 cal gefunden. Demgegenüber setzt POLLITZER (S. 651) bei seiner Prüfung des NERNSTschen Theorems diese Größe willkürlich = 545 cal. Der Vf. hat seine älteren Verss. wiederholt und den gleichen Wert wie früher gefunden. Dasselbe ergibt die sachgemäße Diskussion der Literatur. Auch die E.M.K. der betr. Kette steht bei Berechnung mit dem NERNSTschen Theorem unter Benutzung der richtigen Werte für die spez. Wärmen mit diesem Werte im Einklang. Auch für die Be-

rechnung der Rk.  $\text{Pb} + 2\text{HgCl} = 2\text{Hg} + \text{PbCl}_2$  benutzt POLLITZER eine ganz willkürliche und falsche Wärmetönung. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 754—57. 1/10. [5/8.] Kopenhagen.) SACKUR.

## Anorganische Chemie.

V. Kohlschütter, *Die Formen des Arsens I. Über das graue und braune Arsen.* (Bearbeitet von E. Frank und C. Ehlers.) Die Verschiedenheit der natürlichen Erscheinungsformen gleich zusammengesetzter fester Stoffe kann entweder darauf beruhen, daß verschiedene Krystalstrukturen eine stabile Gleichgewichtslage für dieselben materiellen Teilchen liefern oder darauf, daß die chemischen Moleküle selbst eine verschiedene Beschaffenheit besitzen. In beiden Fällen bezeichnet der Vf. die beiden Erscheinungsformen, die in einer definierten Isomerieart begründet sind, als „Modifikationen“. Schließlich kann aber auch die Verschiedenheit der Erscheinungsformen nur darauf beruhen, daß der Bildungsvorgang mit seinem ganzen Komplex physikalischer und chemischer Faktoren dem Stoff eine bestimmte Form, hauptsächlich einen besonderen Zerteilungszustand, aufgedrückt hat, und in diesem Fall spricht Vf. von „Bildungsformen“.

Die vorliegende Arbeit gibt zunächst eine Übersicht der bisher bekannten Tatsachen und Anschauungen über die Formen des Arsens. Vf. wendet sich besonders gegen die von ERDMANN (LIEBIGS Ann. 361. 1; C. 1908. I. 1144) vertretenen Anschauungen. Experimentell wird dann die Umwandlung des gelben in das metallische Arsen verfolgt unter besonderer Berücksichtigung der als Zwischenstufen erscheinenden Formen, das graue und braune Arsen. Es wird zunächst die Gewinnung von *gelbem Arsen* aus der Schwefelkohlenstofflg. beschrieben. Die Löslichkeit desselben in  $\text{CS}_2$  beträgt bei 18—20° 1,3—1,5%. D.<sup>20</sup> 1,97. *Graues Arsen* wird durch Belichten des gelben oder durch Sublimation von metallischem Arsen bei höherer Temperatur oder im Licht erhalten. Graues Arsen bildet sich nur aus zuvor abgeschiedenem gelben. Niemals zers. sich z. B. eine  $\text{CS}_2$ -Lsg. zu grauem Arsen. Das graue staubförmige, durch Umwandlung aus krystallisiertem, gelbem Arsen erhaltene, und das graue oder schwarze Spiegelarsen sind identisch. D.<sup>18</sup> 4,69 bis 4,707. Graues Arsen leitet die Elektrizität nicht oder nur äußerst schlecht. Es ist nach den Verss. des Vf. amorph. Das *braune Arsen* wurde aus Phosphortrichlorid, Arsenrichlorid und W. oder aus wss. Arseniklg. mit unterphosphoriger S. oder aus salzsaurer Arseniklg. mit Zinnchlorür oder aus Arsenbijodid mit W. oder aus Realgar mit Natronlauge oder aus wss. Arsenik- oder Natriumarsenitlg. mit Hydrazinhydrat erhalten. Sämtliches so erhaltene braune oder schwarze Arsen ist amorph. Es enthält stets gasförmig austreibbare Bestandteile, und zwar wahrscheinlich Arsenwasserstoff, läßt sich aber ohne Umwandlung von Gas befreien. Bei weiterem Erhitzen geht es nicht, wie ERDMANN angibt, zuerst in graues, sondern direkt in metallisches Arsen über. D. nach dem Erhitzen 4,38—4,52.

Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit stellen das braune und graue Arsen verschiedene Zerteilungszustände derselben Modifikation des gewöhnlichen, metallischen Arsens dar. Die hell- bis schwarzbraunen Prodd. sind feiner zerteilt als die pulver- und spiegelförmigen schwarzen bis grauen Formen. Sie entstehen sämtlich durch die monotrope Umwandlung der gelben regulären Form in die hexagonale metallische, die beide als die einzigen gegenwärtig definierten Modifikationen des Arsens anzusehen sind; von den Umständen, insbesondere der An- oder Abwesenheit anderer Stoffe hängt es ab, welche Erscheinungsform die letztere annimmt. Die feiner zerteilten, lockeren braunen Zerteilungen entstehen nur unter

dem Einfluß eines gewissermaßen als Dispersions- oder Sperrmittel wirkenden Fremdstoffes, dessen Natur und Konzentration die Art der Zerteilung bestimmt. Das zugunsten einer selbständigen grauen Modifikation angeführte spezifische Gewicht der grauen Form kann nicht als Stoffkonstante gelten, sondern gilt nur als ein Maß der Raumerfüllung. (LIEBIGS Ann. 400. 268—301. 7/10. [19/8.] Bern. Anorg. Lab. d. Univ.)  
POSNER.

H. Molisch, *Über die Fällung des Eisens durch das Licht und grüne Wasserpflanzen*. Die botanische Arbeit hat für die Mineralogie und Chemie Bedeutung, weil sie über die Rolle, welche submerse grüne Wasserpflanzen bei der B. von Raseneisenerz spielen, Aufklärung verschafft. Vf. konstatierte, daß Licht aus manchen verd. Eisensalzlsgg. (z. B. citronensaurem Eisenammonium) eine Eisenverb. fällt, ferner, daß sich aus Ferrosulfat und Ferrobicarbonat beim bloßen Stehen (ohne oder mit Belichtung) ebenfalls Ferrihydroxyd ausscheidet (in der mineralogischen Chemie aus vielen Beispielen bekannt). Submers lebende grüne Wasserpflanzen können bei Belichtung ebenfalls Einfluß auf die Eisenhydroxydausscheidung nehmen, sie scheiden Alkali aus, und dieses bewirkt im Verein mit der Sauerstoffbildung bei der CO<sub>2</sub>-Assimilation die Fällung von Ferrihydroxyd außerhalb der Pflanze (bei Ferrobicarbonat, essigsauerm und citronensaurem Eisen in der Lsg.). *Elodea* speichert Eisen in der Oxydform in seinen Membranen auf. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 109. 959—83; Ztschr. f. Krystallogr. 53. 92—93. 30/9. Ref. HIMMELBAUER.)  
ETZOLD.

E. M. Wellisch, *Die Verteilung des aktiven Radiumbeschlages in einem elektrischen Feld*. II. (I. Mitteilung: WELLISCH, BRONSON, Philos. Magazine [6] 23. 714; C. 1912. II. 177.) Die früheren Verss. über die Verteilung des aktiven Beschlages der *Radiumemanation* im elektrischen Feld wurden dahin erweitert, daß die Emanation mit anderen Gasen gemischt (z. B. mit Kohlendioxyd, Wasserstoff und Diäthyläther) zur Anwendung kam. In diesem Falle existiert ein bestimmter Grenzwert für den auf der Kathode niedergeschlagenen Aktivitätsbetrag, der unabhängig vom Gasdruck und abhängig von der Natur des Gases ist. Im allgemeinen wird dieser Grenzwert nur bei Anwendung hoher Potentiale erhalten; bei kleineren Potentialen vermindert sich der Betrag der Kathodenaktivität infolge einer Wiedervereinigung der positiv geladenen Teilchen mit negativen Ionen. Geringe Spuren von Wasserdampf vermindern die Zahl der positiven Teilchen. Vf. entwickelt eine Theorie obiger Erscheinungen, die im Original nachgelesen werden muß. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 36. 315—27; Philos. Magazine [6] 26. 623—35. Oktober. YALE Univ.)  
BUGGE.

## Organische Chemie.

Karl Enz, *Über die Mischbarkeit von Chloroform und Weingeist*. Nach Verss. des Vfs. besteht die Angabe des D. A.-B. V: „Chlf. ist in jedem Verhältnis in Weingeist l.“, nicht zu Recht. Die Mischbarkeit von Chlf. und A. nimmt mit der Stärke des A. zu u. erreicht ihre Grenze bei A von D. 0,811. Folgende Mischungsverhältnisse konnte Vf. feststellen: Je 10 Tle. Chlf. mischen sich mit 3 Teilen A. (D. 0,834), 2,2 Tln. A. (D. 0,830), 0,93 Tln. A. (D. 0,820), 0,87 Tln. A. (D. 0,818), 0,43 Tln. A. (D. 0,814), 0,32 Tln. A. (D. 0,812). Mischungen mit weniger als den angegebenen Tln. A. sind trübe oder unvollkommen. (Pharmaz. Ztg. 58. 528. 15/10.)  
GRIMME.

C. Neuberg und W. Oertel, *Studien über Methylglyoxalbildung*. Man kann die B. von *Methylglyoxal* aus Hexosen in alkal. Lsg. gut nachweisen, wenn man

sich des von PINKUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 31; C. 98. I. 460) schon angewandten Kunstgriffs bedient, das entstehende Methylglyoxal durch Phenylhydrazin als Osazon abzufangen. — 9 g *Glucose* werden mit 500 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\frac{1}{2}$ -n.  $\text{NaHCO}_3$  oder  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  unter Zugabe von 16,5 ccm Phenylhydrazin 4 Stdn. im Wasserbade am Steigrohr erhitzt. Es scheiden sich sehr bald gelbe Flocken aus. Nach Abkühlen erhält man bis zu 10 g Rohprod., das mittels Methylalkohol umkrystallisiert, F. u. Zus. des *Methylglyoxalosazons* hat. *Fruktose* liefert bei ähnlicher Behandlung noch schneller und leichter das Osazon des Methylglyoxals, und schließlich wurde die gleiche Rk. auch an der *Mannose* beobachtet. — Zur einfachen Demonstration dieser Rk. empfehlen Vff. folgendes Verf.: Man löst 3 g Krystallsoda in einem Jenenser Kolben in 100 ccm sd. W. u. gibt 3,3 ccm Phenylhydrazin u. 2 g *Glucose* oder *Fruktose* hinzu. Nach Versenken des Kolbens in ein kochendes Wasserbad ist schon nach wenigen Min. eine charakteristische Orangefärbung eingetreten. Nach 5–10 Min. sind flockige, gelbe Abscheidungen von Methylglyoxalosazon vorhanden. — Anhangsweise wird gegen die von DAKIN u. DUDLEY (S. 794) gegebene historische Darst. der Arbeiten über die biologische Bedeutung des Methylglyoxals polemisiert. Für das Ferment, welches Methylglyoxal in Milchsäure umwandelt, wird der von DAKIN gewählte Name Glyoxalase als ungeeignet zurückgewiesen und die Bezeichnung NEUBERGS als Ketonaldehydmutase aufrecht erhalten. (Biochem. Ztschr. 55. 495–503. 25/9. Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. d. Kgl. Landw. Hochsch.)

RIESSER.

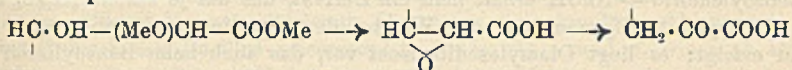
Amedeo Colombano und Giuseppe Sanna, *Spaltung des  $\alpha$ -Alanins in die optischen Antipoden mittels aktiver Säuren*. II. Mitteilung (I. Mitt. s. S. 1465). Zur Spaltung der SS. wurde durch Veresterung der Carboxylgruppe die basische Eigenschaft der Verb. verstärkt (vgl. E. FISCHER und HAGENBACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3764). Durch Salzbildung der so erhaltenen racemischen Ester mit den opt.-akt. SS. Campher- und Bromcamphersulfosäure gelingt die erstrebte Spaltung. Die Salze sind gut krystallisierende und sehr stabile Verbb.

Man verestert  $\alpha$ -Alanin mit A. + HCl und zers. das entstandene Chlorhydrat des Äthylesters mit der berechneten Menge 33%ig. KOH unter Kühlung. Die so erhaltenen Ester der Aminosäuren sind im Gegensatz zu den freien SS. l. in A., Ä., Bzl. etc. Versetzt man die Lsg. des  $\alpha$ -Alaninesters in A. mit d-Camphersulfosäure, so entsteht ein krystallinisches Salz, F. 95–100°, l. in W., A., weniger in Ä., aber eine optische Spaltung tritt nicht ein, die Verb. ist das *d-Camphersulfonat des rac.  $\alpha$ -Alaninäthylesters*,  $[\alpha]_D = +11,49$  (8,174 g Substanz in 100 ccm W.). Dagegen gelingt die Spaltung bei Anwendung von W. statt A.  $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{NS} + 1\text{H}_2\text{O}$ , Krystalle aus W., der F. ist höher als der des vorigen und schwankt je nach den Fraktionen von 135–185°;  $[\alpha]_D^{20} = +29,50$  (6,48%ig. Lsg.) bis +42,82 (6,91%ig.), u. zwar entspricht dem höheren F. auch ein höherer Wert für  $[\alpha]_D$ . Vff. nehmen an, daß es sich hier um das *d-Camphersulfonat des d-Alaninesters* handelt, doch war zu einer Gewinnung des freien Esters die Menge des erhaltenen Salzes zu gering. Vielleicht wird sich durch Variation des Lösungsmittels dieser Übelstand beseitigen lassen. Bessere Resultate wurden mit der d-Bromcamphersulfosäure erzielt. *d-Bromcamphersulfonat des Äthylesters des d-Alanins*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OBr} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ , B. durch Mischen der konz. wss. Lsgg. der Komponenten, besser durch doppelte Umsetzung des Ammoniumbromcamphersulfonats mit dem Chlorhydrat des Esters; tafelförmige Krystalle aus W. mit  $1\text{H}_2\text{O}$ , Prismen aus Essigester, schm. wasserhaltig bei 145°, wasserfrei bei 192°;  $[\alpha]_D^{26} = +67,54$  (in 3,488%ig. alkoh. Lsg. des wasserhaltigen Salzes). Durch Zers. mit 33%ig. KOH wird daraus der *Ester des d-Alanins* erhalten,  $[\alpha]_D^{23} = +11,26$  (in 26,384%ig. alkoh. Lsg.). Durch Verseifen entsteht *d-Alanin*, Chlorhydrat, perlmutterglänzende Substanz,  $[\alpha]_D^{23} = -10,20$  (in

7,304%ig. Lsg.). Aus den Mutterlaugen des d-Bromcamphersulfonats des d-Alaninesters wurde isoliert der optische Antipode ( $[\alpha] = +85,80$  bis  $+105,93$ ); daraus der *l*-Alaninester  $[\alpha]_D^{20} = -2,10$  (in 9,61%ig. Lsg.). Vorteilhafter wird man zur Darst. desselben wohl die *l*-Bromcamphersulfosäure verwenden. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 292—98. 28/9. [18/8.\*] Cagliari. Pharm. Inst. der Univ.).

CZENSNY.

A. Schweizer, *Über die Einwirkung von Kalk auf reduzierende Zuckerarten und über die dabei entstehenden Produkte.* Bei der Einw. von Alkali auf Lsgg. von Glucose werden die Lsgg., je nach der Temp. usw., mehr oder weniger dunkel gefärbt. Es findet dabei Zers. der Glucose statt unter B. von milchsäuren, zuckersäuren Salzen usw. Durch SS. werden die Lsgg. wieder hell. Vf. ist der Meinung, daß diese Erscheinung auf die Alkoholfunktion der Zersetzungsprodd. zurückzuführen sei. Durch SS. werden die Alkoholmetallatome dieser Verbb. nach folgendem Schema zersplittert:



Diese Annahme wird durch die durch Ferrisalze bewirkten tiefen Färbungen gestützt. Entgegen der Auffassung, daß bei der Einw. von Alkali auf Glucose unterhalb 55° die farblosen, milchsäuren Salze, oberhalb dieser Temp. die gefärbten Salze der Zuckersäure, Glycerinsäure usw. entstehen, meint Vf., daß bei allen Temp. sowohl die farblosen, wie die gefärbten Verbb. sich bilden, was durch Carbonatationsverss., ausgeführt bei der gewöhnlichen Tropentemp. (28°) mit einem Kalküberschuß, bewiesen wird. Um die Eigenschaften der Zersetzungsprodd. kennen zu lernen, wurden folgende Verss. ausgeführt. Lsgg. von „Glucosezersetzungsprodd.“ (erhalten durch Einw. von CaO auf Invertzucker) wurden mit Kalk behandelt und der Carbonatation unterworfen. Die tabellarisch zusammengestellten Resultate ergaben folgendes: Durch bloßes Aufkochen wird die Farbe der Lsgg. dunkler, was mit einer weiteren B. von *l*. Ca-Salzen parallel geht. Durch Carbonatation wird ein Teil der gefärbten Salze entfernt (es wurde festgestellt, daß es sich hier hauptsächlich um primäre Einwirkungsprodd. des Alkalis auf Glucose handelt); andererseits erleidet der nicht entfernte Teil dieser Salze eine weitere Zers., wobei neue Kalkmengen in Lsg. gehen. Die Entfernung der gefärbten Prodd. geht nicht nur in alkal., sondern auch in neutraler Lsg. vor sich; ob in letzterem Falle Additionsprodd. zwischen CaCO<sub>3</sub> und den organischen Salzen entstehen, wurde nicht festgestellt. — Es wurde noch die Änderung in der Farbe der Ca-Salze dieser Verbb. mit zunehmender Alkalität, bezw. Acidität untersucht. In saurem Medium ist die Farbe am hellsten und nimmt bis zum Neutralpunkt an Intensität zu. Hier findet plötzliche starke Dunkelfärbung statt, welche bei zunehmender Alkalität schwächer wird. (Archief voor de Suikerindustrie in Ned.-Indie 27. Sep. 1—12. „Boedoeran“, Sido-Ardjo.)

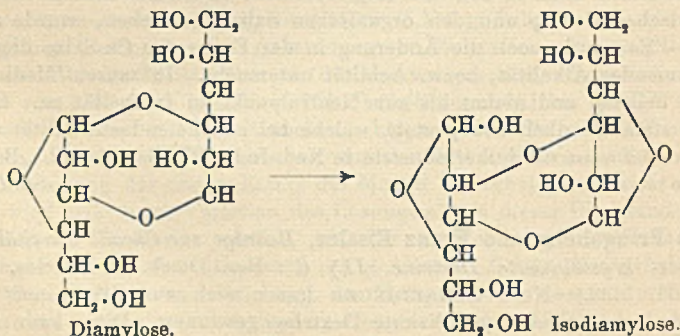
SCHÖNFELD.

Hans Pringsheim und Franz Eissler, *Beiträge zur Chemie der Stärke.* (Über Schardingers kristallisierte Dextrine. II.) (I.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2533; C. 1912. II. 1433.) Nach SCHARDINGER lassen sich aus Stärke mit Hilfe des Bacillus macerans zwei kristallisierte Dextrine gewinnen. Diese kann man nicht nur mit Ä. oder Chlf., sondern auch mit Bzl., Toluol, o-Xylol, Brombenzol, Nitrobenzol und PAe. ausfällen. Ebenso sind die reinen Dextrine, die Hexaamylose, die Tetraamylose und ihre Abbauprodd., die Tri- und Diamylose, durch diese Mittel aus ihrer wss. Lsg. fällbar. Beim Ausfällen erhält man die Körper kristallinisch, jedoch nie quantitativ. Verbessern läßt sich die Ausbeute um 10—20%.

wenn man das Filtrat der Chloroformfällung noch mit PAe. versetzt und im Eis-schrank 24 Stdn. aufbewahrt. Neben dem Dextrin  $\beta$ ,  $(C_6H_{10}O_5)_6$ , und dem Dextrin  $\alpha$ , der Tetraamylose, wird durch den Bacillus macerans aus Stärke noch ein drittes, in k. W. swl. Prod. gebildet, das SCHARDINGER als einen feinen, in sechsseitigen Tafeln krystallisierenden Schlamm beschrieben hat. In einem Falle erhielt man 70 g Dextrin  $\alpha$ , 12 g Dextrin  $\beta$  und 5 g des Schlammes. Dieser krystallisiert aus wss. A. in sechsseitigen Tafeln, welche ihren Krystallalkohol auch bei  $110^\circ$  nur sehr schwer verlieren und nach völligem Trocknen, wie die anderen Dextrine, die Zus.  $C_6H_{10}O_5$  haben.

Beim Acetylieren mit Acetanhydrid und  $ZnCl_2$  geht diese Substanz in das Diamylosehexaacetat über, das beim Verseifen die Diamylose liefert. Der Schlamm gehört also zur  $\alpha$ -Reihe, was auch aus den Eigenschaften seines Jodadditionsprod. folgt. Wegen der Schwerlöslichkeit in W. und Unlöslichkeit in anderen Mitteln ließ sich das Mol.-Gew. des Schlammes nicht direkt ermitteln. Durch Schütteln mit Benzoylchlorid + NaOH erhält man ein Derivat, das auf je einen  $C_6H_{10}O_5$ -Rest einen Benzoylrest aufgenommen hat. Wie bei der Acetylierung ist aber auch hier Abbau erfolgt; es liegt Diamylosedibenzoat vor, das auch beim Benzoyleieren der Tetraamylose erhalten wird, während Hexaamylose Triamylosetribenzoat liefert. Wahrscheinlich ist der Schlamm ein Hexasaccharid,  $3(C_6H_{10}O_5)_2$ , oder das erste bisher bekannt gewordene, krystallisierte Octosaccharid. Es läßt sich beweisen, daß die Hexaamylose zur Triamylose und die Tetraamylose wie der Schlamm zur Diamylose im Verhältnis von Polymeren zu Monomeren stehen. Dementsprechend muß ein wechselseitiger Übergang zu beobachten sein, was auch der Fall ist.

Verwendet man bei der Acetylierung der Hexaamylose und der Tetraamylose statt des  $ZnCl_2$ ,  $H_2SO_4$  als Katalysator, so steigt die Temp. auf ca.  $85^\circ$ , und das gebildete Acetat gibt nun einen FEHLINGSche Lsg. reduzierenden Zucker. Dasselbe Resultat wird bei der direkten Acetylierung der Tri- und Diamylose erzielt. In den Verseifungsprod. ließ sich noch teilweise der bei der Acetylierung mit Chlorzink entstehende Ringkörper nachweisen. Die Mol.-Gew.-Best. der freien Zucker gab auf  $C_6H_{10}O_5$  stimmende Werte. Es hatte also keine Ringsprengung stattgefunden, sondern nur eine Verschiebung der Bindung zwischen den Glucoseresten, derart, daß nun wenigstens eine Aldehydgruppe frei geworden war. Hierbei muß die der Aldehydgruppe benachbarte OH-Gruppe besetzt worden sein, denn die stark reduzierenden Zucker geben keine Osazone:



Sie zeigen nicht mehr die den Amylosen eigentümliche Fällbarkeit aus wss. Lsg. mit Chlf. und anderen organischen Mitteln, mit Jod geben sie keinen krystallisierten Nd. mehr. Im Gegensatz zu den Amylosen werden sie durch Emulsin in Traubenzucker gespalten, aber ebensowenig wie diese durch Diastase angegriffen



oder von Hefe vergoren. Vf. nennen die mit der Tri- und Diamylose isomeren Körper Isotriamylose und Isodiamylose.

Da gewöhnliche Stärke beim Erhitzen mit Acetanhydrid +  $ZnCl_2$  nur sehr schwer angegriffen wird, wurde die durch Erhitzen mit Glycerin auf  $190^\circ$  l. gemachte Stärke (ZULKOWSKY) zuerst in Ggw. von wenig  $H_2SO_4$  in der Kälte acetyliert; das Verseifungsprod. des so gewonnenen Acetats ergab dann beim Acetylieren mit  $ZnCl_2$  unter  $100^\circ$  ein neues, nicht reduzierendes Acetat, dessen Mol.-Gew. auf  $(C_6H_{10}O_5)_2$  stimmte. — Durch Acetylieren der l. Stärke mit  $H_2SO_4$  bei  $115^\circ$  erhält man ein Isotriamylosenonoacetat. Auf dem Wege der Acetylierung wird man kaum zu den krystallisierenden Dextrinen aus Stärke gelangen können. Betrachtet man die Ringkörper als Grundsubstanzen des Stärkemoleküls, so dürfte sich das Verhalten der Stärke am besten durch Veränderungen des Polymerisationsgrades erklären. — Bei der getrennten Vergärung der beiden Bestandteile der Stärke, des Amylopektins und der Amylose, erhielt man in beiden Fällen sowohl Dextrin  $\beta$ , wie Dextrin  $\alpha$ , und zwar in etwa demselben Verhältnis. Vf. sind der Ansicht, daß das in größerer Menge entstehende Dextrin  $\alpha$  ein sekundäres Abbauprod. des Dextrins  $\beta$  durch den *Bacillus macerans* ist. — Dextrin  $\alpha$  und  $\beta$ , wie auch Di- u. Triamylose werden weder von Hefe vergoren, noch von Maltin gespalten; auch andere Fermente greifen nicht an. Nur durch die Fermente einiger Schimmelpilze, *Takadiastase*, das Ferment des *Aspergillus oryzae*, etc. wurde eine Spaltung der Amylosen erzielt. Immer aber ging die Spaltung direkt bis zur Glucose. Ein Einblick in die Bindungsart der verschiedenen Glucoseresate in die Amylose konnte bisher nicht gewonnen werden. — Zwischen dem Aufbau des Stärke- und des Cellulosemoleküls muß ein grundlegender Unterschied bestehen, da Stärke beim Acetylieren einen Ringkörper,  $(C_6H_{10}O_5)_3$ , bildet, während Cellulose in das n. Disaccharid, die Cellobiose,  $(C_6H_{10}O_5)_2 + H_2O$ , übergeht.

Der „Schlamm“ stellt eine Verb.  $(C_6H_{10}O_5)_{2x} + C_2H_6O$  dar; sechsseitige Tafeln aus wenig wss. A.;  $[\alpha]_D^{20} = +139,2^\circ$  (0,0499 g in 1,5%ig. A. zu 7,1380 g gelöst). Die Drehung stimmt mit der Tetraamylose überein. — *Dimamylosehexaacetat*,  $[C_6H_7O_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3]_2$ , durch Acetylierung des Schlammes; Krystalle aus Bzl.;  $[\alpha]_D^{20} = +101,6^\circ$  (0,1060 g in Eg. zu 5,2197 g gelöst). — *Diamylosedibenzoat*,  $[C_6H_5O_4(O \cdot OC \cdot C_6H_5)]_2$ , aus dem Schlamm durch Einw. von Benzoylchlorid in verd. NaOH; weißer Nd. beim Einfließen der alkoh. Lsg. in W. Das gleiche Prod. gibt Tetraamylose bei der Benzoylierung; F. unscharf  $200^\circ$  (unkorr.). — *Triamylosetribenzoat*,  $[C_6H_5O_4(O \cdot CO \cdot C_6H_5)]_3$ , durch Benzoylieren der Hexaamylose; F. unscharf  $190^\circ$ . — Zur Darst. der Jodadditionsprod. wurden die in h. W. gelösten Amylosen mit einer Lsg. von Jod in KJ versetzt. Man erhält so eine dunkelrote Lsg., aus der beim Abkühlen bei den Amylosen der  $\alpha$ -Reihe (Schlamm, Tetra- und Diamylose) ein aus grünen Nadeln bestehender und bei denen der  $\beta$ -Reihe (Hexaamylose, Triamylose) ein aus dunkelrothbraunen Prismen bestehender Nd. ausfiel. Die Ndd. wurden aus h. verd. KJ-Lsg. umkrystallisiert. Werden die Jodprod. der  $\alpha$ -Reihe im lufttrocknen Zustand mit W. angefeuchtet, so geben sie vorübergehend eine blaue Lsg. von der Farbe der Jodstärke, doch verschwindet diese Färbung beim Zusatz von mehr W. und geht in die dunkelrote über. Beim Stehen an der Luft werden die hygroskopischen Prodd. nicht gewichtskonstant. — *Dijodhexaamylose*,  $(C_6H_{10}O_5)_4 \cdot 2J$ . — *Jodtetraamylose*,  $(C_6H_{10}O_5)_4 \cdot 1\frac{1}{2}J$ .

Umwandlung der Amylosen ineinander. Löst man Tetraamylose in h. Glycerin, hält  $\frac{1}{2}$  Stde. auf  $200^\circ$ , gießt in 96%ig. A. und setzt nach dem Erkalten Ä. zu, so fällt eine geringe Menge des Schlammes aus. Nach 2-tägigem Stehen fiel aus der wss. Lsg. eine  $\beta$ -Amylose. — *Isodiamylosehexaacetat*,  $[C_6H_7O_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3]_2$ , aus Tetraamylose in Acetanhydrid + konz.  $H_2SO_4$ ; weißes, amorphes Pulver aus Bzl. beim Eintragen in PAc.; Zersetzungspunkt  $155^\circ$  (unkorr.);  $[\alpha]_D^{24} =$

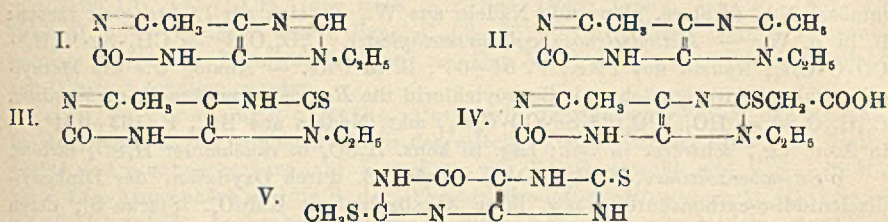
+128,9° (0,1333 g in Eg. zu 5,4548 g gelöst). — *Isodiamylose*, (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>)<sub>4</sub>, durch 24-sdg. Schütteln der Acetonlsg. des Acetats mit Baryt in W.; weißes, amorphes, sehr hygroskopisches Pulver; zers. sich gegen 200° unter Bräunung;  $[\alpha]_D^{24} = +168,3^{\circ}$  (0,1621 g in W. zu 5,1255 g gelöst). — *Isotriamylosenonoacetat*, [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>(O-CO-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>, durch Acetylierung der Hexaamylose; weißes, amorphes Pulver; zers. sich bei 138°; Löslichkeit wie beim Acetat der Tetraamylose;  $[\alpha]_D^{24} = 130,1^{\circ}$  (0,1125 g in Eg. zu 5,3062 g gelöst). — *Isotriamylose*, (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>)<sub>3</sub>, aus der vorigen Verb. durch Verseifung mit Baryt; weißes, amorphes, sehr hygroskopisches Pulver durch Eintragen der konz., wss. Lsg. in absol. A.; bräunt sich bei 190°, zers. sich bei 203°. Ausbeute 50–60% der Theorie;  $[\alpha]_D^{24} = 173,3^{\circ}$  (0,1278 g in W. zu 5,1758 g gelöst). — Zum Schluß beschreiben Vff. Verss. über die Acetylierung der löslichen Stärke mit Acetanhydrid und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sowie über die Einw. des Bacillus macerans auf Amylopektin und Amylose und die Einwirkung verschiedener Fermente auf Hexa-, Tri-, Tetra-, Di-, Isotri- u. Isodiamylose. Bei positiv verlaufener Spaltung wurde Glucosazon erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2959–74. 27/9. [5/8.\*] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

H. W. Emerson, H. P. Cady und E. H. S. Bailey, *Über die Bildung von Cyanwasserstoffsäure aus Proteinen*. Überläßt man Hühnereiweiß und Eidotter in weithalsigen Kolben an einem warmen Ort sich selbst, so läßt sich nach einem Zeitraum, der bei den Verss. der Vff. zwischen 4 und 14 Tagen schwankte, mit Hilfe der SCHÖNBEINschen Probe Cyanwasserstoffsäure nachweisen. Nach der Unters. von CLAWSON und YOUNG handelt es sich um die Einw. von Bacillus pyocyaneus (s. folgendes Referat). Die günstigsten Bedingungen für die Cyanwasserstoffentw. lagen bei saurer Rk. der Nährmedien gegen Lackmus und Phenolphthalein, freie Mineralsäure und Erhitzen tötet dagegen die Bakterien ab. (Journ. of Biol. Chem. 15. 415–17. Sept. [28/6.] Department of Chemistry, Univ. Kansas.) FRANCK.

B. J. Clawson und C. C. Young, *Vorläufige Mitteilung über die Bildung von Cyanwasserstoffsäure durch Bakterien*. Vff. untersuchten den im vorstehenden Ref. genannten Bacillus pyocyaneus, den Erreger der Cyanwasserstoffbildung aus Proteinen. Er verflüssigt Gelatine rasch bei Zimmertemp. u. entwickelt nach 24 Stdn. HCN. Kurze Stäbchen, nicht sporenbildend, ist grampositiv, peptonisiert Milch, die schwach alkal. wird, reduziert Nitrate zu Nitriten und NH<sub>3</sub>, bildet Indol, dagegen tritt keine Gärung oder Gasentw. in Lactose, Dextrose, Saccharose, Raffinose, Salicin, Inulin, Mannit oder Dulcit enthaltenden Nährmedien ein. Neutralrot wird nicht reduziert. Die Entw. von HCN tritt ein bei 37° aus Gelatine, Brot, Milch, Agar und DUNHAMS Peptonlsg. Vff. zählen noch einige andere Bakterien auf, die sich ähnlich verhalten. (Journ. of Biol. Chem. 15. 419–22. Sept. [28/6.] Department of Bacteriology, Univ. Kansas.) FRANCK.

Carl O. Johns und Emil J. Baumann, *Untersuchungen über Purine. XII. Über 2-Oxy-6-methyl-9-äthylpurin, 2-Oxy-6,8-dimethyl-9-äthylpurin, 2-Oxy-6-methyl-8-thio-9-äthylpurin, 2-Oxy-6-methyl-9-äthylpurin-8-thioglykolsäure und -2-methylmercapto-6-oxy-8-thiopurin*. (Forts. v. S. 759.) Durch Kochen von 2-Oxy-4-methyl-5-amino-6-äthylaminopyrimidin in 85%ig. Ameisensäure, Verdunsten des Lösungsmittels und Erhitzen des Formylderivats auf 170–180° entsteht 2-Oxy-6-methyl-9-äthylpurin (I). Seidige Nadeln aus h. W., enthält, über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, kein Kristallwasser, schmilzt unter teilweiser Zers. bei 256° u. bildet bei 275° ein dunkles Öl. Sl. sowohl in h. W. und A. als auch in verd. SS. und Alkali, unl. in Ä. und zl. in Bzl. Die wss. Lsg. gibt mit BaCl<sub>2</sub> und Pikrinsäure einen Nd., doch nicht mit Mercurchlorid. Gelatinöser Nd. mit ammoniakalischer Silberlösung, Salpeter-

säure oxydiert leicht unter B. eines gelben Körpers, der auf Befeuchten mit Alkali rot wird. — 2-Oxy-6,8-dimethyl-9-äthylpurin (II.) entsteht beim analogen Kochen in Essigsäureanhydrid u. Erhitzen auf 180°. Seidige Nadeln aus W., über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet krystallwasserfrei, sintert über 230°, schm. bei 256° zu einem dunklen Öl. Sl. in h. W., A., verd. SS. und Alkali, unl. in Ä., zl. in Bzl.; gibt mit BaCl<sub>2</sub> oder Pikrinsäure keinen Nd., dagegen mit Mercurichlorid und ammonikalischer Silberlsg. HNO<sub>3</sub> gibt einen gelben Körper, der durch Alkali rot wird. — Durch Erhitzen von 2-Oxy-4-methyl-5-amino-6-äthylaminopyrimidin und Thioharnstoff auf 175—185° im Ölbad entsteht 2-Oxy-6-methyl-8-thio-9-äthylpurin (III.). Zersetzungspunkt 295—300°; swl. in h. W., krystallisiert in Platten, zl. in h. A., unl. in Bzl.



und Ä., ll. in verd. SS. und Alkali. Kein Nd. mit BaCl<sub>2</sub> oder Pikrinsäure, dagegen mit Mercurichlorid und ammoniakalischer Silberlösung. — *Additionsprodukt von 2-Oxy-4-methyl-5-amino-6-äthylaminopyrimidin und Thioharnstoff:* C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>4</sub>CS·(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, entsteht in der wss. Lsg. der beiden Komponenten, Krystalle vom F. 204—206°, zl. in h. W., wl. in k. W., l. in A. Beim Erhitzen auf 175—180° entweicht NH<sub>3</sub> und 2-Oxy-6-methyl-8-thio-9-äthylpurin wird gebildet. — 2-Oxy-6-methyl-9-äthylpurin-8-thioglykolsäure (IV.) entsteht aus dem vorhergehenden Körper und einen Überschuß von Monochloressigsäure beim Kochen. Nadeln, die sich bei 270° schwärzen und bei höherer Temp. zers.; zl. in h. A. und in h. Eg., unl. in Bzl., ll. in verd. SS. und Alkali. — Bei der *Hydrolyse* letztgenannter Verb. mit konz. HCl entsteht 2,8-Dioxy-6-methyl-9-äthylpurin. — 2-Methylmercapto-6-oxy-8-thiopurin (V.) aus 2-Methylmercapto-6-oxy-4,5-diaminopyrimidin und Thiophosgen in wss. Lsg. Krystallisiert in kleinen Kugeln aus kochendem W., unl. in Ä., zl. in h. A. und Eg. beginnen bei 275° sich zu zersetzen, geben die Murexidprobe. (Journ. of Biol. Chem. 15. 515—21. September. [31/7.] Yale University.) FRANK.

B. Lesser und B. Weiß, *Über selenhaltige aromatische Verbindungen*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1835; C. 1912. II. 354.) Mitgeteilt werden die Unterss. über die *Diphenyldiselenid-di-o-carbonsäure* und die *Diphenylselenid-di-o-carbonsäure*, sowie ihre Oxydations-, Reduktionsprodd., Chloride und Ester, sowie analoge Verbb. der m- und p-Reihe. Anormal ist das Verhalten der Diphenyldiselenid-di-o-carbonsäure gegenüber von Thionylchlorid, bezw. Phosphorpentachlorid; es entsteht neben dem normalen Chlorid in überwiegender Menge ein Additionsprod. mit 2HCl  $\left(\overset{\text{H}}{\text{Cl}}\text{Se}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COCl}\right)_2$ , welches durch Einw. von Alkohol die salzsauren Ester liefert. Es zeigt sich also, daß die Gruppierung ·Se·Se· stark basische Eigenschaften besitzt und zur Salzbildung befähigt ist.

*Diphenyldiselenid-di-o-carbonsäure*, (·Se·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>, Darst. durch Einw. diazotierter Anthranilsäure in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre auf eine Lsg. von K<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>, bezw. Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>. Gleichzeitig entstandene *Diphenylselenid-di-o-carbonsäure* wird durch Auskochen mit der 4—5-fachen Menge Eg. herausgelöst. Die Diselenidsäure besitzt eine anscheinend durch Krystallform, bezw. geringe Verunreinigungen bedingte merkwürdig wechselnde Löslichkeit in Eg., sowie in A. — *Methylselenophenol-o-*

*carbonsäure*, *Methylselenosalicylsäure*,  $C_8H_5O_2Se = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot Se \cdot CH_3$ , B. durch Kochen von Diphenyldiseleniddi-o-carbonsäure mit Zn-Staub und Natronlauge und 1-stdg. Schütteln der heiß filtrierten Lsg. nach dem Abkühlen mit Dimethylsulfat. Farblose, lange Nadeln aus h. W., F. 180—181°; zll. in h. W., wl. in k.; in konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe l., die beim Erwärmen in Hellgelb umschlägt. Die S. ist geruchlos. Beim Umsetzen des aus der S. mit Thionylchlorid erhaltenen rohen Chlorids mit Methylalkohol entsteht merkwürdigerweise der *Diphenyldiseleniddi-o-carbonsäuremethylester*,  $(\cdot Se \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_3)_2$  (s. unten). Der bei dieser Rk. erwartete *Methylester der Methylselenosalicylsäure* wurde aus dem Ag-Salz mit Methyljodid bereitet. *Ag-Salz der Methylselenosalicylsäure*,  $Ag \cdot C_8H_5O_2Se$ , weißer, voluminöser Nd., farblose, glänzende Nadeln aus W., die sich am Lichte grau färben; ll. in h. W. — *Methylselenosalicylsäuremethylester*,  $C_9H_{10}O_2Se = CH_3 \cdot Se \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$ , Nadeln aus PAe., F. 64—66°; ll. in PAe. — Analog wie die Methylselenosalicylsäure entsteht mit Benzoylchlorid die *Benzoylselenophenol-o-carbonsäure*,  $C_{14}H_{10}O_3Se = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot Se \cdot CO \cdot C_6H_5$ , mkr. Nadeln aus Bzl., F. 163—164°; ll. in A. u. Eg., schwerer in Bzl.; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  u. rauchender  $H_2SO_4$  farblos.

*o-Selenobenzoessäure*,  $C_6H_4(\cdot CO_2H) \cdot SeO_2H$ , B. durch Oxydation der Diphenyldiseleniddi-o-carbonsäure, bezw. ihrer Alkalisalze mit  $KMnO_4$ . Starke S., deren Salze z. B. durch verd.  $HNO_3$  nicht zerlegt werden; wurde nicht kristallisiert erhalten, da sll. in W.  $Ba \cdot C_7H_4O_5Se$ , farblose Nadeln aus W., wl. in W. — *o-Seleninbenzoessäure*,  $C_7H_6O_4Se = C_6H_4(\cdot CO_2H) \cdot SeO_2H$ , B. durch Versetzen der Lsg. von o-Selenobenzoessäure mit HCl; daneben entweicht Cl (Selenobenzoessäure verhält sich also analog der Selenensäure und Benzolselenensäure). Nadeln aus W., F. 228—229° unter Zers. Entsteht auch durch Oxydation der Diselenidsäure mit  $HNO_3$  oder in  $H_2SO_4$ -Lsg. mit Nitriersäure. Liefert beim Erhitzen auf 130—140° bis zur Gewichtskonstanz das *Anhydrid*,  $C_{14}H_{10}O_7Se_2 = (HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot SeO)_2O$ , mit gleichem F. — *Diphenyldiseleniddi-o-carbonsäurechlorid*,  $C_{14}H_8O_2Cl_2Se_2 = (\cdot Se \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot Cl)_2$ . B. das Bischlorhydrat entsteht neben geringen Mengen des normalen Chlorids bei der Einw. von sd. Thionylchlorid auf die S., gelblich gefärbte Nadeln aus sd. Bzn., F. 173—174°; unl. in PAe. — *Bischlorhydrat*,  $C_{14}H_8O_2Cl_2Se_2 \cdot 2HCl$ , orangegelbe, mkr. Nadeln aus PAe., F. 65—66°. Das Chlorhydrat des Chlorids vom F. 65—66° liefert beim Kochen mit Methylalkohol das *Chlorhydrat des Diphenyldiseleniddi-o-carbonsäuremethylesters*,  $C_{18}H_{14}O_4Se_2 \cdot 2HCl$ , gelbliche Nadeln aus h. Bzn., F. 74—75°, letzteres bei schwachem Erwärmen mit verd. Sodalsg. den normalen *Dimethylester*,  $C_{16}H_{14}O_4Se$  (B. s. auch oben), mkr. Würfel aus Bzn. oder Chlf., F. 143—144°; zll. in Chlf., wl. in Bzn. — *Äthylester*,  $C_{18}H_{18}O_4Se_2 = (\cdot Se \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5)_2$ , farblose Nadeln aus Bzn., F. 129—130°; zll. in Bzn. —  $C_{13}H_{18}O_4Se_2 \cdot 2HCl$ , gelblich gefärbte Nadeln aus Bzn., F. 91—92°; ll. in A. und Tetrachlorkohlenstoff, l. in Bzn.

*Diphenyldiseleniddi-o-carbonsäure*,  $C_{14}H_{10}O_4Se = Se(\cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ , schwach gelbliche Krystalle aus Eg., bezw. Methylalkohol, mkr. Krystalle aus h. W., F. 234—235°; ll. in Methylalkohol, swl. in W. — *Chlorid*,  $C_{14}H_8O_2Cl_2Se = Se(\cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot Cl)_2$ , gelbe Krystalle aus Bzn., F. 107—108°; zers. sich bei längerem Aufbewahren unter Abspaltung von HCl. — *Dimethylester*,  $C_{16}H_{14}O_4Se = Se(\cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_3)_2$ , Krystalle aus Bzn., F. 70—71°; zll. in Bzn. — *Diäthylester*,  $C_{18}H_{18}O_4Se$ , farblose Krystalle aus Bzn., F. 64—65°. — *Amid*,  $C_{14}H_{12}O_2N_2Se$ , Tafeln aus A., F. 212—213°; ll. in Eg., weniger l. in A. — Erwärmt man die Diselenidsäure mit dem 8—10-fachen Gewicht konz.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade, so entstehen unter  $SO_2$ -Entw. Selenoxanthon-o-carbonsäure und Benzophenonselenon. — *Selenoxanthon-o-carbonsäure*,  $C_{14}H_8O_5Se$  (I.), mkr. Nadeln aus Eg., ist bei 318° noch nicht geschm., sublimiert auf dem Bloc Maquenne von ca. 250° an in gelben Nadeln, bei 290—300° tritt Zers. ein; ziemlich beständig in trockenem Zustande, spaltet in Lsg. leicht  $CO$ , ab

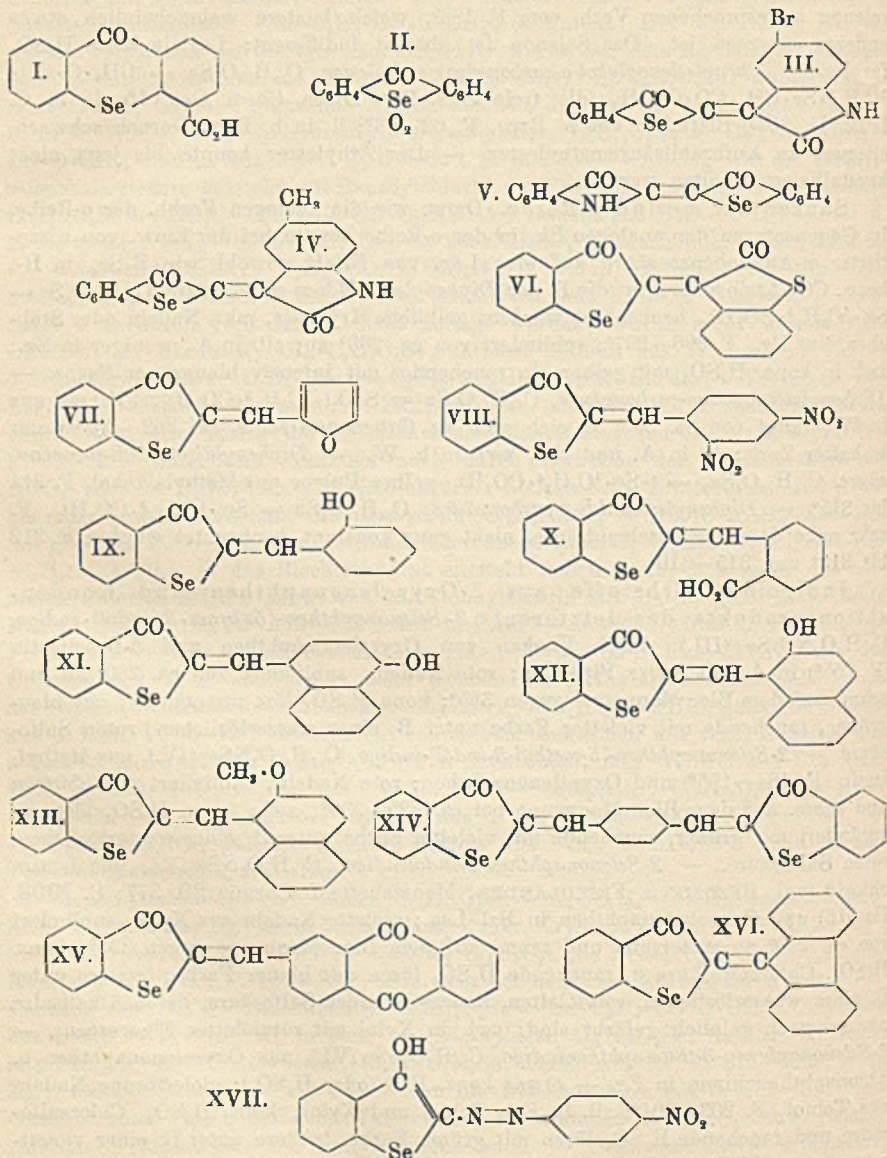
und geht z. B. schon durch Fällen der h. Lsg. des Alkalisalzes größtenteils in Benzophenon-selenon über. — *Benzophenon-selenon*,  $C_{13}H_8O_3Se$  (II.), Prismen aus Eg., F. 317—318° unter Zers.; sublimiert teilweise unzers. von ca. 260° an; swl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, zll. in h. Eg. und Nitrobenzol. Nicht identisch mit der von DOUGHTY u. ELDER (Communications of the 8<sup>th</sup> Congress of Applied Chemistry, New York 1912, 4. 98; s. a. Chem.-Ztg. 1912. 1304) durch Einw. von starker Selenensäure auf Toluol erhaltenen und als Benzophenon-selenon angesprochenen Verb. vom F. 183°, welch letztere wahrscheinlich etwas anderes gewesen ist. Das Selenon ist absolut indifferent; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  farblos. — *Phenylselenoglykol-o-carbonsäuremethylester*,  $C_{11}H_{12}O_4Se = CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Se \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$  (die freie S. s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1837; C. 1912. II. 354), Blättchen aus h. Bzn., F. 62—63°; ll. in h. Bzn., Geruch schwach, erinnert an Anthranilsäuremethylester. — Der Äthylester konnte bis jetzt nicht krystallisiert erhalten werden.

Säuren der m- und p-Reihe. Darst. wie die analogen Verbb. der o-Reihe. Im Gegensatz zu der analogen Rk. in der o-Reihe konnte bei der Einw. von diazotierter m-Aminobenzoessäure auf eine Lsg. von  $KSeH$  sowohl wie  $K_2Se_2$  in H-, bezw.  $CO_2$ -Atmosphäre nur die B. der *Diphenylselenid-di-m-carbonsäure*,  $C_4H_{10}O_4Se = Se(\cdot^1C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ , beobachtet werden; gelbliche Krystalle, mkr. Nadeln oder Stäbchen, aus Eg., F. 296—297°; sublimiert von ca. 260° an; zll. in A., weniger in Eg.; zwl. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber, in rauchender mit intensiv blaugrüner Farbe. — *Diphenylselenon-di-m-carbonsäure*,  $C_4H_{10}O_6Se = SeO_2(\cdot^1C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ , Prismen aus h. W., fängt von ca. 255° an sich gelb zu färben und schm. bei 262—263° unter lebhafter Zers.; ll. in A. und Eg., zwl. in h. W. — *Diphenyldiselenid-di-p-carbonsäure*,  $C_4H_{10}O_4Se_2 = (\cdot Se \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ , gelbes Pulver aus Methylalkohol, F. 314 bis 315°. — *Diphenylselenid-di-p-carbonsäure*,  $C_4H_{10}O_4Se = Se(\cdot^1C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ , F. sehr nahe dem der Diselenidsäure, nicht ganz konstant, beobachtet wurden F. 312 bis 313° und 315—316°.

Indigoide Farbstoffe aus 3-Oxyselenonaphthen und Kondensationsprodukte des letzteren. *2-Selenonaphthen-[5-brom-3-indol]-indigo*,  $C_{16}H_8O_2NBrSe$  (III.), durch Kochen von Oxyselenonaphthen und 5-Bromisatin (F. 255°) in A. mit etwas Piperidin; rote Nadeln, sublimiert von ca. 260° an und schm. auf dem Bloc Maquenne gegen 355°; konz.  $H_2SO_4$  löst unverändert mit blaugrüner, rauchende mit violetter Farbe unter B. einer wasserlöslichen, roten Sulfosäure. — *2-Selenonaphthen-[5-methyl-3-indol]-indigo*,  $C_{17}H_{11}O_2NSe$  (IV.), aus Methylisatin (F. 184—185°) und Oxyselenonaphthen; rote Nadeln, sublimiert von 250° an und schm. auf dem Bloc Maquenne bei ca. 325—330°; zwl.; konz.  $H_2SO_4$  löst unverändert mit grüner, rauchende mit violetter Farbe unter B. einer wasserlöslichen, roten Sulfosäure. — *2-Selenonaphthen-2-indolindigo*,  $C_{16}H_8O_2NSe$  (V.), aus Isatinchlorid (vgl. BEZDZIK u. FRIEDLÄNDER, Monatshefte f. Chemie 29. 377; C. 1908. II. 516) und Oxyselenonaphthen in Bzl.-Lsg.; violette Nadeln aus Xylol, sublimiert von ca. 250° an unzersetzt und schm. auf dem Bloc Maquenne gegen 335°; konz.  $H_2SO_4$ , Chlorsulfosäure u. rauchende  $H_2SO_4$  lösen mit blauer Farbe, letztere unter B. einer wasserlöslichen, rotvioletten, fluorescierenden Sulfosäure, deren Alkalisalze nur schwach gelblich gefärbt sind; swl. in Xylol mit rotvioletter Fluorescenz. — *2-Selenonaphthen-3-thionaphthenindigo*,  $C_{16}H_8O_2SSe$  (VI.), aus Oxyselenonaphthen u. Thionaphthenchinon in Eg. + etwas konz. HCl (oder  $H_2SO_4$ ); violettbraune Nadeln aus Toluol, F. 203—204°; zll. in Eg., Toluol und Xylol; konz.  $H_2SO_4$ , Chlorsulfosäure und rauchende  $H_2SO_4$  lösen mit grüner Farbe, letztere unter B. einer violett-roten, wasserlöslichen Sulfosäure.

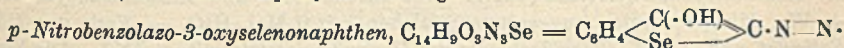
Kondensationsprodd. mit Aldehyden und Fluorenon, durch Kochen der alkoh. (bezw. methylalkoh.) oder Eg.-Lsg. äquimolekularer Mengen der Kompo-

nenten mit etwas konz. HCl. Die Verb. sind in konz.  $H_2SO_4$  unverändert, in rauchender  $H_2SO_4$  unter B. einer wasserlöslichen Sulfosäure l. — Mit Glyoxal: Verb.  $C_{10}H_{10}O_2Se = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ Se \end{smallmatrix} \rangle C-CH-CH-C \langle \begin{smallmatrix} CO \\ Se \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$ , violettrote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 299—300°; wl. in Toluol und Xylol, leichter in Nitrobenzol; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelbgrüner, in Chlorsulfosäure mit gelbbrauner und in rauch.  $H_2SO_4$  mit grüner Farbe. — Mit Önanthol und mit Citral entstehen nur ölige



Kondensationsprodd. — Mit Furfurol: Verb.  $C_{13}H_8O_2Se$  (VII.), orangefarbene Nadeln aus A., F. 145—147°; ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln; l. in

konz.  $H_2SO_4$  mit dunkelroter Farbe und grüner Fluorescenz, in rauchender  $H_2SO_4$  mit tiefgrüner Farbe. — Mit p-Nitrobenzaldehyd: *Verbindung*  $C_{15}H_9O_3NSe = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ Se \end{array} \right\rangle C=CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , rötliche Nadeln oder Stäbchen aus Eg., F. 243 bis 244°; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit blaugrüner Farbe. — Mit 2,4-Dinitrobenzaldehyd: *Verb.*  $C_{15}H_9O_3N_2Se$  (VIII.). 2 Modifikationen, rote oder orangefarbene Nadeln, zll. in h. Xylol mit orangegelber Farbe, beim raschen Abkühlen scheidet sich gewöhnlich die orangegelbe Modifikation aus. Beide schm. unter Zers. bei 226—227°; konz.  $H_2SO_4$  löst mit tiefblauer Farbe, rauchende  $H_2SO_4$  ebenso; beim Erwärmen wird letztere Lsg. rot unter B. einer wasserlöslichen Sulfosäure. — Mit Salicylaldehyd: *Verb.*  $C_{15}H_{10}O_3Se$  (IX.), Stäbchen aus Xylol, F. 206—207° unter Zers.; zwl. in Xylol; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit roter, in rauchender  $H_2SO_4$  mit blaugrüner Farbe; l. in Ätzalkalien, in Soda und  $NH_3$  mit roter Farbe. — Mit o-Phthalaldehydsäure: *Verb.*  $C_{16}H_{10}O_3Se$  (X.). Gelbe Tafeln aus Xylol, F. 226—227°; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit grünvioletter Fluorescenz, in rauchender  $H_2SO_4$  mit grüner, in Alkalien mit gelblicher Farbe. — Mit  $\alpha$ -Naphtholaldehyd: in Methylalkohol, *Verb.*  $C_{19}H_{13}O_3Se$  (XI.), rot, Nadeln aus Eg., Blättchen aus Nitrobenzol, F. 244 bis 245°; swl. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln, leichter l. in Nitrobenzol; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit violetter, in rauchender  $H_2SO_4$  mit blaugrüner, in  $NH_3$ , Soda u. Ätzalkalien mit violetter Farbe. — Mit  $\beta$ -Naphtholaldehyd entsteht statt des erwarteten Kondensationsprod. (XII.) eine *Verb.*  $C_{27}H_{16}O_3Se_3$  (?), entsprechend einer Vereinigung von 2 Mol. Oxyselenonaphthen mit 1 Mol.  $\beta$ -Naphtholaldehyd; rötliche Krystalle aus Bzn., F. 210—211° nach vorheriger Dunkelfärbung; zwl. in Bzn.; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit bräunlichgelber, in rauchender  $H_2SO_4$  mit gelbgrüner Farbe, unl. in Soda u. Natronlauge. — Mit  $\beta$ -Naphtholaldehydmethyläther: *Verb.*  $C_{30}H_{14}O_3Se$  (XIII.), gelbe, mkr. Tafeln aus Bzn., F. 127—128°; ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit violetter Farbe, die beim Erwärmen in Rot umschlägt. — Mit Terephthalaldehyd: *Verb.*  $C_{24}H_{14}O_3Se$  (XIV.), orangefarbene Nadeln aus Nitrobenzol oder durch Sublimieren (von ca. 296° an), F. ca. 330° auf dem Bloc Maquenne; swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; unverändert l. in konz.  $H_2SO_4$  mit grüner Farbe. — Mit  $\beta$ -Anthrachinonaldehyd: *Verb.*  $C_{23}H_{12}O_3Se$  (XV.), orangefarbene Nadeln, Krystalle aus Nitrobenzol, sublimiert von ca. 270° an, F. 348—349° auf dem Bloc Maquenne; swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, etwas leichter in Nitrobenzol; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit grüner Farbe; alkal. Hydrosulfitslg. gibt eine rote Küpe, aus der Baumwolle gelblich angefärbt wird. — Mit Fluorenon: durch ca. 20-stündiges Kochen in A., *Verb.*  $C_{11}H_{12}OSe$  (XVI.), rote Nadeln aus Bzn., F. 169—171°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit braungelber Farbe.



$C_6H_4 \cdot NO_2$ , aus möglichst wenig freie HCl enthaltender p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlg. und Oxyselenonaphthennatrium in Ggw. von Na-Acetat; rotbraune Krystalle aus Xylol, F. 239—241° unter Zers.; zwl. in Xylol; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit roter, in Alkalien mit violetter Farbe mit rotvioletter Fluorescenz. — 2,4-Dinitrobenzylamin, aus 2,4-Dinitrobenzylchlorid u. Anilin kristallisiert in 3 Modifikationen; bei langsamem Verdunsten einer verd. äth. oder alkoh. Lsg. entstehen orangefarbene Krystalle, aus h. konz. alkoh. Lsgg. scheidet sich meistens ein Gemisch der gelben und roten Modifikation ab, durch Impfen mit einem gelben oder roten Krystall erhält man die entsprechende Modifikation rein. Die drei Modifikationen lassen sich ineinander überführen u. schm. alle bei 94° (vgl. SACHS, KEMPF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1237; C. 1902. I. 1001); die Angabe von COHN u. FRIEDLÄNDER (Monatshefte f. Chemie 23. 548; C. 1902. I. 1102) F. 132° muß auf einem Ver-

sehen beruhen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2640—58. 27/9. [5/8.] Charlottenburg. Techn.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) CZENSNY.

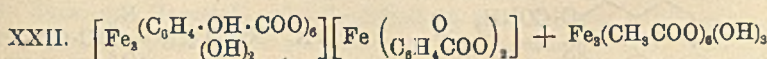
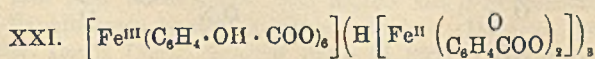
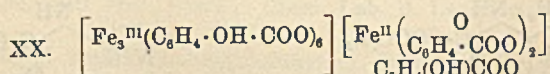
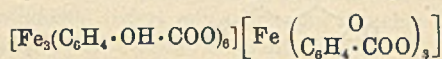
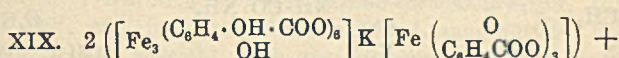
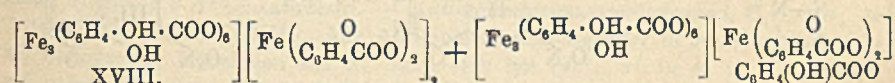
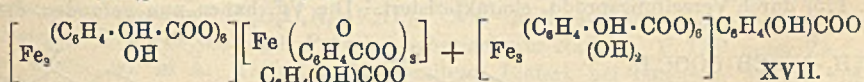
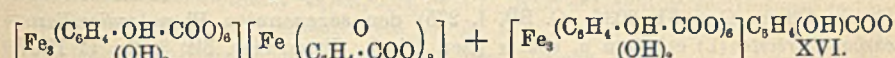
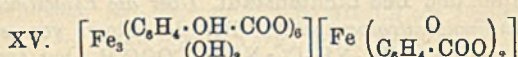
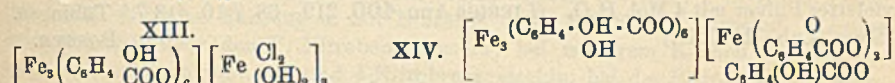
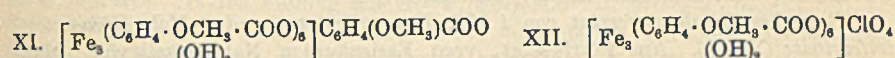
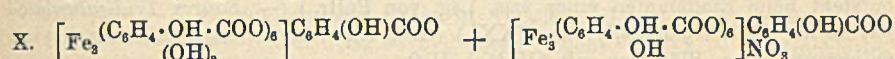
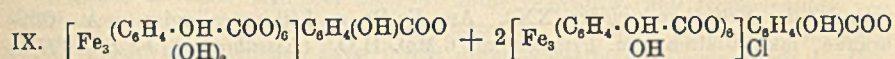
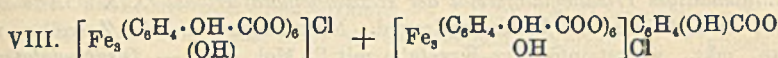
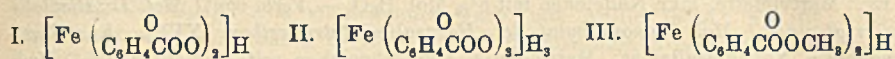
R. F. Weinland und Alfred Herz, *Über Eisenverbindungen der Phenole. V. Über Eisenverbindungen der Salicylsäure.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 874; C. 1913. I. 1675.) Die Vff. haben gefunden, daß die Salicylsäure als Phenolcarbon-säure sowohl *Ferrisalicylsäuren* als auch eine *Ferrisalicylatobase* zu bilden vermag, und daß sich auf Grund dieser Fähigkeit der Salicylsäure sämtliche früher von anderen und jetzt von ihnen dargestellten Eisensalicylverbb. befriedigend erklären lassen. Der Träger der Farbe der bekannten Salicylsäure-Eisenreaktion ist wahr-scheinlich ein Salz aus Salicylatoferrisäure und Salicylatoferribase.

A) Säuren. *Disalicylatoferrisäure* (I.). Die Salze entstehen aus einer wss. Lsg. von Ferrichlorid und Alkalisalicylat bei Ggw. einer bestimmten Menge von freiem Alkali. K-Salz.  $KFe(C_7H_4O_3)_2 + 4H_2O$ . Dunkelkupferrotes Pulver. Kugelige Aggregate feiner Nadeln. L. in W. mit der Farbe des Ferrirhodanids. — Rb-Salz.  $RbFe(C_7H_4O_3)_2 + 2H_2O$ . Dunkelkupferrotes Pulver. Aggregate feiner Nadeln. — *Trisalicylatoferrisäure* (II.). Die Salze entstehen aus einer alkoh. Lsg. von Ferriacetat, Alkalisalicylat und Alkali. — K-Salz.  $K_3Fe(C_7H_4O_3)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Mkr. sechseckige, ziegelrote Blättchen, wl. in A. Die wss. Lsg. ist feurig gelbrot. — Rb-Salz.  $Rb_3Fe(C_7H_4O_3)_3 + 2H_2O$ . Mkr. rechtwinklige, orangerote Blättchen. Etwas l. in A. — *Salicylsäuremethylesterferrisäure* (III.). Das K-Salz entsteht aus Ferriacetat, Salicylsäuremethylester u. KOH in alkoh. Lsg. K-Salz.  $KFe(C_8H_7O_3)_4$ . Rotbraunes Pulver. Mkr. hellbraune Nadelchen, unl. in W. Wird von h. W. zers.

B) Basen. *Monosalicylat der Hexasalicylatotriferribase* (IV.). a) Mit 3 Mol.  $H_2O$ . Aus Ferrichlorid u. Natriumsalicylat in W. u. Ä. Braunes Pulver; l. in A. u. Ä.; wird von W. zers. b) Mit 2 Mol.  $C_2H_5OH$  u. 2 Mol.  $H_2O$ . Aus Ferrichlorid und Natriumsalicylat. Mkr. vielfächige, dunkelrotbraune Krystalle von rhomboedrischem Habitus. Entspricht dem von HOPFGARTNER (Monatshefte f. Chemie 29. 696) beschriebenen Prod. — *Sesquisalicylat der Hexasalicylatotriferribase* (V.). Aus dem Monosalicylat und Salicylsäure in Aceton oder A. a) Mit 7 Mol.  $H_2O$ . Zinnoberrote, mkr. Platten aus Aceton. b) Mit 3 Mol.  $C_2H_5OH$  u. 9  $H_2O$ . Schlecht ausgebildete rotbraune mkr. Platten. — *Biacetat der Hexasalicylatotriferribase* (VI.). Aus wss. Lsg. von Natriumacetat u. Ferrichlorid u. äth. Salicylsäurelsg. Granatrote, prismatische Krystalle mit 3 Mol. Ä. Ist die von HANTZSCH u. DESCH (LIEBIGS Ann. 323. 20) beschriebene Verb. — *Chloridsalicylat der Hexasalicylatotriferribase* (VII.). Aus Eisenchlorid und Lithiumsali-cylat in A. Rote, rechtwinklige, mkr. Täfelchen mit  $4\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ . — *Verb. aus 1 Mol. Chlorid und 1 Mol. Chloridsalicylat der Hexasalicylatotriferribase* (VIII.). Aus Eisenchlorid und Lithiumsali-cylat in A. + W. Mkr. hochrote, zugespitzte Säulchen mit 1 Mol.  $H_2O$ . — *Verb. aus 1 Mol. Salicylat und 2 Mol. Chloridsalicylat der Hexasalicylatotriferribase* (IX.). Aus Eisenchlorid und Lithiumsali-cylat in A. + W. Braunrote, mkr. Blättchen mit 11 Mol.  $H_2O$ . — *Verb. aus 1 Mol. Salicylat und 2 Mol. Bromidsalicylat der Hexasalicylatotriferribase* (analog IX.). Carminrote, mkr. Prismen mit 11 Mol.  $H_2O$ . — *Verb. aus 1 Mol. Salicylat und 1 Mol. Nitratsalicylat der Hexasalicylatotriferribase* (X.). Aus Ferrinitrat u. Lithiumsali-cylat in A. + W. Rotgelbe, mkr. Tafeln mit 2 Mol.  $H_2O$ . — *o-Methoxybenzoat der Hexa-o-methoxybenzoatotriferribase* (XI.). Aus Eisenchlorid und Natriummethoxybenzoat in W. Gelbe, mkr. Nadelchen mit  $7\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ ; ll. in A., wl. in W. — *Perchlorat der Hexa-o-methoxybenzoatotriferribase* (XII.). Aus vorstehendem Salz u. Überchlorsäure in A. Orangegelbe, mkr., sechsseitige Blättchen mit 1 Mol.  $H_2O$ . — *m-Oxybenzoat der Hexa-m-oxybenzoatotriferribase* (IV.). Aus Eisenchlorid u. Natriumoxybenzoat in W. Dunkelbraunes Pulver mit 5 Mol.  $H_2O$ . — *p-Oxybenzoat der Hexa-p-oxybenzoatotriferribase* (analog IV.). Dunkelbraune,



mkr. Prismen mit 5 Mol.  $H_2O$ . — *Chlorid-p-oxybenzoat der Hexa-p-oxybenzoatotriferribase* (VII.). Aus Eisenchlorid u. Lithium-p-oxybenzoat in A. + W. Braune, mkr. Krystalle von monoklinem Habitus mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ . — *Dihydrozodichloroferriat der Hexa-p-oxybenzoatotriferribase* (XIII.). Aus vorstehendem Salz u. verd. Eisenchloridlsg. Granatrote Krystalle mit 10 Mol.  $H_2O$ ; sll. in W. und A.

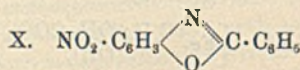
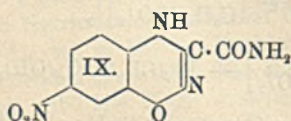
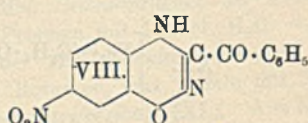
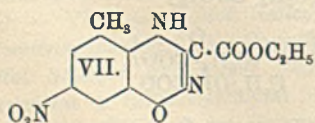
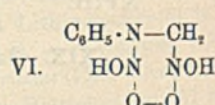
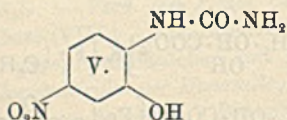
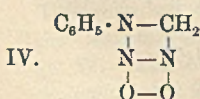
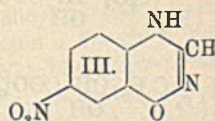
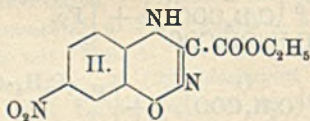
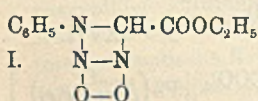


C) Verbindungen der Hexasalicylatotriferribase mit Salicylatotriferri-  
XVII. 2.

säuren, bezw. einer Salicylatoferrosäure. *Disalicylatoferriatsalicylat der Hexasalicylatotriferribase* (XIV.). Aus Eisenchlorid und Natriumsalicylat in W. Schwarze, zerrieben violette, mkr., wetzsteinförmige Kryställchen mit  $8\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ . — *Disalicylatoferriat der Hexasalicylatotriferribase* (XV.). Aus Ferriacetat u. Natriumsalicylat in W. oder aus dem K-Salz der Disalicylatoferriensäure mit verd. Eg. Mattviolette, mkr. Nadelchen mit  $8\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ . — *Verb. von 1 Mol. Disalicylatoferriat und 1 Mol. Monosalicylat der Hexasalicylatotriferribase* (XVI.). Aus Ferriacetat u. Natriumsalicylat. Mattviolette, mkr. Nadelchen mit 14 Mol.  $H_2O$ . — *Verb. von 1 Mol. Disalicylatoferriatsalicylat und 1 Mol. Monosalicylat der Hexasalicylatotriferribase* (XVII.). Aus Ferrinitrat und Natriumsalicylat. Schwarzes, krystallinisches Pulver mit 15 Mol.  $H_2O$ . — *Verb. von 1 Mol. Bisdalicylatoferriat und 1 Mol. Disalicylatoferriatsalicylat der Hexasalicylatotriferribase* (XVIII.). Aus Ferrisulfat u. Natriumsalicylat. Violettschwarze, mkr., wetzsteinartige Krystalle mit 23 Mol.  $H_2O$ . — *Kaliumhaltiges Trisalicylatoferriat der Hexasalicylatoferribase* (XIX.). Aus Eisenchlorid, Salicylsäure und Kaliumhydroxyd. Mattschwarzes, beim Zerreiben mattviolette, mkr., wetzsteinförmige Krystalle mit 25 Mol.  $H_2O$ . — *Disalicylatoferroatsalicylat der Salicylatoferribase* (XX.). Aus  $Fe_2Br_8$  u. Lithiumsaliicylat in A. Olivbraune, mkr. Blättchen u. Prismen mit 6 Mol.  $H_2O$ . (*Eisenbromid,  $Fe_2Br_8 \cdot 6H_2O$* , entsteht beim Eindampfen einer was. Lsg. von  $FeBr_3$ .) — *Saures Tridisalicylatoferroat der Trisalicylatoferribase* (XXI.). Aus Eisenbromür und Lithiumsaliicylat. Olivbraune, mkr. Blättchen mit  $5\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ .

*Basisches Disalicylatoferriat von 1 Mol. Hexasalicylato- und 1 Mol. Hexaacetato-triferribase* (XXII.). Aus Ferriacetat, verd. Essigsäure u. Natriumsalicylat. Mattviolettes Pulver mit 4 Mol.  $H_2O$ . (LIEBIGS Ann. 400. 219—68. 7/10. [13/7.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Leopold Semper und Leo Lichtenstadt, *Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Anilinoisonitrosoessigester*. Bei der Einw. von salpetriger S. auf Anilinoisonitrosoessigester,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C( : NOH) \cdot COOC_2H_5$ , hat JOVITSCHITSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 3036; C. 99. I. 275) den sogenannten *Phenylazidioxiazincarbonsäureester* (I.) erhalten u. später (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3821; C. 1907. I. 175) durch Verseifungsprodd. charakterisiert. Die Vf. haben nun gefunden, daß



alle diese Verbb. andere Zus. und andere Konstitution besitzen, als JOVITSCHITSCH angenommen hat. Das Nähere ergibt der experimentelle Teil.

**Experimenteller Teil.** *Essigesternitrolsäure.* Aus Acetessigester mit Salpetersäure und Natriumnitrit bei 15–20°. — *Chlorisonitrosoessigester.* Aus vorstehender Nitrolsäure in Ä. mit Salzsäure. — *Anilinoisonitrosoessigester*,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C( : NOH) \cdot COOC_2H_5$ . Aus vorstehender Verb. mit Anilin in Ä. P. 107–108°. Liefert mit salpetriger Säure 7-Nitro-2,4- $\Delta^2$ -benzazoxazin-3-carbonsäureäthylester,  $C_{10}H_9O_5N_3$  (II.). Krystalle aus A. F. 181,5°, l. in Alkalien mit violetter, bald in Rot umschlagender Färbung. (Ist die von JOVITSCHITSCH als *Phenylazdioxidiazin-carbonsäureäthylester*,  $C_{10}H_{11}O_4N_3 = I.$ , beschriebene Verb.) — K-Salz,  $KC_{10}H_9O_5N_3$ . Dunkelrotes Pulver. Violett l. in A. — *Benzoylverb.*,  $C_{17}H_{13}O_6N_3$ . Weiße Krystalle aus Methylalkohol. F. 165°, zwl. in A. und Ä., ll. in Aceton und Essigester. Als Nebenprodd. bei der Darst. des Nitrobenzazoxazincarbonesters entstehen Oxanilsäureester, Oxanilsäure und Phenylloxamid. — 7-Nitro-2,4- $\Delta^2$ -benzazoxazin-3-carbonsäure (analog II.). Aus dem Ester durch vorsichtige Verseifung. Unbeständige, orangegelbe M. Zers. sich bei ca. 118° unter  $CO_2$ -Entw. und Hinterlassung von Nitrobenzazoxazin. — 7-Nitro-2,4- $\Delta^2$ -benzazoxazin,  $C_7H_5O_3N_3$  (III.). Entsteht auch aus dem oben beschriebenen Ester direkt durch Verseifung. Krystalle mit  $\frac{1}{3}$  Mol.  $C_2H_5OH$  aus A., wl. mit blutroter Farbe in Alkalien. (Ist die JOVITSCHITSCH als *Phenylazdioxidiazin*,  $C_7H_5O_2N_3 = IV.$ , beschriebene Verb.) — Hydrochlorid,  $C_7H_5O_3N_3 \cdot HCl$ . Weiße Fällung aus Ä. F. über 300°. — 2-Oxy-4-nitrophenylharnstoff,  $C_7H_7O_4N_3$  (V.). Aus Nitrobenzazoxazin oder dessen Carbonsäureester beim Kochen mit verd. Alkali. Krystalle aus Methylalkohol. F. 203°, l. in Alkali. Gibt mit  $FeCl_3$  olivgrüne Färbung u. mit Diazolsg. einen braunroten Farbstoff. Liefert beim Erhitzen über den F. Nitrobenzoxazon, bei weiterem Kochen mit Natronlauge 5-Nitro-2-aminophenol und 4-Nitrobrenzcatechin, bei der Reduktion mit Zinnchlorür 2,5-Diaminophenol. (Ist die von JOVITSCHITSCH als *Phenylidoxihydradiazidiazin*,  $C_7H_9O_4N_3 = VI.$ , beschriebene Verb.) — 7-Nitro-5-methyl-2,4- $\Delta^2$ -benzazoxazin-3-carbonsäureäthylester,  $C_{11}H_{11}O_5N_3$  (VII.). Aus o-Toluidinoisonitrosoessigester in Ä. mit salpetriger S. Gelbe Nadeln aus A. F. 157°. (Ist die von JOVITSCHITSCH als *o-Tolylazdioxidiazin-carbonsäureäthylester* beschriebene Verb.) — 7-Nitro-2,4- $\Delta^2$ -3-benzoylbenzazoxazin,  $C_{14}H_9O_4N_3$  (VIII.). Aus Anilinoisonitrosoacetophenon mit salpetriger S. Orangefarbiges Pulver. Scharlachrote Nadeln. F. 178° unter Zers., zwl. in A., wl. in Ä. Tiefrot l. in Alkalien. Liefert bei längerem Stehen mit Alkali 7-Nitro-2,4- $\Delta^2$ -benzazoxazin. — *Anilinoisonitrosoessigsäureamid*,  $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C( : NOH) \cdot CONH_2$ . Aus Anilinoisonitrosoessigester in Ä. beim Schütteln mit Ammoniak. Nadelchen aus A. Zers. sich bei 192°, wl. in A. u. W. Liefert mit salpetriger S. 7-Nitro-2,4- $\Delta^2$ -benzazoxazin-3-carbonsäureamid,  $C_8H_9O_4N_4$  (IX.). Zers. sich bei 240°, swl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Färbt sich mit Alkalien purpurviolett. Entsteht auch aus Nitrobenzazoxazincarbonester mit Ammoniak. — *Benzanilidoxim* liefert mit salpetriger S. neben Benzanilid 7-Phenyl-nitrobenzoxazol,  $C_{13}H_9O_3N_3$  (X.). Gelbe Krystalle aus A. F. 177–179°. (LIEBIGS Ann. 400. 302–32. 7/10. [8/8.] Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtsch. Hochschule.)

POSNER.

**W. Türk, Über  $\beta$ -Naphthalaninhydantoinensäure.** Die Darst. der  $\beta$ -Naphthalaninhydantoinensäure läßt sich durch Einw. von KCNO auf  $\beta$ -Naphthalanin nicht erreichen; das  $\beta$ -Naphthalanin bleibt hierbei unverändert. Dagegen führt das Verf. von LIPPICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2953; 41. 2953; C. 1906. II. 1312; 1908. II. 1416): Einw. von Harnstoff auf  $\beta$ -Naphthalanin beim Erhitzen mit Barytsg., bequem zum Ziel. Aus 1,8 g  $\beta$ -Naphthalanin u. 5 g Harnstoff wurden, nach 4-stdg. Erhitzen mit 5%ig. Barytsg. am Rückflußkühler, 0,64 g reine Substanz erhalten. Eine zweite Darst. ergab aus 1 g  $\beta$ -Naphthalanin u. 2,77 g Harnstoff 0,77 g der

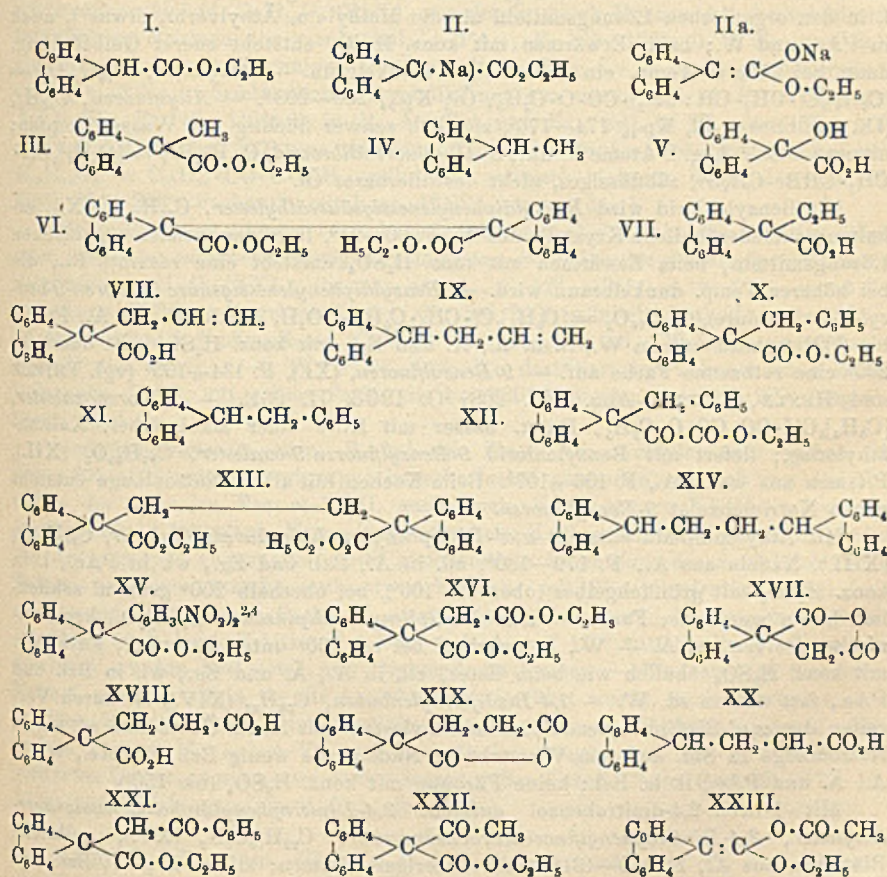
Hydantoinensäure. Die  $\beta$ -Naphthalaninhydantoinensäure bildet feine verfilzte Nadeln mit schräg abgestumpften Ecken. F. 194—195°. Ll. in A., Methylalkohol u. in h. W., swl. in k. W., in Aceton u. Ä., unl. in Essigäther, Chlf., Schwefelkohlenstoff, Bzl., Toluol u. PAe. (Biochem. Ztschr. 55. 477—80. 25/9. [20/8.] Berlin. Lab. der I. med. Klinik d. Kgl. Charité.)

RIESSER.

Wilhelm Wislicenus und Willy Mocker, *Synthesen mit Diphenylenessigsäureester*. Im Diphenylenessigsäureester oder *Fluoren-9-carbonsäureester* (I.) ist ein H-Atom durch Alkalimetall ersetzbar. In äth. Lsg. ist die Metallverb. unl. und überzieht alsbald das Metall mit einer schützenden Kruste; in A. dagegen ist die Metallverb. l., und die Umsetzung daher vollständig. Aus diesen Metallverb. lassen sich durch Einw. organischer Halogenverb. in 9-Stellung alkylierte, bzw. arylierte Fluoren-9-carbonsäureester (z. B. III.), und aus diesen durch Verseifung die zugehörigen freien SS. gewinnen, welche beim Erhitzen unter  $\text{CO}_2$ -Verlust in die entsprechenden in 9-Stellung substituierten Fluorenderivate (z. B. IV.) übergehen. Da die Diphenylenessigsäure nach WEISSGERBER (vgl. WISLICENUS und RUTHING, S. 1674) aus Fluorennatrium und  $\text{CO}_2$  leicht darstellbar ist, und auch die hier mitgeteilte Reaktion sehr glatt verläuft, sind die in 9-Stellung monosubstituierten Fluorene damit leicht zugängliche Körper geworden. Der zu derselben Synthese bisher verwendete *Fluorenoxalester* eignet sich wenige gut, weil leicht bei der Reaktion aus einem Teile des Ausgangsmaterials der Oxalsäurerest abgespalten wird, u. man dann das Reaktionsprod. mit Fluoren verunreinigt erhält. Aus diesem Grunde ist die Angabe über das Äthylfluoren (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 763; C. 1902. I. 814), F. 107—108°, aus der Literatur zu streichen, die Verb. ist in Wirklichkeit ein fl. KW-stoff (s. unten experimenteller Teil). Von den Metallverb. des *Diphenylenessigesters* ist in freiem Zustande nur die des *Kaliums* isoliert worden, hellgelbes Krystallpulver, welches noch 1 Mol. A. enthält; die entsprechende Na-Verb. (II, bzw. IIa.) bleibt unter denselben Bedingungen in der Fl. gel. Beide Verb. reagieren mit derselben Leichtigkeit; nur ist es unbedingt notwendig, unter Ausschluß des Luftsauerstoffs, also in H-Atmosphäre zu arbeiten, da sich die Metallverb. des Diphenylenessigesters sehr leicht oxydiert, und man in diesem Falle als Endprod. nur die *Diphenylenglykolsäure* (V.) vom F. 167° erhält. Die Verseifung der Ester muß vorsichtig geschehen, da bei längerem Kochen mit alkoh. Alkali das Carboxyl leicht abgespalten wird; bei den freien SS. ist dazu eine Temp. von ca. 250° nötig, rascher verläuft die Rk. beim Erhitzen mit Natronkalk. Die SS. sind in W. swl., in organischen Lösungsmitteln ll.; mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geben sie schwieriger wie die Diphenylenglykolsäure und Diphenylenessigsäure Farbenreaktionen, erst beim Erwärmen (200°) tritt ein schmutziges Grün auf (charakteristisch).

Experimenteller Teil. *Diphenylenessigsäureäthylester, 9-Fluorencarbonsäureester*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (I). Nadeln aus A., F. 44—45°;  $\text{Kp}_{16}$  207—209°; die in der Literatur angegebenen FF., FRIEDLÄNDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 536), F. 165°, und DELACRE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27. 881), F. 60°, sind zu streichen. Farblos l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , beim Erwärmen (oberhalb 100°) wird die Lsg. blaugrün, bei ca. 170° dunkelgrün und oberhalb 200° rotviolett. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht das *Anilid der Diphenylenessigsäure*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ON} = \text{C}_{12}\text{H}_9 > \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , F. 161—162°.  $\text{K} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ , gelbe Prismen, zerfließt an feuchter Luft zu einer braunen M., wird von W. hydrolysiert. — K-Verb. des Diphenylenglykolsäureesters,  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\cdot\text{OK}) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ . — *Diphenylenglykolsäure*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$  (V.), wasserhaltige Krystalle aus Wasser, enthält exsiccator-trocken noch  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und schm. dann bei 167°; zeigt gelbe  $\text{FeCl}_3$ -Rk.; l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei ca. 70° mit blauer Farbe, die bei ca. 200° in Rotviolett übergeht.

*Bidiphenylenbernsteinsäurediäthylester*,  $C_{33}H_{20}O_4$  (VI.). B. aus Kalium- (oder Natrium-)diphenylenessigester und J in alkoholhaltigem, absol. Ä.; mkr. Doppelpyramiden aus A., F. 167—168°; l. in konz.  $H_2SO_4$  farblos, oberhalb 100° wird die Lsg. rot, bei etwa 200° grün. Verss. zur Verseifung des Esters schlugen fehl. — *9-Methyldiphenylenessigsäure*,  $C_{15}H_{12}O_2$  (Formel analog III.), der Äthylester verunreinigt mit etwas 9-Methylfluoren entsteht aus Kaliumdiphenylenessigester und Methyljodid in äth.-alkoh. Lsg.; Nadeln aus h. W., prismatische Nadeln aus Bzl., die außerhalb des Lösungsmittels sehr rasch verwittern u. undurchsichtig werden; ll. in A., Ä. und w. Eg., wl. in PAc., swl. in b. W., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit grün-gelber Farbe, die beim Erwärmen erst gelb, dann rötlich wird. — *Äthylester*,  $C_{15}H_{16}O_2$  (III.), ölige, stark lichtbrechende Fl.,  $Kp_{14}$  188—190°, erstarnt nach längerer Zeit zu einer Krystallmasse, F. 33°; sll. in allen organischen Lösungsmitteln; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit grün-gelber Farbe, die beim Erhitzen rotbraun und bei 200° schmutziggelb wird. — *9-Methylfluoren*,  $C_{14}H_{12}$  (IV.),  $Kp_{15}$  154—156°; F. 45°; konz.  $H_2SO_4$  gibt selbst oberhalb 100° keine Farbenreaktion.



*Äthyldiphenylenessigsäure*,  $C_{16}H_{14}O_2$  (VII.), B. der Ester entsteht analog wie bei dem niedrigeren Homologen. Tafeln mit (wahrscheinlich) 1 Mol. Bzl. aus Bzl., die rasch außerhalb der Mutterlauge verwittern und undurchsichtig werden, wird im Vakuum, sowie beim Erhitzen auf 80° benzolfrei; ll. in Bzl., Ä., Eg., fast unl.

in PAe. und W.; ll. in Natronlauge, wird beim Ansäuern der alkal. Lsg. wieder gefällt; beim Erhitzen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht zuerst Rosafärbung, die oberhalb  $100^\circ$  in Grün u. Blaugrün übergeht. — *Äthyl-diphenylenessigsäureäthylester*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , lichtbrechende Fl.; Kp.<sub>14–16</sub>  $200–205^\circ$ . — *9-Äthylfluoren*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}$  =  $[\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , gelbliches Öl, das auch in Kältemischung nicht erstarrt, Kp.<sub>14</sub>  $169–171^\circ$ ; ll. in den organischen Lösungsmitteln; flüchtig mit Wasserdämpfen. Das bei der Äthylierung des Natriumfluorenoxalesters entstehende Reaktionsprodukt ist ein fl. Gemisch von Äthylfluoren mit Fluoren, letzteres, das nach einiger Zeit auskristallisiert, wurde irrthümlich für das reine Äthyl-derivat gehalten (vgl. WISLICENUS und DENSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 763; C. 1902. I. 813). Die Angaben sind also dementsprechend zu berichtigen. Das im Äthylfluoren in 9-Stellung noch vorhandene freie H-Atom konnte auch beim Erhitzen mit Kalium auf  $250^\circ$  nicht durch K ersetzt werden.

*Allyldiphenylenessigsäure*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (VIII.), analog wie das Methyl-derivat, farblose Prismen mit (wahrscheinlich)  $\frac{1}{2}$  Mol. Bzl. aus wenig Bzl. + viel PAe.; leichter l. in den organischen Lösungsmitteln als die Methyl- u. Äthylverb., etwas l. auch in PAe. und W.; beim Erwärmen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht zuerst Gelbfärbung, dann bei höherer Temp. ein schmutziges Dunkelgrün. — *Äthylester*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2$  =  $[\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , Öl; Kp.<sub>14</sub>  $200–203^\circ$ . — *Allylfluoren*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$  (IX.), gelbliches Öl, Kp.<sub>16</sub>  $174–176^\circ$ , ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdämpfen; nimmt im Chlf.-Lsg. 2 Atome Br auf; *9-Allylfluorendibromid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Br}_2$  =  $[\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ , zähflüssiges, nicht destillierbares Öl.

Mit Benzylchlorid wird *Benzyl-diphenylenessigsäureäthylester*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (X.), erhalten; oktaederähnliche Krystalle aus A., F.  $90–91^\circ$ , ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, beim Erwärmen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht eine rosarote Fl., die bei höherer Temp. dunkelbraun wird. — *Benzyl-diphenylenessigsäure (Fluoren-9-benzyl-9-carbonsäure)*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$  =  $[\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}(\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Blättchen aus A., F. 201 bis  $202^\circ$ , nahezu unl. in W., ll. in A., Ä. und Eg., mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tritt oberhalb  $200^\circ$  eine rotbraune Farbe auf. — *9-Benzylfluoren*, (XI.), F.  $134–135^\circ$  (vgl. THIELE und HENLE, LIEBIGS Ann. 347. 298; C. 1906. II. 961). — *Fluorenoxalester*,  $[\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , Darst. besser mit Hilfe einer alkoh.-äther. Kalium-äthylatlsg.; liefert mit Benzylchlorid *9-Benzylfluoren-9-oxalester*,  $\text{C}_4\text{H}_{20}\text{O}_3$  (XII.), Prismen aus wenig A., F.  $106–107^\circ$ . Beim Kochen mit alkoh. Natronlauge entsteht neben Natriumoxalat *9-Benzylfluoren*.

Mit Äthylenbromid entsteht  *$\alpha,\alpha'$ -Bisdiphenylenadipinsäurediäthylester*,  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{O}_4$  (XIII.), Nadeln aus A., F.  $179–180^\circ$ , zll. in Ä., Bzl. und Eg., wl. in PAe., l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit grünlichgelber (oberhalb  $100^\circ$ ), bei oberhalb  $200^\circ$  grün u. schließlich braun werdender Farbe. —  *$\alpha,\alpha'$ -Bisdiphenylenadipinsäure*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_4$ , krystallinisches Pulver aus A. + W., F. unscharf bei ca.  $260^\circ$  unter Gasentw., Farbenrk. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ähnlich wie beim Ester, zll. in A., Ä. und Eg., wl. in Bzl. und PAe., fast unl. in sd. W. — *1,4-Bisdiphenylenbutan*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}$  (XIV.), B. durch Verseifen des  *$\alpha,\alpha'$ -Bisdiphenylenadipinsäureäthylesters* mit einem Überschuß sd. alkoh. Natronlauge 12 Std. auf dem Wasserbade; Nadeln aus wenig Bzl. + PAe., wl. in A., Ä. und PAe., ll. in Bzl.; keine Färbung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (bis  $150^\circ$ ).

Mit 1-Brom-2,4-dinitrobenzol entsteht *2,4-Dinitrophenyldiphenylenessigsäureäthylester*, *2,4-Dinitrophenylfluorencarbonsäureester*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$  (XV.), gelbliche Blättchen aus A., F.  $130–131^\circ$  nach vorherigem Sintern; zll. in A., Ä., Bzl. und Eg., wl. in PAe.; mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht bei ca.  $200^\circ$  Rotbraunfärbung; die alkoh. Lsg. wird durch Alkali dunkelblau, geht aber bald unter Zers. in ein schmutziges Grün über, beim Kochen mit Alkali oder verd. SS. wurde der Ester entweder unverändert wieder gewonnen oder weitgehend zers. — Mit Chloressigester entsteht *Diphenylenbernsteinsäurediäthylester*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_4$  (XVI.), rhomboederähnliche Krystalle

aus A., F. 73—75°; ll. in Ä., A., Bzl. und Eg., zll. in PAe.; die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  färbt sich beim Erwärmen zuerst violettrosa, später (bei 200°) schmutzig dunkelgrün. — *Diphenylenbernsteinsäure*,  $C_{18}H_{12}O_4$ , Nadeln aus W. + etwas A., F. 195 bis 196° unter Gasentw.; zeigt in konz.  $H_2SO_4$  dieselben Farberscheinungen wie der Ester; spaltet beim Erhitzen auf den F. W. ab unter B. des *Diphenylenbernsteinsäureanhydrids*,  $C_{16}H_{10}O_3$  (XVII.), entsteht besser durch Kochen der Säure mit Acetylchlorid; Tafeln aus Acetylchlorid, Blättchen aus Bzl. + PAe., F. 158—159°;  $Kp_{16}$  ca. 255°; ll. in A., Ä., Bzl. und Eg., wl. in k. W.; geht beim Kochen mit W. langsam in die Säure über.

$\alpha$ -*Diphenylglutarsäure*,  $C_{17}H_{14}O_4$  (XVIII.), aus K- oder Na-Diphenylenessigester und  $\beta$ -Jodpropionsäureester und Verseifung des Reaktionsprod. mit alkoholischer Natronlauge; porzellanweiße Prismen aus Ä. + PAe., Nadeln aus h. W., F. 195 bis 196° ohne Gasentw.; ll. in Eg., A. und Ä., weniger l. in Bzl., wl. in PAe., swl. in h. W.; die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  wird bei 200° schwach purpurviolett. —  $\alpha$ -*Diphenylglutarsäurediäthylester*,  $C_{21}H_{22}O_4$ , Öl,  $Kp_{14}$  235—240°. —  $\alpha$ -*Diphenylglutarsäureanhydrid*,  $C_{17}H_{12}O_3$  (XIX.), aus der S. durch Kochen mit Acetylchlorid; tafelförmige Prismen aus wenig Bzl. + PAe., F. 175—176°; ll. in Eg. und Bzl., weniger in A., noch weniger in Ä., unl. in PAe. —  $\gamma$ -*Diphenylbuttersäure*,  $C_{18}H_{14}O_2$  (XX.), würfelnähnliche Krystallkörner aus wenig Bzl. + PAe. oder aus A. + W., F. 148—149°; ll. in A., Ä., Bzl. und Eg., swl. in PAe. und W.; gibt mit konz.  $H_2SO_4$  bei 200° eine tiefbraune Lsg. —  $\gamma$ -*Diphenylbuttersäureäthylester*,  $C_{18}H_{18}O_2 = C_{15}H_{13} \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ , gelbliches, schwach blaugrün fluorescierendes Öl;  $Kp_{17}$  224—226°; Farbenrk. mit konz.  $H_2SO_4$  wie bei der S.

Mit  $\omega$ -Bromacetophenon entsteht [*Phenylketon-methyl*]-*Diphenylenessigsäureäthylester*, *Acetophenondiphenylenessigsäureäthylester*,  $\alpha$ -*Diphenylbenzoylpropionsäureäthylester*,  $C_{24}H_{20}O_3$  (XXI.), Prismen aus A., F. 123—124°; wl. in PAe., sonst ll.; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe, die bei 200° grünlich dunkelbraun wird. — [ $\beta$ -*Diphenyläthyl*]-*phenylketon*,  $C_{31}H_{16}O = [C_6H_4]_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , prismatische Nadeln aus wenig A. + W., F. 96—97°; ll.; destilliert im Vakuum ohne Zers.; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe, die bei 180° blaugrün, oberhalb 200° langsam braun wird.

*Acetyldiphenylenessigester*, B. bei der Einw. von Acetylchlorid; gelbes Öl,  $Kp_{12}$  205—206°; die Acetylgruppe ist sehr locker gebunden, so daß von den Vff. neben der normalen Formel XXII. auch noch die tautomere XXIII. in Betracht gezogen wird. Mit alkoh. Natronlauge oder beim Kochen mit 30% wss.  $H_2SO_4$  wird die Acetylgruppe abgespalten unter gleichzeitiger Verseifung des zurückgebildeten Esters, nebenbei entsteht auch etwas Fluoren; mit Phenylhydrazin in Bzl.-Lsg. werden ein blutroter, ll. Farbstoff, *Acetylphenylhydrazin* und Diphenylenessigester erhalten; auch beim Erhitzen im Rohr mit A. auf 120° tritt Spaltung ein, nachgewiesen wurden Essigester und Diphenylenessigester. — Eine analoge tautomere Formel, wie sie vorhin für die Acetylverb. aufgeführt wurde, dürfte übrigens auch für den Kalium- bzw. Natriumdiphenylenessigester in Betracht kommen. Die andere Formel (II.) haben Vff. nur deshalb bevorzugt, weil sich mit ihr die angeführten Umsetzungen besser deuten lassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2772—93. 17/9. [11/8.] Tübingen. Chem. Lab. der Univ.)

CZENSNY.

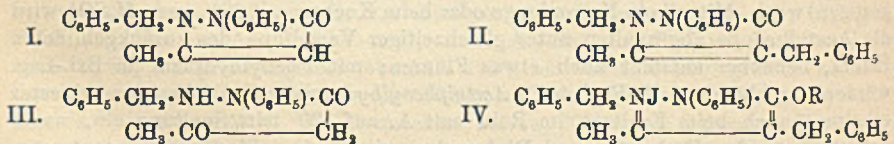
Heinrich Wienhaus, *Über die Hydrierung des Santonins*. Vf. verteidigt die alte CANNIZZAROSche Santoninformel mit den zwei konjugierten Doppelbindungen gegenüber den Ausführungen ANGELIS (s. S. 685) und CUSMANOS (s. S. 966). Bei der Halbhydrierung des Santonins werden gleichzeitig 5 verschiedene Verb. erhalten, die zum Teil miteinander stereoisomer sind. Aus Lsgg. solcher Gemische können scheinbar einheitliche Tafeln auskrystallisieren, die in Wirklichkeit aus

verschiedenen Verb. zusammengesetzt sind. Demnach erscheint die Einheitlichkeit des BARGELLINISCHEN *Dihydrosantonins* nicht bewiesen, obgleich Vf. seine Existenz für sichergestellt ansieht. Als Gründe für die Brückenformel (s. CUSMANO) kann die Aufspaltung des Spirocyclans bei der katalytischen Hydrierung nicht herangezogen werden; denn dieses ist ein abnorm leicht isomerisierbarer Körper, u. andererseits wurde zu der Hydrierung in diesem Falle der Katalysator in festem, nicht in kolloidal gel. Zustande angewendet. Gegen die Brückenformel sprechen die einwandfreien Erfahrungen über die Beständigkeit der Brückenbindung gegenüber der katalytischen Hydrierung bei Sabinen, Pinen, Campher und ähnlichen Verb. Zum Schluß erwähnt Vf., daß die *Hydrierung des Chromosantonins* — gelbes Pulver, F. 150—160° — dieselben Prodd. liefert, wie diejenige des weißen Santonins. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2836—39. 27/9. [15/8.] Göttingen. Allg. Chem. Inst. der Univ.) CZENSNY.

Ch. Dhéré und A. Burdel, *Über die Absorption der sichtbaren Strahlen durch die Oxyhämocyanine*. (Vgl. S. 1235 u. 1680.) Eine Lsg. von kristallisiertem Oxyhämocyanin aus dem Blut der Weinbergschnecke in  $\frac{1}{100}$ -n. Sodalsg. liefert ein Absorptionsband, welches sich bei mittlerer Schichthöhe von  $\lambda = 610$  bis  $\lambda = 531$  erstreckt. Sepia- u. Langustenblut zeigen ein analoges Band, indessen mit geringerer Transparenz für rotes Licht. Das erwähnte Absorptionsband scheint also allen Oxyhämocyaninen gemeinsam zu sein. Das Band verschwindet, sobald das Oxyhämocyanin zu Hämocyanin reduziert wird, um bei erneuter Oxydation des letzteren wieder zu erscheinen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 552—55. [6/10.\*])

DÜSTERBEHN.

P. Jacobson und H. Jost, *Über einige benzylierte Pyrazolkörper und einen eigenartigen Fall von Autoalkylierung*. Zur Gewinnung von symm. Benzylphenylhydrazin unterwarfen die Vff. *1-Phenyl-2-benzyl-3-methylpyrazolon-(5)* (I.) der Einw. von alkoh. KOH. Die Rk. nahm aber einen anderen unerwarteten Verlauf. Es entstand nämlich merkwürdigerweise *1-Phenyl-2,4-dibenzyl-3-methylpyrazolon-(5)* (II.), d. h. durch das Kochen mit alkoh. Kali war weitergehende Benzylierung eingetreten. Wahrscheinlich wird ein Teil des Ausgangsmaterials unter B. von *Acetessigsäurebenzylphenylhydrazid* (III.) aufgespalten, das unter Zerfall (B. von Acetessigsäureanilid) benzylierend auf einen anderen Teil des Ausgangsmaterials wirkt. Die Vff. bezeichnen diesen Vorgang als *Autoalkylierung*.



Spezieller Teil. *3-Methyl-1-phenyl-2-benzylpyrazolon-(5)*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ON}_2$  (I.). Aus Methylphenylpyrazolon und Benzylchlorid. Wasserfreie Krystalle aus Essigester. F. 119°. Plattenförmige Krystalle mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aus feuchtem Essigester oder Bzl. F. 83°. Die wasserfreie Verb. nimmt beim Liegen an der Luft W. auf. Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxchlorid *3-Methyl-1-phenyl-5-chlorpyrazol* u. spaltet beim Erhitzen mit Natrium und  $\text{CO}_2$  und darauffolgender Behandlung mit Minerals. Anilin und Benzylamin. Es liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge  $\text{NH}_3$ , *Acetessigsäureanilid* u. *3-Methyl-1-phenyl-2,4-dibenzylpyrazolon-(5)*,  $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{ON}_2$  (II.). Farblose Blättchen aus A. F. 152°, sl. in Bzl., Eg. und h. A., zll. in w. Ä., swl. in W., l. in verd. SS. — *Pikrat*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_5$ . Kugelige Aggregate von gelben Blättchen. Sintert bei 185°. F. 186,5°. — *Pseudojodmethylat* (*2-Jodbenzylat des 3-Methyl-1-phenyl-4-benzyl-5-methoxy-pyrazols*),  $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{ON}_2\text{J}$  (IV., R =  $\text{CH}_3$ ). Aus



vorstehender Verb. beim Erhitzen mit Methyljodid. Hellgelbe Prismen aus A. Zers. sich bei 234°, wl. in h. A. Liefert beim Erhitzen das Ausgangsmaterial zurück, mit alkoh.-wss. KOH eine noch nicht aufgeklärte Verb. — *Pseudojodäthylat* (2-Jodbenzylat des 3-Methyl-1-phenyl-4-benzyl-5-äthoxyppyrazols),  $C_{26}H_{27}ON_2J$  (IV., R =  $C_2H_5$ ). Gelbes, krystallinisches Pulver. Läßt sich nicht ohne Zers. umkrystallisieren. Bei 232° Dunkelgelbfärbung. Sintert bei 240°. F. 258—260°. Liefert beim Erhitzen für sich und mit alkoh. KOH das Ausgangsmaterial zurück. *Verbindung unbekannter Zus.*,  $C_{48}H_{46}O_3N_4$ (?). Aus obenstehendem Pseudojodmethylat mit alkoh., wss. Kalilauge. Weiße Nadelchen aus A. oder Bzl. Sintert bei 143°. F. 149°, ll. in h. A. u. Bzl., swl. in W., unl. in verd. Salzsäure. — *Pikrat*. Gelbe Blätter aus A. F. 176°, zwl. in h. A. Das oben beschriebene Methylphenyldibenzylpyrazolon liefert bei der Spaltung mit verd.  $H_2SO_4$ , Benzylaceton, Ammoniak, Anilin und Benzoesäure. — *Symm. Phenylbenzylhydrazin* liefert bei der Spaltung mit verd.  $H_2SO_4$ , Benzaldehyd, Benzoesäure, Ammoniak und Anilin, aber kein Benzylamin. (LIEBIGS Ann. 400. 195—219. 7/10. [20/7.] Berlin. Lab. d. HOFMANN-Hauses.) POSNER.

Hugo Fasal, *Studien über Pigment. Über eine neue Darstellungsmethode des Pigments und den Vergleich verschiedenfarbiger Haarpigmente*. Es wird ein neues Verf. der Darst. von Pigment auf k. Wege beschrieben. Der Hauptsache nach beruht dieses Verf. auf der Löslichkeit der Horngebilde in konz. KOH (1:1) u. der Unlöslichkeit des Pigments in derselben. Das so aus Menschenhaaren gewonnene Pigment entsprach etwa der Formel  $C_{24}H_{25}O_7N_3S_2$ . Das Verhältnis N:C in dieser Formel ist 1:8 und entspricht dem Verhältnis von N:C im Indolringsystem, so daß der Vf. kondensierte Indolringsysteme ohne Seitenketten vermutet. Es wurde der Pigmentgehalt verschieden gefärbter Menschenhaare (tiefschwarzer, mittelblonder, weißer Greisenhaare und mit Wasserstoffsuperoxyd entfärbter Haare) nach dem bei der Darst. des Pigments angewendeten Verf. verglichen und gezeigt, daß die Unterschiede hauptsächlich quantitativer Natur sind; schwarze Haare zeigen den größten, Greisen- und gebleichte Haare nur ganz geringen Pigmentgehalt. Durch die Einw. von Wasserstoffsuperoxyd erleidet der gesamte Farbstoff Oxydation, wobei der gefärbte Körper in einen ungefärbten übergeht; die Farbe weißer Greisenhaare wird mit Rücksicht auf ihren minimalen Pigmentgehalt von Wasserstoffsuperoxyd nicht beeinflußt. Die Färbekraft des aus den dunklen Haaren gewonnenen Pigments ist gering, das colorimetrische Verhältnis der pigmentreichsten schwarzen Haare zu den pigmentärmsten Haaren beträgt 30:1. (Biochem. Ztschr. 55. 393—401. 25/9. [4/8.] Lab. der LUDWIG-SPIEGLER-Stiftung Wien.) BLOCH.

## Physiologische Chemie.

S. H. Collins und A. A. Hall, *Die Zusammensetzung von Zuckerrüben aus den nördlichen Grafschaften Englands*. Die Unters. der auf Versuchsfeldern kleinen Umfanges in den Jahren 1911 u. 1912 geernteten Zuckerrüben ergab einen durchschnittlichen Rohrzuckergehalt von 15,2%. Der Gehalt an Invertzucker war gering, an Asche im Mittel 2,78% der Trockensubstanz. Die Zus. der Rüben ist bemerkenswert gleichmäßig; die Trockensubstanz schwankte nur von 22,9—26,8%. Es war somit entgegen der herkömmlichen Meinung festzustellen, daß in den nördlichen Grafschaften Zuckerrüben mit ziemlich hohem Gehalte an Rohrzucker gezogen werden können. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 929—31. 15/10. [14/5.\*]) RÜHLE.

J. J. B. Macleod, *Blutglykolyse, ihre Ausdehnung und Bedeutung für den Kohlenhydratstoffwechsel. Die hypothetische Existenz von „virtuellem Zucker“ in frisch entnommenem Blut.* Mitbearbeitet von A. M. Wedd. (Vgl. S. 599.) Nicht geronnenes und defebriniertes Blut hat dieselbe glykolytische Fähigkeit, die durch Zusatz von 1:1000 u. mehr Kaliumoxalat herabgesetzt wird. Das glykolytische Vermögen wechselt beim einzelnen Tier und bei verschiedenen Tieren gleicher Spezies. Im Durchschnitt verschwindet über die Hälfte der Dextrose außerhalb des Körpers bei 40° in 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. Die Glykolyse ist eine Funktion der Blutkörperchen und nicht des Serums, sie wird dem ersteren durch wiederholtes Waschen mit isotonischen Salzlösungen entzogen. Der Zusatz von Dextrose steigert die Glykolyse nicht, sondern setzt sie in höheren Konzentrationen herab. Der Ursprung der Dextrose steht in keiner Beziehung zu der Glykolyse, sie ist im normalen und diabetischen Blut gleich groß. Die durch Blutglykolyse zerstörte Menge ist nur ein kleiner Teil des im Körper verschwindenden Zuckers, es steht daher die Blutglykolyse nicht in wichtigen Beziehungen zum Kohlenhydratstoffwechsel. Beim Stehen von frisch entnommenem Blut bei Körpertemperatur konnte eine Zunahme von Zucker nicht beobachtet werden. (Journ. of Biol. Chem. 15. 497—514. September. 24/7. Western Reserve Univ., Cleveland.) FRANCK.

A. Costantino, II. *Der durch Formol titrierbare Aminosäurestickstoff in den Blutkörperchen und im Serum des Blutes von hungernden und ernährten Tieren.* (Vgl. S. 63.) Um die früheren Ergebnisse über den Gehalt des Serums sowie der Blutkörperchen an Aminosäuren zu sichern, wurden 3 verschiedene Extraktionsverf. angewandt: Trocknung des Materiales und Extraktion mit wss. A. in Ggw. von Ba-Salzen, wie früher beschrieben; Extraktion des frischen Materiales mit wss., angesäuertes HgCl<sub>2</sub>-Lsg., u. Extraktion des frischen Materiales mit 95%ig. A. Die Extrakte wurden, nach Entfernung des NH<sub>3</sub>, nach SÖRENSEN mit Formol titriert. Die Resultate lauten bei jeder Extraktionsmethode im gleichen Sinne. Es werden stets Amidosäuren sowohl im Serum, wie in den Blutkörperchen durch die Titration festgestellt. Auf dem Höhepunkt der Verdauung entnommenes Blut ist reicher an Amidosäuren, als das Blut hungernder Tiere. Das Serum ändert seinen Amidosäuregehalt nicht bei der Verdauung. Die Vermehrung der Aminosäuren im Blut wird also nur durch eine Anreicherung in den Blutkörperchen bedingt. Diese sind für Aminosäuren permeabel. Der Gehalt an Aminosäuren im Serum wie in den Blutkörperchen ist in einem gegebenen Moment in allen Teilen des Blutkreislaufes der gleiche. Auch die Lymphe enthält eine geringe Menge von durch Formol titrierbarem Aminosäure-N. (Biochem. Ztschr. 55. 402—10. 25/9. [7/8.] Neapel. Physiolog. Inst. d. Univ.) RIESSER.

A. Costantino, III. *Die Permeabilität der Blutkörperchen für Aminosäuren.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Die Permeabilität der roten Blutkörperchen für Amidosäuren wird durch das Studium der Verteilung zugesetzter Amidosäuren auf Blutkörperchen u. Serum bewiesen. Es tritt regelmäßig eine Vermehrung der durch Formol titrierbaren Amidosäuren in den Blutkörperchen auf. Über eine gewisse Grenze geht die Aufnahmefähigkeit der Erythrocyten für Amidosäuren nicht hinaus. Dieser Maximalwert ist für alle untersuchten Aminosäuren der gleiche, u. zwar zwischen 40 und 50 mg Amidosäure-N für je 1000 cem Blutkörperchenbrei. Dieser Wert stimmt nahe mit demjenigen überein, der in den Blutkörperchen von verdauenden Hunden festgestellt wurde. (Biochem. Ztschr. 55. 411—18. 25/9. [7/8.] Neapel. Physiolog. Inst. d. Univ.) RIESSER.

A. Costantino, *Methodik der Extraktion von Aminosäuren aus den verschiedenen Bestandteilen des Blutes.* Vf. empfiehlt zum Nachweis der Aminosäuren im Blut

oder im Serum die Enteiweißung durch 2%ige  $\text{HgCl}_2$ -Lsg., die 0,8%  $\text{HCl}$  enthält. Das Filtrat wird von  $\text{Hg}$  durch  $\text{H}_2\text{S}$  befreit,  $\text{H}_2\text{S}$  durch einen Luftstrom verjagt, die genau neutralisierte Lsg. bei  $50^\circ$  im Vakuum eingeeengt und schließlich durch Dest. mit  $\text{MgO}$  im Vakuum von  $\text{NH}_3$  befreit. In dieser Lsg. werden die Aminosäuren nach SÖRENSEN titriert. Handelt es sich um sehr kleine Mengen, so kann man die Genauigkeit der Titration durch Zusatz einer bekannten Menge einer Amidosäure erhöhen. (Biochem. Ztschr. 55. 419—24. 25/9. [7/8.] Neapel. Physiolog. Inst. der Kgl. Univ.)  
RIESSER.

G. Patein u. E. Roux, *Einfluß der Fällung von Acetoglobulin auf das Hämolysevermögen des Bluteserums.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 62; C. 1912. II. 1390.) In den mit Menschen- und Pferdeserum ausgeführten Verss. bewirkte die Ausfällung des Acetoglobulins mit verd. Essigsäure ein Verschwinden des Hämolysevermögens für Hammel- u. Kaninchenblutkörperchen. Weder im Serum, noch im Acetoglobulin konnten hämolysierende Eigenschaften aufgefunden werden. Das Verschwinden des Hämolysevermögens scheint eher von der Wrkg. der Essigsäure abzuhängen, als vom Auftreten eines Antihämolysins. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 197—203. 1/9.)  
GUGGENHEIM.

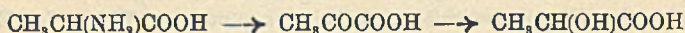
Egerton Charles Grey, *Die Fettsäuren des menschlichen Gehirns.* Die Fettsäuren des menschlichen Gehirns wurden demselben durch Erwärmen mit 20%iger Pottaschelösung entzogen, mit  $\text{HCl}$  die alkalische Lsg. angesäuert, die Fettschicht abfiltriert u. mit 10% alkoholischer Kalilauge verseift. 25% der festen Fettsäuren des menschlichen Gehirns sind Hydroxysäuren, von denen drei isoliert werden konnten. Zwei davon sind Monohydroxysäuren, nämlich *Cerebronsäure*, sowie eine Säure  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_3$ , die sich durch leichte Verwandbarkeit in einen nicht säureartigen, lactonähnlichen Körper auszeichnet und als solcher Ursache des schwankenden Mol.-Gew. bei der Titration ist. F.  $73,5^\circ$ . Die Dihydroxysäure entspricht der Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_3$  oder  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_4$ , F.  $100-101^\circ$ . Die ungesättigten Säuren bestehen außer aus *Ölsäure*, *Linolsäure* und *Linolensäure* aus einer noch ungesättigteren Säure, die Vf. *Clupanodensäure* nennen. Sie addiert 12 Atome Br zu einem in Ä., Bzl., Chloroform unl. farblosen Bromprodukt, das sich bei  $200^\circ$  schwärzt u. noch höher erhitzt zers. Die Analyse stimmt annähernd auf *Dodekabromstearinsäure*. Eine weitere ungesättigte S. vom F.  $51-52^\circ$  konnte isoliert werden, die sich aus Aceton umkrystallisieren ließ und wahrscheinlich mit Ölsäure isomer ist. Die gesättigten Fettsäuren sind normale *Stearin-* und *Palmitinsäure*, sowie ein Isomeres vom F.  $51-52^\circ$ . Ebenso konnte *Myristinsäure* nachgewiesen werden. (Biochem. Journ. 7. 148—56. März. 17/12. 1912. Physiol. Lab. Univ. of Sydney.)  
FRANCK.

W. Koch u. M. L. Koch, *Beiträge zur chemischen Differenzierung des Zentralnervensystems. III. Die chemische Differenzierung des Gehirns der Albinoratte während des Wachstums.* Es lassen sich im Gehirn der wachsenden Albinoratten deutliche chemische Veränderungen wahrnehmen und in Beziehung zu den anatomischen Veränderungen bringen. Die Abnahme im Wassergehalt hängt nicht vollständig von der Markreifung ab, da sie schon vorher auftritt. Der Abnahme des relativen Gehaltes an Proteinen entspricht ein steigender Gehalt an Lipoiden. Diese, die an Menge bei fortschreitender Markreifung zunehmen, sind Cerebroside und Sulfatide, sie finden sich hauptsächlich in den Marksheiden. Bei Beginn der Markreifung ist die Phosphatidbildung gesteigert, doch sind auch schon vorher beträchtliche Mengen von Phosphatiden in den Zellen und in den Scheiden vorhanden. Extraktivstoffe sind in größerer Menge während des foetalen Lebens und während der Jugend vorhanden. Die wasserlöslichen, organischen Schwefel-

verbindungen nehmen mit dem Alter ab, während der kolloidale Schwefel zunimmt. Dies deutet darauf hin, daß letzterer als ein relativ inaktives Material zur Lokalisierung der chemischen Prozesse dient. Seine Anreicherung ist wahrscheinlich ein Faktor bei der allgemeinen Verlangsamung des Metabolismus, wie sie für das Alter charakteristisch ist. (Journ. of Biol. Chem. 15. 423—48. September. [1/7.] HULL Lab. of Biochemistry and Pharmacology. Univ. Chicago. WISTAR Inst. of Anatomy. Philadelphia.)

FRANCK.

P. A. Levene und G. M. Meyer, *Über die Einwirkung von Leukocyten und anderen Geweben auf *d,l*-Alanin*. Die Resultate der Arbeiten der Vf. über die Einw. der Leukocyten auf Hexosen unter aseptischen Bedingungen (vgl. S. 790 u. S. 790) ließen es möglich erscheinen, die Umwandlung von  $\alpha$ -Aminosäuren in  $\alpha$ -Hydroxysäuren über die  $\alpha$ -Ketonsäuren im Sinne der Arbeiten von RINGER u. LUSK (Ztschr. f. physiol. Ch. 66. 106; C. 1910. II. 103) u. DAKIN u. DUDLEY (vgl. S. 794) nach der Gleichung:



experimentell aufzuklären. Vf. brachten Leukocyten, sowie Extrakte von Nieren mit *d,l*-Alanin zusammen, doch war bei Einhaltung aseptischer Bedingungen eine desamidierende Wirkung in keinem Falle festzustellen. (Journ. of Biol. Chem. 15. 475—80. September. [10/7.] ROCKEFELLER Inst. for Medical Research. New York.)

FRANCK.

Esmond B. Long, *Über die Gegenwart von Adenase im menschlichen Körper*. Das für den Purinstoffwechsel wichtige desamidierende Ferment Adenase konnte vom Vf. weder in der Leber des erwachsenen Menschen nachgewiesen werden, noch in der Placenta oder in der foetalen Leber, Gehirn, Knochen, Thymus, Magen, Darm, Pankreas, Lungen und Milz. Dagegen wurde die Adenase in vier menschlichen Foeten gefunden, als man Adenin mit 100 g Proben von gut durchmischten Geweben des ganzen Körpers versetzte, bei drei anderen Foeten gelang der Nachweis nicht. *Hypoxanthin* wird auf jeden Fall bei der Autolyse menschlicher Gewebe gebildet, mögen sie Adenase enthalten oder nicht. Diese Tatsache bedeutet die Umwandlung des Adeninkerns der Nucleinsäuren über andere Zwischenprod. wie Adenin, wahrscheinlich durch die Einw. der Adenosindesamidase oder Inosinhydrolase, wie sie durch die ähnlichen Befunde an anderen Geweben von AMBERG und JONES (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 407; C. 1911. II. 1244) wahrscheinlich gemacht wird. (Journ. of Biol. Chem. 15. 449—61. September. [8/7.] Pathol. Lab. Univ. Chicago.)

FRANCK.

L. von Lagermark, *Über die Verbreitung der Ketoreduktase in den Geweben*. Nach FRIEDMANN und MAASE (Biochem. Ztschr. 27. 474; C. 1910. II. 1319) vermag Leberbrei die *Acetessigsäure* asymmetrisch zu *l*- $\beta$ -Oxybuttersäure zu reduzieren. Diese Wrkg. wird einem als *Ketoreduktase* bezeichneten Fermente zugeschrieben. Vf. weist nach, daß dieselbe Wrkg. auch den Muskeln und der Niere des Hundes zukommt, während sie im Blut, in der Lunge, im Pankreas und in der Milz vermißt wurde. (Biochem. Ztschr. 55. 458—62. 25/9. [20/8.] Berlin. Lab. d. I. med. Klinik d. Kgl. Charité.)

RIESSER.

H. D. Dakin und H. W. Dudley, *Glyoxalase*. Teil III. *Die Verteilung des Enzyms und seine Beziehung zum Pankreas*. (Forts. von S. 162.) Bei der weiteren Durchprüfung der Organe auf ihren Gehalt an Glyoxalase wurde gefunden, daß das pankreatische Gewebe, wss. Extrakte vom Pankreas und Pankreassaft keine Glyoxalase enthalten, sondern eine thermolabile Substanz, die einen deutlichen

hemmenden Einfluß auf die Glyoxalase aus anderen Quellen hat. Vf. nennen dies Enzyme *Antiglyoxalase*. Sie ist auch im käuflichen Trypsin und Pankreatin enthalten und ist im getrockneten Zustande unbeschränkt haltbar. 10-minütiges Erhitzen auf 85° zerstört sie vollständig, durch verd. HCl ( $\frac{1}{100}$ -n.) wird sie nur langsam angegriffen, Alkalien sind ohne Einw. Sie ist schon in kleinen Mengen stark hemmend für Glyoxalase, doch hängt diese Wirkung nicht von der Ggw. von Trypsin, Lipase oder Diastase ab, denn Antiglyoxalaselgg., die ohne jede proteolytische Fähigkeit waren, zeigten hemmende Wrkg. für Glyoxalase. Bezüglich des Zusammenhanges von Pankreas, Glyoxalase und diabetischem Kohlenhydratstoffwechsel fanden Vf., daß das Blut von Diabetikern Glyoxalase enthält ebenso wie die Leber und das Blut von diabetischen, pankreaslosen Hunden, allerdings in schwächerer Wirksamkeit. (Journ. of Biol. Chem. 15. 463—74. September. [9/7.] HERTER Lab. New York.)

FRANCK.

Nina Kotschnew, *Zur Frage nach der Rolle der Fermente im tierischen Organismus bei Einführung getöteter Tuberkelbacillen*. Das Studium der fermentativen Eigenschaften im Serum und in den Organen von Kaninchen und Meerschweinchen, denen abgetötete Tuberkelbacillen intraperitoneal injiziert wurden, ergibt gemäß der von der Vf.in aufgestellten Zusammenfassung folgende Resultate. Im Serum wie in den Organen nimmt das Fettspaltungsvermögen ab, während die Wrkg. des Antitrypsins und der Nuclease besonders in den Organen zunimmt. Die Katalasewrkg. war nur bei Meerschweinchen vermindert, Amylase und Diastase endlich waren in ihrer Wrkg. um ein geringes herabgesetzt. (Biochem. Ztschr. 55. 481—94. 25/9. [26/8.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. Kais. Inst. f. experim. Med.) RIESSER.

Benjamin Moore, Edward Whitley und Alfred Adams, *Die Rolle von Glykogen, Lecithiden und Fetten in den Zeugungsorganen der Echinodermen*. Die weiblichen und männlichen Geschlechtsdrüsen der Echinodermen enthalten größere Mengen von Reservestoffwechselprodukten, z. B. Glykogen, Fette und Lecithide. Diese Reserven werden nur langsam angegriffen; dagegen beim hungernden Tier sofort verbraucht. In einer stark glykogenangereicherten Geschlechtsdrüse tritt auch 2 Tage nach dem Tode keine Zuckerbildung auf. Der Verbrauch an Nahrung ist größer als der tägliche Stoffwechselbedarf des Tieres u. wird in den Geschlechtsdrüsen aufgespeichert, jedoch ließ sich die Umwandlung in der aktiven Geschlechtsperiode nicht verfolgen. Die fettartigen Bestandteile der Geschlechtsorgane sind stark ungesättigt. (Biochem. Journ. 7. 127—41. März. 30/11. 1912. Liverpool und Port Erin. Isle of Man.)

FRANCK.

Benjamin Moore, Edward Whitley und Arthur Webster, *Die basischen und sauren Proteine des Spermas von Echinus esculentus. Direkte Messung des osmotischen Druckes eines Protamins oder Histons*. Vf. isolierten aus den männlichen Geschlechtsdrüsen von Echinus esculentus nach KOSSELS Methode ein Protamin, dessen 1,65% ige Sulfatlösung im Osmometer (MOORE u. ROAF, Biochem. Journ. 2. 34) einen Druck von 34 mm Hg bei 15° zeigte, woraus sich ein Mol.-Gew. von 8780 ergibt. (Biochem. Journ. 7. 142—47. März. Liverpool und Port Erin. Isle of Man.)

FRANCK.

Georg Schmorl, *Über die Beeinflussung des Knochenwachstums bei phosphorarmer Ernährung*. Makro- u. mikroskopische Unterss. des Skelettes von Versuchshunden ergaben, daß durch die Fütterung mit P-armer Nahrung das Knochenwachstum im Sinne einer verminderten B. von Knochensubstanz beeinflußt wird. Da die den Hunden dargereichte Nahrung sehr bedeutend von der Normalnahrung abwich, so muß mit Hinblick auf die Arbeit von DURLACH (Arch. f. exp. Pathol.

u. Pharmak. 71. 210; C. 1913. I. 1443) die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß die Knochenerkrankung nicht sowohl auf P-Mangel als auf die anderen Substanzen zurückzuführen ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 73. 313—46. Dresden-Friedrichstadt. Pathol.-anat. Inst. des Stadtkrankenhauses.) GUGGENHEIM.

Hermann Freund und Fritz Marchand, *Über Blutzucker und Wärmeregulation*. Die Wärmeregulation wird in der Regel von Veränderungen des Blutzuckers begleitet. Dieser ist bei niedriger Außentemperatur meist höher, bei höherer Außentemperatur tiefer, doch besteht zwischen beiden nach den Blutzuckerbest. an unterkühlten und überhitzten Hunden und beim Kaninchen kausaler Zusammenhang. Bei Tieren, die durch Eingriffe am Nervensystem ihr Wärmeregulationsvermögen verloren haben, ist keine konstante Abweichung von den normalen Blutzuckerhältnissen nachweisbar. Es zeigte sich auch kein Parallelismus zwischen Fieberhöhe (infektiöses und aseptisches Fieber) und Blutzucker. Die Höhe des Blutzuckers läßt weder Schlüsse auf die Zuckermobilisierung, noch auf den Zuckerverbrauch zu. So ist der Blutzucker bei tief unterkühlten Tieren meist stark erhöht, obwohl die Verbrennungen bereits tief unter dem Normalwert liegen. Daß auch ohne nachweisbare Mengen von Blutzucker eine erhebliche Zuckermobilisierung möglich ist, zeigte die starke Phlorrhizinglucosurie hungernder Hunde mit ECKscher Fistel, deren Blut keine nachweisbare Zuckermengen enthielt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 73. 276—91. 26/9. Heidelberg. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

R. Höber, *Die Arbeitsleistung der Verbrennungsvorgänge in den Organismen (Physiologie der Muskelwirkung)*. Der Muskel ist nicht als thermodynamische, sondern als chemodynamische Maschine zu bezeichnen, da er einen so hohen Wirkungsgrad besitzt, daß man zur thermodynamischen Erklärung seiner Wirkungsweise extrem hohe Temp. annehmen müßte. Die Hauptarbeitsreaktion, die zur Kontraktion Anlaß gibt, besteht in der B. der Milchsäure; man weiß allerdings noch nicht, woraus die Milchsäure entsteht, wahrscheinlich nicht direkt aus Glykogen oder Traubenzucker. Bei der Erholung und Erschlaffung des Muskels verschwindet die Milchsäure unter Aufnahme von Sauerstoff u. Abgabe von Kohlendioxyd, aber nicht durch einfache Verbrennung, sondern durch Rückbildung des Milchsäurebildners unter gleichzeitiger Koppelung mit einem Oxydationsvorgang. Die Kontraktion des Muskels wird wahrscheinlich durch eine Quellung, d. h. Wasseraufnahme, hervorgerufen, die ihrerseits durch das Entstehen der Säure veranlaßt wird. Für die Quellungsvorgänge gelten ähnliche Gesetze wie für die Verdünnung konzentrierter Lsgg., bei denen ebenfalls wie im Muskel fast die gesamte Energieänderung als Arbeit gewonnen werden kann. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 738—44. 1/10. [4/8.\*] Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Breslau-Kiel.) SACKUR.

P. Schirokich, *Beitrag zur Bedeutung der Pentosen als Energiequelle im tierischen Organismus*. Stoffwechsel- und Respirationsverss. an einer tracheotomierten Hündin sollten über die Verwertung der  $\gamma$ -Arabinose im tierischen Organismus Aufschluß geben. Es wurden daher dem kohlenhydratfreien Erhaltungsfutter verschiedene Mengen l-Arabinose, und zum Vergleich in einigen Verss. d-Dextrose zugefügt. Es ergibt sich, daß selbst 15 g Arabinose den respiratorischen Quotienten nicht erhöhen, und daß erst erhebliche Mengen, bis zu 30 g, mitunter einen geringen Einfluß zeigen. Nabezu die Hälfte der verfütterten Pentose wurde im Harn wieder ausgeschieden; im Kot war selbst dann nichts oder nur sehr wenig zu finden, wenn, wie es bei größeren Arabinosedosen jedesmal zutraf, Durchfall bestand. Sowohl beim nüchternen wie beim verdauenden Tiere wird die absolute Größe des  $O_2$ -Verbrauchs durch Aufnahme von Kohlenhydraten herabgesetzt, durch Traubenzucker

wenig, durch Arabinose sehr erheblich; gleichzeitig sinken das Minutenvolumen u. die Atemfrequenz. Der aus  $O_2$ -Verbrauch und respiratorischem Quotienten berechnete Energieumsatz wird durch Arabinosefütterung beim nüchternen Tier etwas unter den Nüchternwert herabgesetzt; beim gefütterten und verdauenden Tier ist diese Herabsetzung noch ausgesprochener. Verss. an Ziegen beweisen, daß beim Pflanzenfresser die Arabinose in viel geringerem Maße im Harn ausgeschieden wird, als beim Hunde. Vielleicht beruht dieser Befund auf der leichten Vergärbarkeit der Pentosen durch die im Pansen vorhandenen Mikroorganismen. (Biochem. Ztschr. 55. 370—92. 25/9. [40/7.] Berlin. Tierphysiol. Inst. d. Landw. Hochsch.)  
RIESSER.

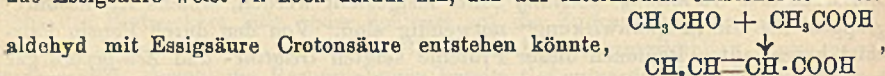
**E. von Knaff-Lenz**, *Über die Bedeutung des Tryptophangehalts für die Peptonwirkung*. Durch Prüfung der Peptone verschieden aufgebauter Proteine — Gelatine, Zein, Gliadin, Vicilin, Legumin, Edestin, Cucurbitin, Lactalbumin — auf Blutdruck und Gerinnungshemmung sollte festgestellt werden, welche Aminosäuregruppen für die „Peptonwirkung“ notwendig sind. Von den durch Pepsin Fairchild hergestellten Peptonen dieser Proteine zeigten Gelatine- und Zeinpepton gar keine Peptonwirkung und schützten auch gar nicht gegen die nachfolgende Wittepeptoninjektion. Gliadinpepton hatte in großen Mengen bereits typische Peptonwirkung, geringere Mengen wirkten jedoch nicht auf die Blutgerinnung u. kaum auf den Blutdruck, riefen jedoch schon eine deutliche Peptonimmunität hervor. Von den übrigen pflanzlichen Peptonen hatte Cucurbitin einen dem Wittepepton identischen Effekt. Am ehesten läßt sich die Wirkungsstärke der Peptone mit dem Tryptophangehalt in Zusammenhang bringen. Tryptophanfreie Peptone sind ungiftig. Die Giftigkeit nimmt mit dem Tryptophangehalt zu. — Die B. antigener Plasteinea (vgl. v. KNAFFL-LENZ und PICK, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 71. 407; C. 1913. I. 1830) aus den Peptonen scheint vom Vorhandensein aromatischer Gruppen abhängig zu sein. Cucurbitinplastein wirkt deutlich antigen, Gliadinplastein gar nicht, Zeinplastein undeutlich. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 73. 292—312. 26/9. Wien. Pharmakol. Inst. d. Univ.)  
GUGGENHEIM.

**E. Friedmann und W. Türk**, *Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper*. XV. Mitteilung. *Verhalten des Benzaldehyds im Tierkörper*. Die Frage, ob Benzaldehyd im Tierkörper sich mit Essigsäure zu Zimtsäure paart, analog der von JAFFE und COHN entdeckten B. von Furfuraerylsäure aus Furfurol, ist schon von R. COHN (Ztschr. f. physiol. Ch. 17. 274; C. 92. II. 749) mit negativem Erfolge geprüft worden. Vff. wiederholten diese Verss., indem sie gleichzeitig auf l-Phenyl- $\beta$ -oxypropionsäure fahndeten, die nach DAKIN (Journ. of Biol. Chem. 6. 206; C. 1909. II. 638) aus Zimtsäure im Organismus entsteht. Der Benzaldehyd wurde, in Öl gel., Hunden subcutan injiziert. Aus dem Harn konnte, entsprechend den Angaben von R. COHN, nur Hippursäure neben wenig Benzoessäure isoliert werden. Weder Zimtsäure, noch l-Phenyl- $\beta$ -oxypropionsäure waren vorhanden. (Biochem. Ztschr. 55. 425—31. 25/9. [20/8.] Berlin. Lab. d. I. med. Klinik d. Kgl. Charité.)  
RIESSER.

**E. Friedmann und W. Türk**, *Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper*. XVI. Mitteilung. *Verhalten der  $\alpha$ -Phenylbuttersäure im Tierkörper*. Wenn  $\alpha$ -Phenylbuttersäure, der allgemeinen Regel des Abbaues der Fettsäuren im Tierkörper folgend, im Organismus zunächst in  $\beta$ -Stellung zur  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -keto-buttersäure oxydiert wird, so sollte schließlich Phenylelessigsäure im Harn erscheinen. Die Verfütterung von  $\alpha$ -Phenylbuttersäure an Hunde ergibt jedoch keinen Anhaltspunkt für die Richtigkeit dieser Annahme; es wurde nur unveränderte  $\alpha$ -Phenyl-

buttersäure gefunden. (Biochem. Ztschr. 55. 432—35. 25/9. [20/8.] Berlin. Lab. d. I. med. Klinik d. Kgl. Charité.) RIESSER.

**E. Friedmann**, *Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper. XVII. Mitteilung. Über die Bildung der Acetessigsäure aus Essigsäure bei der Leberdurchblutung.* A. LOEB (Biochem. Ztschr. 47. 118; C. 1913. I. 454) hat festgestellt, daß Essigsäure die B. der Acetessigsäure in der überlebenden Leber stark erhöht, während Vf. früher (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 202; C. 1908. I. 971) diesen Befund nicht erheben konnte. Verss. über die Ursache dieser abweichenden Resultate führen zu dem Ergebnis, daß der Zusatz von essigsäurem Na zum Durchströmungsblut nur an der glykogenarmen Leber Acetessigsäurebildung verursacht, während er bei der glykogenreichen Leber stets wirkungslos ist. Neben den schon von LOEB gegebenen möglichen Deutungen der Acetessigsäurebildung aus Essigsäure weist Vf. noch darauf hin, daß aus intermediär entstehendem Acet-



analog der B. von Furfuracrylsäure aus Furfurol und Essigsäure nach JAFFE und R. COHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2311; C. 87. 1382). Die Crotonsäure ihrerseits ist als Acetessigsäurebildner bekannt. Die Tatsache, daß Essigsäure leicht Acetessigsäure bildet, erschüttert die bisher allgemein angenommene Hypothese, daß der Abbau der normalen gesättigten Fettsäuren über die  $\beta$ -Ketonsäuren durch Säurespaltung zu den um 2 C-Atomen ärmeren Fettsäuren führt. Denn in diesem Falle müßten alle normalen Fettsäuren Essigsäure und folglich auch Acetessigsäure bilden, während tatsächlich nur die normalen Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl Acetessigsäurebildner sind. (Biochem. Ztschr. 55. 436—42. 25/9. [20/8.] Berlin. Lab. d. I. med. Klinik d. Kgl. Charité.) RIESSER.

**Junichi Mochizuki**, *Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper. XVIII. Mitteilung. Verhalten der Glykolsäure und der Glyoxylsäure bei der Leberdurchblutung.* Nach FRIEDMANN (vgl. vorst. Ref.) könnte die B. von Acetessigsäure aus Essigsäure auf einer Kondensation von Essigsäure mit Acetaldehyd zu Crotonsäure beruhen. Nach dieser Vorstellung müßte der Eintritt von O in die  $\text{CH}_3$ -Gruppe die B. der Acetessigsäure verhindern. In der Tat wird gezeigt, daß sowohl Glykolsäure wie Glyoxylsäure die Acetessigsäurebildung in der überlebenden Leber nicht steigern. Bei der Acetessigsäurebildung aus Essigsäure ist also die Essigsäure selbst und nicht eines ihrer Oxydationsprodd. beteiligt. (Biochem. Ztschr. 55. 443—45. 25/9. [20/8.] Berlin. Lab. der I. med. Klinik d. Kgl. Charité.) RIESSER.

**Junichi Mochizuki**, *Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper. XIX. Mitteilung. Über Acetessigsäurebildung bei der Leberdurchblutung glykogenreicher Tiere.* Nach FRIEDMANN (vgl. oben) bildet Essigsäure nur in glykogenarmen Lebern Acetessigsäure, nicht aber in glykogenreichen. Dieses Verhalten bietet eine experimentelle Handhabe zur Entscheidung der Frage, ob die B. von Acetessigsäure durch verschiedene andere Substanzen auf einer primären B. von Essigsäure beruht. In diesem Falle müßte die gleiche Abhängigkeit vom Glykogengehalt der Leber existieren. Die Verss. wurden mit  $\beta$ -Oxybuttersäure, Crotonsäure und Isovaleriansäure an Lebern von Tieren angestellt, die durch Verabreichung großer Mengen von Traubenzucker sehr glykogenreich gemacht waren. In allen Verss. war die Acetessigsäurebildung stark erhöht. Eine intermediäre B. von Essigsäure kann also in diesen Fällen für die B. der Acetessigsäure nicht



maßgebend sein. (Biochem. Ztschr. 55. 446—49. 25/9. [20/8.] Berlin. Lab. d. I. med. Klinik d. kgl. Charité.)

RIESSER.

**E. Friedmann und C. Maase**, *Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper. XX. Mitteilung. Überführung von Crotonsäure in l-β-Oxybuttersäure durch Leberbrei.* Leberbrei vermag Crotonsäure in l-β-Oxybuttersäure überzuführen. Die Rk. verläuft auch ohne Zuleiten von überschüssigem O<sub>2</sub>. Einleiten von CO<sub>2</sub> hebt die Umwandlung vollständig auf. Die Ergebnisse bekräftigen die Annahme, daß Crotonsäure durch einfache Anlagerung von H<sub>2</sub>O in l-β-Oxybuttersäure übergeht. (Biochem. Ztschr. 55. 450—57. 25/9. [20/8.] Berlin. Lab. d. I. med. Klin. d. Kgl. Charité.)

RIESSER.

**E. Friedmann und W. Türk**, *Weitere Versuche über den Abbau des Naphthalinkernes im Tierkörper.* Wie schon KIKKOJI (Biochem. Ztschr. 35. 57; C. 1911. II. 1255) feststellte, tritt nach Verfütterung von β-Naphthylbrenztraubensäure an Hunde eine Vermehrung der Hippursäureausscheidung im Harn auf. Diese Beobachtung wird bestätigt und des weiteren gezeigt, daß die Verfütterung von β-Naphthoesäure und β-Naphthylelessigsäure zu keiner Mehrbildung von Hippursäure führt. Da indessen die subcutane Zufuhr von β-Naphthylbrenztraubensäure keine Hippursäurevermehrung bewirkt, ebensowenig wie subcutane Verabreichung von β-Naphthoesäure u. β-Naphthylelessigsäure, so muß die Hippursäurebildung aus verfütterter β-Naphthylbrenztraubensäure vielleicht auf bakterielle Prozesse im Darm zurückzuführen sein.

β-Naphthoesäure wird sowohl nach oraler Zufuhr wie nach subcutaner Injektion teilweise als solche, teilweise an Glykokoll gebunden als β-Naphthursäure ausgeschieden (vgl. R. COHN, Ztschr. f. physiol. Ch. 18. 127; C. 93. II. 543). β-Naphthylelessigsäure wird, subcutan verabfolgt, nur zur Hälfte, nach oraler Zufuhr zu einem noch geringeren Teil unverändert im Harn gefunden. Paarung mit Glykokoll wurde nicht beobachtet. Der Verbleib der nicht im Harn ausgeschiedenen S. bleibt unaufgeklärt. Die β-Naphthylelessigsäure kann durch Oxydation der β-Naphthylbrenztraubensäure mit 3%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. bei 33° dargestellt werden. Empfehlenswerter ist jedoch die Darst. nach KIKKOJI aus β-Methylnaphthalin. β-Naphthylbrenztraubensäure lieferte, wie erwähnt, nur bei oraler Zufuhr Hippursäure. Bei subcutaner Applikation wurde ein Teil zu β-Naphthylelessigsäure abgebaut.

Synthese der β-Naphthursäure. 2 g Glykokoll, in der für 1 Mol berechneten Menge n. NaOH gel., werden mit einer Lsg. von 10 g β-Naphthoylechlorid in der 10-fachen Menge Ä. bei Zimmertemp. 4 Stdn. geschüttelt. Nach der ersten und der zweiten Stde. wurde dieselbe Menge NaOH nochmals zugefügt. Nach Abtrennen der äth. Schicht wird die filtrierte alkal. Lsg. mit verd. HCl übersättigt, wobei ein Gemisch von β-Naphthursäure mit β-Naphthoesäure ausfällt. Die Krystallmasse wird mit Chlf. ausgekocht, worin die β-Naphthoesäure ll. ist. Der ungel. Rückstaed (5,2 g) wird aus h. W. umkrystallisiert. Ausbeute 4,3 g. Breite, silbergänzende Nadeln. F. 169—170°. Ll. in A., Methylalkohol, Aceton, Essigäther und in h. W., swl. in k. W., in Ä., PAe., Bzl., Toluol, Chlf. und Schwefelkohlenstoff. (Biochem. Ztschr. 55. 463—76. 25/9. [20/8.] Berlin. Lab. d. I. med. Klin. d. Kgl. Charité.)

RIESSER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**J. Thöni**, *Über Raumdesinfektionsversuche mit dem Apparat „Fortschritt“.* Vergleichsverss. zwischen dem genannten von WIGET in St. Gallen (Preis 40.— frs.)

konstruierten App. und dem sogenannten Breslauer App. von FLÜGGE ergaben die Überlegenheit des letzten App. über den ersten, dessen Verwendung nur zur Desinfektion kleiner Räume in Betracht kommen kann. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 315—49. Oktober. Bern. Bakteriolog. Abt. d. schweiz. Gesundheitsamtes.)

RÜHLE.

**T. E. Tawell**, *Unangenehmer Geschmack peptonisierter Milch*. Vf. hatte die Beobachtung gemacht, daß mit Pankreatintabletten hergestellte peptonisierte Milch einen unangenehmen Geruch u. Geschmack aufwies. Nähere Verss. ergaben, daß hierfür das bei der Herst. des Pankreatins verwandte Extraktionsmittel verantwortlich zu machen ist. Wurde Ä. oder PAe. verwandt, die bei der Trocknungstemp. des Präparates flüchtig sind (40°), so war die peptonisierte Milch einwandfrei, während die Verwendung von Bzl. stets den unangenehmen Geruch u. Geschmack bedingten. (Pharmaceutical Journ. [4] 37. 570. 18/10.)

GRIMME.

**H. Pabisch**, *Echte und falsche Chaulmoograsamen. Ein Beitrag zur Kenntnis der Chaulmoogra des Handels*. Echte Chaulmoograsamen stammen von Taraktogenos Kurzii King (Hydnocarpus Kurzii Warbg.), die falschen von Gynocardia odorata R. Br. Vf. gibt genaue botanische Beschreibungen der Samen nebst Angaben über die daraus hergestellten Öle, deren chemischen Eigenschaften aus der Literatur beigebracht werden. Des weiteren beschreibt er die Samen und das daraus gewonnene Fett von Hydnocarpus anthelmintica Pierre (Lukraboöl oder Krebaofett), Hydnocarpus Wightiana Blume und Hydnocarpus venenata Gaertn. (Cardamom- oder Marattifett, den giftigen Bestandteil der „Backa“-Margarine). Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Pharm. Post 46. 889—90. 15/10. Wien. Vortrag auf der 85. Vers. Deutscher Naturforscher und Ärzte. VIII. Abt.)

GRIMME.

**Schweizerischer Verein analytischer Chemiker**, *Die schweizerische Weinstatistik. Die Weine des Jahres 1912*. Zusammenstellung der Ergebnisse zahlreicher Most- u. Weinunterss. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 290—314. Oktober.)

RÜHLE.

**Rudolf Woy**, *Bilsenkrautsamen in Mohn*. (Vgl. GRIEBEL u. JACOBSEN, S. 169.) Vf. erklärt bei Unters. von 50 g Mohn einen Besatz bis 20 Samen Bilsenkraut als unbedenklich, empfiehlt bei einem Besatze von 20—35 Samen eine Nachreinigung des Mohnes durch Sieben u. bezeichnet bei über 35 Samen den Mohn als gesundheitsbedenklich u. eine Nachreinigung durch Sieben für geboten, entsprechend dem Erlasse des Ministers des Innern (M 6700) vom 11/7. 1913, wonach ein Gehalt von 0,05% (oder von 77 Bilsenkrautsamen [je 0,65 mg] in 100 g Mohn) als die zulässige Grenze anzusehen ist. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 377—78. 15/10. [2/10.] Breslau.)

RÜHLE.

## Pharmazeutische Chemie.

**E. Wasicky**, *Das Fluoreszenzmikroskop in der Pharmakognosie*. Vf. beschreibt an der Hand einer Abbildung das Fluoreszenzmikroskop und seine Anwendung. Verss. ergaben, daß Chinin in salzsaurer Lsg. noch in Verdünnungen 1:1000000, in schwefelsaurer Lsg. noch 1:100000000 eine prachtvolle lichtblaue Fluoreszenz zeigten. Chinidin- und Cinchoninlsgg. verhielten sich ebenso, wenn auch schwächer. Eine schwache Chinarindenabkochung gab auch in stärkeren Verdünnungen eine Fluoreszenz. U. Mkr. fluorescieren die Kakaobestandteile in verschiedenen blauen Farbnuancen. In den Kakaoschalen finden sich jedoch weißliche, fast matte Teile, die einen kleinen Besatz von Schalen in Pulverkakao nachzuweisen gestatten. In einem Gemische von Seide, Kunstseide, Baumwolle und Leinenfasern erscheint

erstere gleichmäßig lichtblau und undurchsichtig, während die drei anderen dunkelviolett u. durchsichtig sind. In einem Kaffeesurrogate aus Zichorien- u. Taraxacumwurzel sieht erstere gelblichweiß, letztere mehr oder weniger blau aus. Der Nachweis von Mutterkorn gelingt leicht auf Grund der rötlichen Färbung seiner Fragmente unter dem Fluoreszenzmk. Enzianpulver erscheint in weißlich bis lichtblau gefärbten Stücken, während das sehr oft als Enzianverfälschung vorkommende Rumexpulver ganz kleine goldgelbe oder grüne, glänzend leuchtende Körperchen enthält. Vf. bespricht ausführlich die Verwendungsmöglichkeiten des Fluoreszenzmikroskops. (Pharm. Post. 46. 877—78. 11/10. Wien. Pharmakognost. Inst. der Univ. Vortrag auf der 85. Versamml. Deutscher Naturforscher und Ärzte. Abt. VIII. Wien.)

GRIMME.

A. Stephan, *Über medizinische Trockenhefepreparate und die Selbstgärung derselben.* Untersucht wurden *Furunkulin, Levurinose, Zymin* und *Biozyme*. Furunkulin und Levurinose bestanden fast nur aus toten Zellen, sehr viel Zelldetritus u. sehr viel Stärke. Zymin bestand nur aus toten Zellen; Stärke war nicht vorhanden. Biozyme zeigte fast ausschließlich lebende, völlig intakte Hefezellen; Stärke und andere Beimengungen waren nicht nachweisbar. Die Differenzierung der lebenden u. toten Zellen wurde mittels neutraler Methylenblaulsg. ausgeführt. Die Glykogenrk. mit verd., gelber KJ-Lsg. fiel bei Zymin nur schwach positiv, deutlicher bei Furunkulin, besonders deutlich bei Levurinose u. Biozyme aus. Levurinose u. Furunkulin besitzen nur sehr geringe Gärkraft. Levurinose vergärt in 6 Stdn. mehr aus Glykogen selbstgebildeten Zucker (1,1%), als in derselben Zeit zugesetzten Zucker (0,8%). Diese Erscheinung erklärt Vf. damit, daß die Dextrose in statu nascendi leichter vergärbbar ist, als der zugesetzte Traubenzucker. Der aktive, nicht vermehrungsfähige Zymasevorrat von 0,1 g Zymin reicht nicht aus, um die Gärung von 0,5 ccm 4%ig. Traubenzuckerlsg. zu Ende zu führen. Biozyme steht an Gärkraft der frischen Hefe nicht nach.

Will man eine gärkräftige Trockenhefe, welche hohe Selbstgärung besitzt, für quantitative Traubenzuckerbestst. verwenden, so stellt man zuerst mit einigen Tropfen W. die Selbstgärung an u. fügt erst nach deren Beendigung die zu untersuchende Zuckerlsg. hinzu. Dieses Verf. empfiehlt sich auch bei frischen Preßhefen, welche häufig ebenfalls Selbstgärung zeigen. — Nach den Beobachtungen des Vfs. bildet sich das beim Trocknen der frischen Hefe entstehende Glykogen aus dem Plasma der Zelle. Die Glykogenmenge hängt von der Temp. des Trocknens und der vorherigen Ernährung der Zelle ab; je niedriger die Temp., um so geringer die Glykogenbildung. Diese findet nur in der lebenden Zelle statt, weshalb sich der Glykogengehalt der toten Zelle beim Trocknen nicht vermehrt. Wird lebende Hefe längere Zeit bei 45° gehalten, so veratmet sie das bereits vorhandene und neugebildete Glykogen. Beim darauffolgenden Trocknen haben dann die Hefezellen ihre Fähigkeit zur Glykogenbildung verloren. (Apoth.-Ztg. 28. 784—85. 1/10.; Pharm. Post 46. 849—50. 4/10. Vortr. a. d. 85. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte in Wien.)

DÜSTERBEHN.

Karl Kirchner, *Über Coryfin und seine Anwendung in der Ohrenheilkunde.* Nach den Erfahrungen des Vfs. ist das Coryfin ein sehr wirksames Mentholpräparat, welches bei den verschiedenen neuralgischen Affektionen, die so häufig bei Ohrerkrankungen auftreten, ebenso bei akuten Katarrhen des Mittelohres gute Dienste leistete. (Münch. med. Wehschr. 1913. Nr. 35. 5 Seiten. Würzburg. Ohrenklinik d. Univ. Sep.)

DÜSTERBEHN.

G. Scherber, *Die Anwendung des Elarsons, eines neuen Arsenpräparates, in der Dermatologie.* Das Elarson, das Sr-Salz der Chlorarsenobehensäure mit einem

Gehalt von ca. 13% As u. ca. 6% Cl, ist nach den Beobachtungen des Vf. bei den für Arsenmedikation geeigneten Dermatosen den anderen Arsenpräparaten zum mindesten gleichwertig, kann aber wegen der guten Verträglichkeit vom Magen-darmtraktus aus in einer Reihe von Fällen in höheren Dosen gegeben werden, als dies bei anderen Arsenpräparaten möglich ist. (Wiener med. Wehchr. 1913. Nr. 36. 6 Seiten. Wien. K. K. Wilhelminenspital. Sep.) DÜSTERBEHN.

## Agrikulturchemie.

**E. Molz**, *Chemische Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen landwirtschaftlicher Kulturpflanzen*. Vortrag über *Kupfervitriol, Schwefel, Schwefelverb., Carbolineum, Teeröle, Seife, Nicotin* (Tabakslauge), *Arsenverb.* (Schweinfurtergrün), *Arsenik* und *Bleiarsenat* u. *Blausäure* als Mittel gegen pflanzliche Schädlinge. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 533—36. 26/9. 587—88. 3/10. [30/8.\*] Versuchsstat. für Pflanzenkrankheiten in Halle a. S.) JUNG.

**W. E. Ruth**, *Chemische Studien über Kalkschwefel-Bleiarsenat als Bespritzgemisch*. Es wird der Einfluß des Mischens von Kalkschwefellsgg. und Bleiarsenat untersucht. Der Vf. konnte kein Arsensulfid im Kalkschwefel nachweisen. Aber augenscheinlich wird eine kleine Menge Arsenoxyd in das Sulfid umgewandelt oder es bildet ein Thioarsenat, möglicherweise mit Blei, wodurch es in schwächer alkal. Kalkschwefellsgg. unl. wurde. Die große Ähnlichkeit des Farbenwechsels beim Fällen von Bleithioarsenat einerseits und beim Mischen von Bleiarsenat und Kalkschwefel andererseits führen den Vf. dazu, eine B. von Arsensulfid anzunehmen. Die Resultate zeigen, daß das Mischen von Bleiarsenat und Kalkschwefel den Thiosulfat- und Sulfitgehalt des Rückstandes steigert. Wenn es richtig ist, daß nach HAYWOOD (Bureau of Chem. U. S. D. A., Bull. 101) die pilzvertilgende Wrkg. von Kalkschwefel zurückzuführen ist auf das Vorhandensein von Thiosulfaten und Sulfiten, so wird im Kalkschwefel-Bleiarsenatgemisch die erhöhte Wrkg. durch das Ansteigen des Thiosulfatgehalts sich erklären lassen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 847—50. Oktober. [14/7.] Agric. Experim. Station Iowa State Coll. Ames.)

BLOCH.

**P. Mazé, M. Ruot und M. Lemoigne**, *Kalkchlorose der grünen Pflanzen. Rolle der Ausscheidungen der Wurzeln bei der Absorption des Eisens der Kalkböden*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 435; C. 1912. II. 1490.) Die l. c. mitgeteilten Schlußfolgerungen werden durch Kulturverss. mit Caractacuserbsen und Narbonne-wicken in Nährlsgg. von verschiedener Zus., denen 2% CaCO<sub>3</sub> zugesetzt wurden, bestätigt. (C. r. d. l'Acad. des Sciences 157. 495—98. [22/9.\*].) DÜSTERBEHN.

**Joseph G. Smith**, *Schwämme als Düngemittel*. Die Analyse einer lufttrocknen Probe ergab an Pflanzennährstoffen einen Gehalt von 4% N, 0,75—1% K<sub>2</sub>O, 0,75—1% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 5% CaO + MgO (in der Hauptsache CaO) und 40% organische Substanz. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 850. Oktober [13/8.] Washington D. C. Departement of Agriculture, Bureau of Soils.) GRIMME.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**W. F. Hillebrand und H. E. Merwin**, *Über zwei Varietäten von Kalkvolborthit (?) von Ost-Utah*. (Ztschr. f. Krystallogr. 53. 4—9. — C. 1913. I. 1836.) ERTZOLD.

**St. J. Thugutt**, *Über die Einwirkung der organischen Farbstoffe und des Silbernitrats auf die Silicate*. 21 Mineralien der Zeolithgruppe lassen sich bei Behandlung mit Methylenblau und Silbernitrat auch bei mkr. Dimensionen bestimmen. Dieselben zerfallen in 6 Gruppen: 1. Zeolithe, welche im natürlichen Zustande weder mit  $\text{AgNO}_3$ , noch mit Methylenblau reagieren, nach erfolgter Entwässerung aber sich mit Methylenblau färben: (Lawsonit), Analcim, Apophyllit, Edingtonit, Heulandit, Epistilbit, Skolecit. — 2. Zeolithe, welche erst nach Entwässerung mit  $\text{AgNO}_3$  und Methylenblau reagieren: Natrolith. — 3. Zeolithe, welche im natürlichen Zustande mit  $\text{AgNO}_3$ , mit Methylenblau aber erst nach Vertreibung des W. reagieren: Faujasit, Desmin, Gmelinit. — 4. Mit  $\text{AgNO}_3$  nur im natürlichen Zustande, mit Methylenblau im natürlichen und wasserfreien Zustande ist Laumontit reaktionsfähig. — 5. Zeolithe, welche mit  $\text{AgNO}_3$  in beiden Zuständen, mit Methylenblau erst nach Entfernung des W. reagieren: Chabasit, Phillipsit, Phakolith, Herschelit, Harmotom. — 6. Zeolithe, welche mit beiden Substanzen sowohl im natürlichen Zustande, als auch entwässert reagieren: Gismondin, Thomsonit, Zeagonit, Levyn. Durch die Intensität der Färbung und durch die Art des Reaktionsverlaufes lassen sich auch die einzelnen Glieder dieser Gruppen voneinander unterscheiden. (Chemik. Pol. 10. 309—27; Ztschr. f. Krystallogr. 53. 80. 30/9. Ref. KREUTZ.) ETZOLD.

**M. v. Pályf**, *Der Wehrlitstock von Szarvaskő*. Der Kern der Eruption besteht aus Wehrlit (1), der Rand aus feinkörnigem, grauem *Olivingabbro* (2). Auffallend ist der große  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{FeO}$ -Gehalt des Wehrlits und der kleine  $\text{MgO}$ -Gehalt des Gabbros, der einen Übergang zum Wehrlit erkennen läßt. Der große Eisengehalt des Wehrlits gab oft Anlaß zu ergebnislosen Gewinnungsversuchen. Vf. schätzt die gesamte Menge des viel Titan enthaltenden Eisenerzes auf 5182350 Tonnen.

	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{MnO}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	Summe
1.	32,58	6,07	1,51	7,88	29,85	0,29	14,46	5,60	0,45	Sp.	1,08	99,77
2.	39,78	1,51	12,68	8,16	23,18	—	1,65	9,17	2,01	0,18	1,18	99,50.

(Földtani Közlöny 40. 518—25; Ztschr. f. Krystallogr. 53. 66—67. 30/9. Ref. ZIMÁNYI.) ETZOLD.

**B. Ježek**, *Der heutige Stand der Moldavitfrage*. Vf. erklärt die Oberflächen- skulptur der Moldavite und in Böhmen gefundener moldavitartiger Glaskugeln für Folgen von chemischer Korrosion. Die steilen Wände der Grübchen und scharfen Kanten der Grate und Kämmen sind mit meteorischer Korrosion gar nicht vereinbar. Die Auffassung erfolgter chemischer Korrosion wurde durch Verss. gestützt. Die braungefärbten Obsidiane aus Guamani in Ecuador erhielten durch Ätzen mit verd. HF vollkommen typische Moldavitskulptur und den eigenartigen lackartigen Glanz. Es entstehen Ätzgrübchen, sowie krumme Rinnen, die mit der Unhomogenität des Glases in Verbindung stehen. Ebenso wie die Obsidiane verhalten sich aus böhmischen u. mährischen Moldaviten ausgeschliffene Kugeln. Hierdurch verliert die Theorie über den kosmischen Ursprung der Moldavite ihre starke Stütze, sie kann aber noch nicht für widerlegt gelten, da die Herkunft jener Gebilde noch immer nicht aufgeklärt ist. (40. Jahresbericht des naturf. Vereins „Klub přírodovědecký v Praze“ 1910. 23—33; Ztschr. f. Krystallogr. 53. 81—82. 30/9. Ref. ROSICKÝ.) ETZOLD.

**B. Ježek** und **J. Woldřich**, *Ein Beitrag zur Lösung der Tektitfrage*. Die Brechungsexponenten typischer *Moldavite*, moldavitähnlicher natürlicher Gläser, sowie künstlicher, zusammen mit den Moldaviten gefundener, bezw. letzteren äh-

licher Gläser wurden gemessen. Die böhmischen und mährischen Moldavite wiesen recht stabile Werte auf ( $n < 1,50$  Na), die denen der natürlichen Gläser recht nahe kommen, die künstlichen Gläser aber hatten einen bedeutend höheren Brechungs-exponenten ( $n = 1,51-1,57$  Na). Ähnlich verhielt sich die D. Dieselbe war bei den böhmischen und mährischen Moldaviten niemals höher als 2,4 (bei den natürlichen Gläsern wurde sie höchstens zu 2,41 gemessen), dagegen bei den künstlichen Gläsern stets über 2,4 (2,46—2,7). Daraus schließt Vf., daß Gläser mit  $n > 1,5$  und  $D. > 2,4$  stets künstlichen Ursprungs sind, mögen sie an der Oberfläche Moldavitstruktur haben oder nicht. Die Frage nach der Genesis der Moldavite und Tektite bleibt bis jetzt unentschieden. — Ausführliche Tabellen über Brechungs-exponenten und D.D. von Moldaviten, Billitoniten, Australiten, natürlichen und künstlichen Gläsern sind beigegeben. (Rozpravy české Akademie 19. II. Kl. Nr. 30. 12 SS.; Ztschr. f. Krystallogr. 53. 82—84. 30/9. Ref. ROSICKÝ.) ETZOLD.

E. H. Büchner, *Der Radiumgehalt einiger Schlammarten*. In der Nähe von Rockanje befindet sich eine Schlammquelle, deren Schlamm für Heilzwecke benutzt wird. Er ist von blaugrauer Farbe, während einige Meter entfernt ein brauner Schlamm geschöpft wird. Vf. untersuchte die beiden Schlammarten, sowie zwei Fangarten auf ihren Ra-Gehalt. Die Bestst. wurden folgendermaßen ausgeführt: Die getrocknete und vorgeglühte Substanz wurde mit verd. HCl behandelt, der unl. Teil mit  $K_2CO_3$  und  $Na_2CO_3$  aufgeschlossen und mit der HCl-Lsg. vereinigt. Die entwickelte Emanation wurde durch Kochen ausgetrieben und im Elektroskop aufgefangen.

	Blauer Schlamm		Brauner Schlamm	Fango di Battaglia	Fango di Monto Grotto
	1. Probe	2. Probe <sup>1)</sup>			
gewogen nach Trocknen bei 130°	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g
gewogen nach Glühen . . . . .	7,5 „	7,8 „	7,6 „	9,3 „	9,3 „
Ra in saurer Lsg. in $10^{-10}$ g	46,35 } 46,2	9,54 } 9,6	3,95 } 3,89	6,78 } 6,53	5,43 } 5,25
	46,02 }	9,70 }	3,81 }	6,26 }	5,07 }
				6,54 }	
Ra in alkal. Lsg. in $10^{-10}$ g	0	0	0,09	0,11	0
Gesamt-Ra . . . . .	46,2	9,6	3,97	6,64	5,25
Ra in 1 g des trock. Schlammes	4,62	0,96	0,40	0,66	0,53

<sup>1)</sup> Die beiden Proben des blauen Schlammes sind an zwei verschiedenen Stellen entnommen.

Das Ra ist im Schlamm als  $RaSO_4$  anwesend, was daraus hervorgeht, daß, wenn man den Schlamm mit HCl ansäuert u. die  $CO_2$  in ein Elektroskop leitet, die Entladungsgeschwindigkeit nicht verändert wird. Die qualitative Analyse des Schlammes ergab: Fe, Al, Ca, Mg, K, Na, HCl,  $H_2SO_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $SiO_2$  und  $TiO_2$ . U, Ba u. Li sind nicht anwesend. (Chemisch Weekblad 10. 748—51. 30/S. Anorg.-chem. Lab. d. Univ. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

K. Vrba, *Ein neuer Fund von Meteoreisen*. 1909 wurde in Westböhmen ein neues 2629 g schweres Meteoreisen gefunden, das bereits stark in Limonit umgewandelt war. Die noch erkennbare Oberflächenstruktur, die sehr gut ausgebildeten WIDMANNSTÄTTENSCHEN Figuren mit ungewöhnlich langen REICHENBACHSCHEN Lamellen, sowie Kamazit, Plessit, Schreibersit (Rhabdit und Troilit) werden beschrieben. (Věstník české Akademie 29. 265; Ztschr. f. Krystallogr. 53. 89. 30/9. Ref. ROSICKÝ.) ETZOLD.

## Analytische Chemie.

E. S. Merriam und J. A. Birchby, *Methoden zur Prüfung von Naturgas zur Herstellung von Gasolin*. Die Abdämpfe der Rohpetroleumdestillation werden in hohem Maße zur Herst. von Gasolin benutzt. Zu ihrer Wertbest. geben die Vff. folgende Methoden: 1. Absorption durch Kerosen. 100 ccm Gas werden in einer Hempelpipette 3 Min. mit 1 ccm Kerosen geschüttelt. Ablesen der Volumverminderung des Gases (*A*). Nochmaliges Durchschütteln einer zweiten Portion von 100 ccm (*B*). *A* ist stets größer wie *B*, und ist letzteres proportional den höheren KW-stoffen. Eingehende Verss. ergaben, daß *B* ungefähr die Ausbeute in Gallonen Gasolin aus 1000 Kubikfuß Gas angibt. Versuchstemp. 20°. — 2. Absorption durch Olivenöl. Olivenöl wird mit Leuchtgas gesättigt und in ein kleines U-Rohr eingefüllt, dessen Schenkel oben kugelig erweitert sind. Wägen des gefüllten App., verbinden mit einer Gaspipette und einer Hempelbürette und durchdrücken von 100 ccm öfters durch das Öl. Versuchstemp. 20°. Best. der Volumverminderung des Gases und der Gewichtszunahme des App. Aus diesen zwei Werten und dem Barometerstande läßt sich das Mol.-Gewicht des absorbierten Gases berechnen, wie nachstehendes Beispiel zeigt: 15,8 ccm Gas im Gewichte von 42,9 mg sind vom Olivenöl absorbiert. Temp. 20°, Barometerstand (korr.) 740 mm. Umgerechnet auf 0° und 760 mm Ba ergibt 14,32 ccm. Das Gewicht von 22,4 ccm Gas in mg von 0° und 760 mm Ba ist gleich seinem Mol.-Gew. *M*. Es folgt die Gleichung  $14,32:42,9 = 22,4:M = 67$ . Mol.-Gew. von Butan = 58, von Pentan = 72. Das Gas enthielt als 18,8% kondensierbare K-W-stoffe, die zum größten Teile aus Pentan bestehen. — Genannte zwei Bestst. im Verein mit der Best. des D. des Gases und des Luftgehaltes genügen in der Regel zur Wertbest. Die Dichte des

Gases  $D^1$  berechnet sich bei Ggw. von Luft nach der Formel  $D^1 = \frac{100 D - \% \text{ Luft}}{100 - \% \text{ Luft}}$ .

— Die Vff. beschreiben noch an der Hand einer Abbildung einen praktischen App. zur direkten Best. der Ausbeute an Gasolin durch Komprimieren. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. [Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 824—28. Oktober. 1877.] Marietta O. Marietta College. GRIMME.

M. Bornand, *Vergleichende Untersuchung einiger Reaktionen zum Nachweise von Nitriten in Trinkwasser*. Es wurden folgende Verf. geprüft: 1. von VAN ILOSVÄ-LUNGE (Analyse qualitative TREADWELL-GOSCINY, Paris 1910, S. 319). Man löst einerseits 0,5 g Sulfanilsäure in 150 ccm verd. Essigsäure, andererseits kocht man 0,2 g festes Naphthylamin in 20 ccm des W., trennt die farblose Lsg. von blauvioletten Rückständen, behandelt mit 150 ccm verd. Essigsäure und mischt beide Lagg. Zur Prüfung werden 50 ccm des W. mit 2 ccm Reagens vermischt. Nach 5—10 Minuten ist auch die geringste Menge  $N_2O_3$  an der roten Färbung der Fl. erkennbar. — 2. Verf. mit Neutralrat nach ROCHAIX (Semaine médicale 1909, Nr. 6. S. 72). 20 ccm einer 0,2%<sub>100</sub> ig. Lsg. Neutralrat werden mit 10 ccm des W. und dann mit 1—3 ccm 20% ig.  $H_2SO_4$  vermischt. Nitrite (noch 0,00005 g  $N_2O_3$  in 1 l) veranlassen eine Verfärbung nach Violett bis Blau. — 3. Verf. nach BARBET und JANDRIER (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 384). Danach löst man in 2 ccm des W. 0,1 g Resorcin und fügt 1 ccm konz. S. zu; Nitrite (noch 0,1 mg in 1 l) verursachen an der Berührungsgrenze Rosafärbung. — 4. Verf. nach DENIGÈS, Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 544; C. 1911. II. 234. — 5. CHWILEWSKY, Arch. f. Hyg. 76. 401; C. 1913. I. 1218. Nach den Ergebnissen der Unters. sind die geprüften Verf., mit Ausnahme des von DENIGÈS, das sich wegen der Veränderlichkeit des Reagenses

für den praktischen Gebrauch im Laboratorium nicht eignet, zum Nachweise des  $N_2O_3$  im Trinkwasser gut geeignet. Das zuerst genannte Verf. ist den anderen überlegen wegen seiner praktischen Verwendbarkeit nicht nur im Laboratorium, sondern auch an Ort und Stelle. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 285—89. Oktober. Lausanne. Kantonales Lab.)

RÜHLE.

**W. F. Hillebrand**, *Über eine neue bei der Trennung von Mineralien mittels schwerer Lösungen zu beobachtende Gefahr.* (Ztschr. f. Krystallogr. 53. 1—3. — C. 1913. I. 1838.)

ETZOLD.

**D. J. de Jong**, *Bemerkung über die Diphenylaminreaktion auf  $HNO_3$ .* Bei der Ausführung der Diphenylaminreaktion nach TILLMANS und SUTTHOFF (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 433; C. 1911. II. 788) ist zu beachten, daß die Menge des Diphenylamins von großem Einfluß auf die Empfindlichkeit der Rk. ist. Viel Diphenylamin (über 160 mg in 500 ccm) verzögert die B. des blauen Oxydationsproduktes infolge der dabei auftretenden reduzierenden Wrkg. des Diphenylamins. Das Reagens wird am besten hergestellt aus 20—160 mg Diphenylamin, durch Übergießen mit 190 ccm  $H_2SO_4$  (1 + 3) und Auffüllen auf 500 ccm mit konz.  $H_2SO_4$ . Zur Ausführung der Rk. werden 100 ccm der zu untersuchenden Fl. mit 2 ccm konz. NaCl-Lsg. versetzt u. davon 1 ccm mit 4 ccm Reagens vermengt. (Pharmaceutisch Weekblad 50. 992—93. 18/9. [20/6.] R.L.P. Groningen.)

SCHÖNFELD.

**Frederick H. Franklin**, *Eine Schmelzmethode zur Bestimmung von Schwefel in Eisen u. Stahl.* Nötige Lsgg. u. Materialien: Kupferkaliumbariumchloridlsg.; man l. 600 g Kupferkaliumchlorid in h. W., fügt 30 ccm HCl, 30 ccm  $BaCl_2$ -Lsg. zu, verd. auf 1600 ccm u. filtriert nach 24-stündigem Stehen durch Asbest; Natriumperoxyd (S-frei); wasserfreies Natriumcarbonat (S-frei), 20%ige Bariumchloridlsg., HCl (D. 1,19), verd. HCl (100 ccm HCl und 900 ccm W.), sowie Asbestbrei.

Man l. 3 g der Probe unter fortwährendem Rühren in etwa 120 ccm Kupferkaliumchloridlsg., welche  $BaCl_2$  enthält, läßt 30 Min. stehen, dekantiert durch eine Asbestschicht im Goochtiegel (mit entfernbarem Boden) unter Saugen, spült den Nd. mit einem Strahl von möglichst wenig HCl in den Tiegel, bedeckt den Nd. mit Asbestbrei, wäscht mit 15—20 ccm warmem W., spritzt die Seiten des Tiegels mit ein paar Tropfen A. herunter, entfernt Asbestschicht und Nd. von dem Boden des Tiegels, trennt den Asbest so vollständig als möglich ab, trocknet den schwarzen Rückstand bei etwas unter  $100^\circ$  15 Min. lang, verreibt damit 3 g wasserfreies Natriumcarbonat im Mörser, bringt in einen Nickeltiegel, schüttet 3 g  $Na_2O$ , auf, erhitzt mit kleiner Flamme bis zur vollständigen Oxydation und homogenen Schmelze (2—3 Min., nicht länger, da sonst Nickel gel. wird), bringt den Tiegel in ein Becherglas mit 50 ccm h. W., erhitzt, bis die geschmolzene Masse abgelöst ist, fügt 15 ccm HCl zu, erhitzt bis die Lsg. klar wird, scheidet in der Platinschale bei  $130$ — $135^\circ$  die Kieselsäure ab, l. den Rückstand in 50 ccm W. + 1 ccm HCl, filtriert, wäscht, bis etwa 90 ccm Filtrat erhalten wurde, erhitzt nahe bis zum Kp., fügt tropfenweise 7 ccm h. 20%ige  $BaCl_2$ -Lsg. zu, läßt 15 Stdn. stehen u. verfährt wie üblich bei der  $BaSO_4$ -Fällung.

Bei Stählen und bei niedrig silicierterem Eisen kann das Eindampfen zur Abscheidung der Kieselsäure ausgelassen werden, wenn die Menge des mit dem Rückstand verschmolzenen Asbests nicht zu groß ist. Ein etwa auftretender geringer Nd. von  $MnO_2$  kann durch Zusatz eines kleinen Weinsäurekrystalles zur Lsg. gebracht werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 839—42. Oktober. [6/6.] Whittier Ave., Providence R. J.)

BLOCH.



**C. F. Sidener und P. M. Skartvedt**, *Methode zur Bestimmung von Phosphor in Vanadiumstahl und Ferrovandium*. Auflösen der Probe in verd.  $\text{HNO}_3$ , bleibt ein ungel. Rückstand, so bringt man ihn durch Zusatz von wenig  $\text{HCl}$  in Lsg. Lsg. abdampfen und bis zur Zers. des  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  glühen. Rückstand in konz.  $\text{HCl}$  lösen und 0,02 g  $\text{Al}$  als  $\text{AlCl}_3$  zugeben. Lsg. ungefähr mit  $\text{NH}_3$  neutralisieren, Eisenverb. reduzieren durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniumbisulfatlsg. Unter Umrühren tropfenweise zugeben von 1–2 ccm Phenylhydrazin. Entsteht hierbei kein Nd., so gibt man 5 Tropfen  $\text{NH}_3$  hinzu und beendigt die Fällung durch weiteren Zusatz von Phenylhydrazin. 2 Min. lang kochen u. nach dem Absetzen filtrieren. Der Nd. besteht aus Aluminiumphosphat, Aluminiumhydroxyd u. mehr oder weniger Vanadium. Auswaschen mit h. W., bis das Waschwasser mit  $\text{HgCl}_2$  nicht mehr reagiert, und vom Filter in verd.  $\text{HNO}_3$  lösen. Die salpetersaure Lsg. enthält Phosphor und Vanadium. Letzteres wird durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxydiert, dann wird mit Soda im schwachen Überschuß versetzt und 5 Min. lang gekocht. Phosphor fällt als Aluminiumphosphat aus auf Zusatz von verd.  $\text{HNO}_3$ , bis die Lsg. Curcumafärbung nicht mehr braun färbt. Nd. abfiltrieren und mit 1%ig.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lsg. auswaschen. Vom Filter mit verd.  $\text{HNO}_3$  lösen, durch Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf Vanadium prüfen. Ist die Lsg. noch rot gefärbt, muß abermals mit Soda und  $\text{HNO}_3$  gefällt werden. In der schließlich gelben Lsg. wird der Phosphor mit Ammoniummolybdatlsg. gefällt u. nach der  $\text{KMnO}_4$ -Methode bestimmt. Die Brauchbarkeit der Methode wird an zahlreichen Beispielen bewiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 338–39. Oktober. [21/7.] Minneapolis. Minnesota-Univ.) GRIMME.

**Chas. R. McCabe**, *Bemerkung zur colorimetrischen Methode der Bestimmung von Titan in Eisen und Stahl*. Bei der früher (S. 1518) mitgeteilten Methode ist es von größter Wichtigkeit, daß der Fe-Gehalt der sauren Lsg. stets ziemlich konstant ist. Man erreicht dies am besten wie folgt: Abkühlen der  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. und Einfüllen in einen Scheidetrichter unter Nachwaschen des Kolbens mit verd.  $\text{HCl}$  (2 Teile konz.  $\text{HCl} + 1$  Teil W.) bis zu einem Gesamtvolumen von 25 ccm. Zugeben von 50 ccm alkoholfreiem Ä., kräftig schütteln und 5 Min. stehen lassen. Säurelsg. abziehen und gel. Ä. verjagen durch Erwärmen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 872. Oktober. [19/9.] Lima, Ohio.) GRIMME.

**L. V. Redman, A. J. Weith und F. P. Brock**, *Volumetrische Schnellmethode zur Bestimmung von o-, m- und p-Kresol, Thymol und Phenol*. Die Vff. geben zunächst eine eingehende Literaturübersicht über gravimetrische und volumetrische Bestimmungsmethoden. Zu ihren grundlegenden Verss. benutzten sie  $\frac{1}{10}$ -u. Lsgg. der Phenole. Zur Best. sind folgende Normallsgg. nötig:  $\frac{1}{30}$ -n. Jodlsg. (4,2 g Jod, frisch resublimiert, 15 g  $\text{KJ}$  zu 1 l),  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. (125 g zu 5 l), n-Natriumbicarbonatlsg., 2-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 1. *Best. von o-, m- und p-Kresol allein*. 50 ccm n-Bicarbonatlsg. gibt man in eine Glasstopfenflasche von  $\frac{1}{2}$  l Fassungsvermögen, versetzt mit 100 ccm W. und 15–20 ccm der Kresollsg. u. 40–70 ccm  $\frac{1}{30}$ -n. Jodlsg. 1 Min. auf der Maschine schütteln. Mit 50 ccm 2-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ansäuern u. Jodüberschuß zurücktitrieren. Trijod-m-kresol und Dijod-p-kresol fallen in alkal. Lsg. als weiße Ndd., Dijod-o-kresol als roter Nd. aus. Trijodphenol fällt erst in saurer Lsg. aus. — 2. *Best. von Phenol, o-, m- und p-Kresol nebeneinander*. Die Jodierung wird wie bei 1. ausgeführt. Die Berechnung der einzelnen Komponenten erfolgt wie nachstehend: Bekannt ist das Gewicht der angewandten Menge Phenolmischung u. die Gesamtjodabsorption. Hieraus lassen sich berechnen: 1. Die Menge m-Kresol, 2. die Menge Phenol, 3. die Summe von o- u. p-Kresol.  $x = \text{Phenol} + \text{m-Kresol}$ .  $y = \text{o-} + \text{p-Kresol}$ .  $m = \text{Gesamtphenolmenge}$ .  $e = \text{Mol.-Gew. von Phenol und m-Kresol}$ .  $a = \text{Gewicht des anwesenden Phenols}$ .  $b = \text{Gewicht des anwesenden}$

m-Kresols.  $n$  = Anzahl der gebundenen Mol. Jod. Hieraus ergeben sich folgende Gleichungen:

$$1. x + y = m \qquad 2. \frac{3x}{e} + \frac{2y}{108,064} = \frac{n}{2} \qquad 3. a + b = x$$

$$4. \frac{a}{94,048} + \frac{b}{108,064} = \frac{x}{e} \qquad 5. \frac{108,064 - e}{e - 94,048} = \frac{108,064 a}{94,048 b}$$

In diesen Formeln ist  $n$  und  $m$  bekannt. Die Gleichungen haben jedoch nur Gültigkeit für wss. Lsgg., die keine anderen Jod absorbierenden Verbb. enthalten als die 4 gesuchten Phenole. — 3. *Best. von Thymol*. In gleicher Weise wie oben genannte Phenole läßt sich auch Thymol (3-Methyl-6-isopropylphenol) mit Jod in alkal. Lsg. volumetrisch bestimmen. — 4. *Allgemeine Vorschriften zur Best. von Phenolen*. a) Erforderliche Lsgg.:  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. (24,8 g im l),  $\frac{1}{30}$ -n. Jodlsg. (12,7 g im l), n-Natriumbicarbonatlsg., 2-n.  $H_2SO_4$ , 0,5%ig. Stärkelsg. — b) Jodierung. In eine 500 ccm-Glasstopfenflasche gibt man 50 ccm W. + 50 ccm Natriumbicarbonatlsg. und 15 ccm des auf ca.  $\frac{1}{10}$ -n. gel. Phenols. Einlaufenlassen von überschüssiger Jodlsg., bis eine dunkelbraune Lsg. resultiert. Es sollen ca. 20% Jod im Überschuß sein. 1 Min. auf der Schüttelmaschine schütteln. — c) Titration. Ansäuern mit 50 ccm 2-n.  $H_2SO_4$ . Gut umschütteln und mit Thiosulfatlsg. zurücktitrieren unter Zugabe von 5 ccm einer 20%ig. KJ-Lsg. Versuchstemp. 20—25°. — Der Bestimmungsfehler nach obiger Methode beträgt höchstens 0,2—0,62%. (Journ. of Ind. and Engin Chem. 5. S31—36. Oktober. [14/7.] Lawrence. Abt. f. industrielle Unters. der Kansas-Univ.) GRIMME.

W. Halle, E. Loewenstein und E. Pribram, *Bemerkungen über Farbreaktionen des Triketohydrindenhydrats (Ninhydrin)*. Eine Reihe von Substanzen, die freie Alkohol- oder Carbonylgruppen enthalten (Glycerin, Äthylenglykol, Erythrit, Glycerinaldehyd, Aceton, sowie alle Zuckerarten mit freier Carbonylgruppe), geben beim Kochen mit *Triketohydrindenhydrat (Ninhydrin)* blaue bis rote Färbungen. Die Rk., die in neutraler Lsg. nur bei höherer Konzentration der geprüften Substanzen positiv verläuft, wird durch freie Hydroxylionen so verstärkt, daß z. B. Traubenzucker schon in einer Verdünnung von 1:100000 bei Zusatz von NaOH zur erhitzten Mischung mit dem Reagens tiefblaue Färbung gibt. Wählt man statt NaOH  $NH_3$  oder  $Na_2CO_3$ , so ist die entstehende Färbung Rot oder Rotviolett. Die Rk. beruht auf der Reduktion des Triketohydrindenhydrats zu *Hydrindantin*, das seinerseits mit Alkalien die beschriebenen Färbungen gibt. Die Qualität der erhaltenen Farbe hängt von der Konzentration der Hydroxylionen ab und ist ein äußerst empfindlicher Indicator für diese Ionen.

Der blaue Farbstoff, der beim Kochen von Amidosäuren mit Ninhydrin entsteht, ist von dem durch einfache Reduktion entstehenden in mehrfacher Hinsicht verschieden. Die Rk. tritt auch in der Kälte ein und auch bei Ausschluß von Sauerstoff. Zusatz von NaOH nach dem Kochen verstärkt sie nicht u. Zusatz vorher hebt sie auf. Auch Hydrindantin gibt in der Kälte mit Amidosäuren Blaufärbung; es ist also denkbar, daß auch die Rk. mit Ninhydrin mit einer Reduktion zu Hydrindantin beginnt. Der mit Amidosäuren gebildete Farbstoff ist, ebenso wie der durch Reduktion entstehende, kolloidaler Natur. Eine besondere Eigentümlichkeit ist seine Empfindlichkeit gegenüber Elektrolyten. Dabei kommt fast ausschließlich die Wrkg. der Kationen zur Geltung, und zwar in der Weise, daß jedem Kation eine besondere, durch Art der Färbung und Flockung charakterisierte Wrkg. eigen ist. (Biochem. Ztschr. 55. 357—69. 25/9. [25/7.] Wien. K. K. Serotherapieut. Inst.)

RIESSER.

**E. P. Harding und Guy Parkin**, *Eine schnelle und genaue gravimetrische Methode zur Fettbestimmung in Eismilch, Cerealien und Schokolade*. Vorliegende Arbeit ist die Anwendung der von den Vf. für kondensierte und Trockenmilch ausgearbeiteten Methode (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 131; C. 1913. I. 1365) auf Eismilch, Cerealien u. Schokolade. Während bei Eismilch die Lsg. der Eiweißstoffe glatt mit 25%ig. Essigsäure erfolgt, ist diese bei Cerealien u. Schokolade durch HCl (D. 1,12) zu ersetzen. Die Methode liefert sehr genaue Werte, dauert höchstens 2 Stunden und gibt ein sehr reines Fett. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 843—45. Oktober. [14/7.] Minneapolis. Minnesota-Universität.) GRIMME.

**S. L. Crawford**, *Vorgeschlagene Methode zum Nachweis von Verfälschungen von Obstweinessig mit Destillationsessig*. Die Methode des Vf. beruht auf der Beobachtung, daß Obstweinessig eine mit Wasserdampf flüchtige, FEHLINGSche Lsg. reduzierende Verb. enthält, während Destillationsessig keine flüchtigen reduzierenden Substanzen enthält. 50 ccm Essig, verd. auf 250 ccm, werden destilliert und 200—250 ccm Destillat aufgefangen. Neutralisieren und auf 250 ccm auffüllen. In 50 ccm bestimmt man die reduzierenden Verb. nach der offiziellen Methode. Obstweinessig ergab je nach Herst. u. Alter 0,1384—0,2232%o reduz. Verb. berechnet als Glucose, während Destillationsessig nur Spuren bis 0,0065%o enthielt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 845—47. Oktober [28/7.] Rochester. New York. National Food Manufacturers Lab.) GRIMME.

**E. K. Marshall jr.**, *Eine neue Methode der Harnstoffbestimmung im Blut*. Es wird die vom Vf. angegebene Methode der Harnstoffbestimmung (Journ. of Biol. Chem. 14. 28; C. 1913. I. 2069) auch auf die Best. des Harnstoffs im Blut angewandt, in dem einmal in 10 ccm defibriniertem Serum der Harnstoff mit Sojabohnenextrakt in Ammoniumcarbonat übergeführt wird, und nach Ansäuern mit Mineralsäuren das  $\text{NH}_3$  nach FOLINS Methode (Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 161; C. 1903. I. 257) durch einen Luftstrom in vorgelegte  $\frac{1}{25}$ -norm. HCl hinübergetrieben wird. In einem Kontrollversuch wird der  $\text{NH}_3$ -Gehalt des Blutes bestimmt, und aus der Differenz ergibt sich der Harnstoff-N. Die Methode ist ohne vorherige Entfernung der Proteine anwendbar. Sie ist auch für andere Körperflüssigkeiten geeignet, während man aus den Geweben den Harnstoff erst mit A. extrahieren und nach dem Verdampfen des letzteren den Rückstand in W. lösen muß. Stark saure oder Mercurichlorid enthaltende Fll. lassen sich nicht verwenden. (Journ. of Biol. Chem. 15. 487—94. September [4/7.] Lab. of Physiol. Chemistry. JOHNS HOPKINS Univ.)

FRANCK.

**E. K. Marshall jr.**, *Die Bestimmung von Harnstoff im Harn*. (Siehe vorst. Ref.) Die vom Vf. angegebene Methode ist auch gut auf kleine Mengen Harn anwendbar. (Journ. of Biol. Chem. 15. 495—96. September. [14/7.] Lab. of Physiol. Chemistry. JOHNS HOPKINS Univ.)

FRANCK.

**H. A. B. Dunning**, *Nachweis und quantitative Bestimmung von Spuren Formaldehyd neben Hexamethylentetramin und von Methylalkohol neben Äthylalkohol*. Zum Nachweis kleiner Mengen Formaldehyd vor allem im Harn empfiehlt Vf. folgende Methoden: 1. Modifizierte Prüfung nach Rimini: 2 ccm Harn werden in einem Reagensglase erwärmt, mit 2 Tropfen einer 0,5%ig. Lsg. von salzsaurem Phenylhydrazin, dann mit 2 Tropfen einer 0,5%ig. Lsg. von Nitroprussidnatrium versetzt; die Mischung wird stark alkalisiert mit gesättigter Natronlauge. Formaldehyd in Mengen von 1:20000 bis 1:50000 ruft eine tiefblaue Färbung hervor, die über grün und gelb in rot übergeht. Bei stärkeren Verdünnungen ist die Färbung sofort grün. — 2. Phloroglucinprobe: 2 ccm der Probe werden

in einem Reagensglase schwach erwärmt, zunächst mit 1 Tropfen 1%ig. alkoh. Phloroglucinlg., dann mit überschüssiger, lauwarmer konz. Natronlauge versetzt. Formaldehyd gibt eine Rotfärbung. Die Färbung ist noch bei einem Gehalte von 1:100000 Formaldehyd bemerkbar, bei größeren Verdünnungen wird sie durch die Färbung des Harns verdeckt. — 3. Quantitative Bestimmung: 5 ccm Harn werden mit 0,1 ccm 15%ig. NaOH gut gemischt, mit 0,1 ccm Phenylhydrazin (freie Base), sodann mit 0,7 g NaOH in Stücken versetzt und 10 Min. geschüttelt. Die erhaltene Färbung wird mit gleich behandelten Testlsgg. von Formaldehyd colorimetrisch verglichen. — 4. Qualitativer Nachweis von Methylalkohol in Spirituosen. Die Probe wird in einem Reagensglase zum Sieden erhitzt, in den Dampf hält man eine rotglühende Cu-Spirale. Methylalkohol zeigt sich durch den charakteristischen Formaldehydgeruch an. Bei hohem Gehalt an Methylalkohol wird die Mischung von Methylalkohol + A. mit Kaliumcitrat ausgesalzen und fraktioniert destilliert. Zum Nachweis von Spuren Methylalkohol empfiehlt Vf. die Methode von C. SIMMONDS (The Analyst 37. 16; C. 1912. I. 754). (Amer. Journ. Pharm. 85. 453—59. Oktober [August\*] Baltimore. Md. Lab. von HYSON, WESTCOTT & Co.) GRIMME.

George L. Schaefer, Lösungsmittel für Alkaloide und Alkaloidsalze. Vf. hat die Löslichkeit der wichtigsten, therapeutisch verwandten Alkaloide u. ihrer Salze in den verschiedensten Lösungsmitteln näher studiert und dabei gefunden, daß Methylalkohol das Lösungsvermögen anderer organischer Solvenzien beträchtlich erhöht. Für die *Best. von Morphin in seinen Zubereitungen* gibt er nachstehende Vorschrift. Eine gewogene Menge des Materials (ca. 0,3 g Morphin entsprechend) wird mit gewaschenem Sand und überschüssigem Na-Bicarbonat unter Zusatz von

	Äthylalkohol	Methylalkohol	Chlf.	Bzl.	1 Tl. Äthylalkohol + 4 Tle. Chlf.	1 Tl. Äthylalkohol + 4 Tle. Bzl.	1 Tl. Methylalkohol + 4 Tle. Chlf.	1 Tl. Methylalkohol + 4 Tle. Bzl.
Morphin, rein. Alkaloid	1:258	1:15	1:2500	unl.	1:150	1:500	1:22	1:40
Morphin-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:560	1:50	unl.	unl.	1:6190	1:7500	1:455	1:2500
Morphin-HCl	1:165	1:25	unl.	unl.	1:555	1:1120	1:50	1:395
Kodein, reines Alkaloid	1:2	1:2	1:0,5	1:10	1:1	1:1,5	1:1	1:1
Kodein-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:1260	1:225	1:9000	unl.	1:1090	1:2100	1:60	1:333
Diacetylmorphin, Alkaloid	1:33	1:25	1:1,5	1:8	1:1,5	1:4	1:1,5	1:4
Diacetylmorphin-HCl	1:11	1:9	1:3	unl.	1:22	1:140	1:5	1:15
Äthylmorphin-HCl	1:25	1:1,5	1:190	unl.	1:20	1:88	1:5	1:12
Kaffein	1:95	1:110	1:5,5	1:98	1:6	1:35	1:4	1:20
Chinin, Alkaloid	1:075	1:1,5	1:2	1:180	1:2	1:2	1:3	1:4
Cinchonidin, Alkaloid	1:25	1:17	1:3,5	1:900	1:3,5	1:22	1:3,5	1:9
Cinchonin, Alkaloid	1:205	1:160	1:110	1:2000	1:18	1:75	1:16	1:40
Chinidin, Alkaloid	1:45	1:150	1:4	1:84	1:3	1:8	1:4	1:15
Chinin-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:250	1:32	1:370	unl.	1:8	1:190	1:5	1:21
Cinchonidin-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:150	1:3,5	1:650	unl.	1:5	1:65	1:5	1:11
Cinchonin-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:13	1:1,5	1:100	unl.	1:2,5	1:14	1:3,5	1:3,5
Chinidin-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:20	1:2,5	1:12	unl.	1:3	1:12	1:3	1:5
Strychnin, Alkaloid	1:182	1:250	1:6,5	1:150	1:4	1:20	1:4	1:15
Strychnin-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:125	1:12	1:233	unl.	1:8	1:140	1:4	1:8
Strychnin-HNO <sub>3</sub>	1:270	1:290	1:80	unl.	1:20	1:150	1:25	1:100
Brucin, Alkaloid	1:1,5	1:1	1:5	1:60	1:3	1:3	1:1,5	1:2
Brucin-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:360	1:60	1:166	unl.	1:20	1:555	1:5	1:18

wenig W. zu einem feinen Brei verrieben, dieser bei 30—40° unter öfterem Umrühren getrocknet und das Pulver quantitativ in einen Erlenmeyerkolben gebracht. Nach Zugabe von 30—40 ccm einer frisch bereiteten Mischung von 1 Teil Methylalkohol + 4 Teilen Chlf. oder Bzl. wird das Ganze unter öfterem Umschwenken eine Stunde stehen gelassen. Abfiltrieren, Rückstand 3—4 mal mit 10 ccm der Mischung nachwaschen, Lösungsmittel verdampfen, Rückstand in  $\frac{1}{20}$ -n.  $H_2SO_4$  lösen und Überschuß der Säure zurücktitrieren (Indicator Cochenille oder Methylorange). Die Anwendung von obigen Methylalkoholmischungen ist zur Ausschüttlung von flüssigen Morphinzubereitungen nicht geboten. Statt dessen empfiehlt Vf. eine Mischung von niedrigen Fuselölfractionen und Chlf. Die Fraktion 90 bis 110° wird mehrmals mit gesättigter NaCl-Lsg. geschüttelt, mit  $K_2CO_3$  getrocknet und im Verhältnis 1:1 mit Chlf. gemischt. Die milchige Mischung wird mit calcinierter  $K_2CO_3$  klar geschüttelt. Sie löst in der Wärme Morphin 1:60, in der Kälte 1:140. Frisch abgeschiedenes Morphin wird bei 25° 1:80 gel.; die Mischung gibt beim Ausschütteln keine Emulsionen u. läßt sich auf dem Wasserbade leicht abdampfen. Morphin-HCl·3 $H_2O$  und Morphin- $H_2SO_4$ ·5 $H_2O$  sind ll. (1:25, resp. 1:50) in k. Methylalkohol, nach einigem Stehen scheidet sich aus der Lsg. das betreffende Salz mit 2 $H_2O$  krystallinisch wieder aus. Sie brauchen dann viel mehr Methylalkohol zur Lsg. (1:95, resp. 1:437). — Obenstehende Tabelle gibt die Löslichkeitsverhältnisse zahlreicher Alkaloide und ihrer Salze in einigen gebräuchlichen Solvenzien u. in obigen Mischungen. Zu erwähnen ist noch, daß Morphin- $H_2SO_4$  sich in 95%ig. A. 1:500 l., in 85%ig. A. 1:250, in 80%ig. A. 1:130 ccm. Morphin-HCl verbraucht von den genannten Solvenzin 165, 85 u. 50 ccm. (Amer. Journ. Pharm. 85. 439—42. Oktober. New York. Lab. d. New York Quinine and Chemical Works Ltd.)

GRIMME.

Charles Baskerville und W. A. Hamor, *Die Chemie der Anästhetica*. V. Äthylchlorid. (IV. Mitteilung vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 212; C. 1912. II. 1949.) Beschreibung der Herst., der Verunreinigungen, der Reinigung, der physikalischen u. chemischen Eigenschaften, der Aufbewahrung, Anwendung u. Prüfung nach den verschiedenen Arzneibüchern. Eingehende Verss. ergaben, daß Äthylchlorid durch Licht bei vollständiger Abwesenheit von O nicht zers. wird, daß also die Forderung seiner Aufbewahrung in Metallflaschen nicht zu Recht besteht. Die Vf. empfehlen folgende *Reinheitsprüfungen*: 1. Siedepunkt. Soll +12,5° betragen. — 2. Geruch. 30 ccm werden auf einer Filtrierpapierscheibe von 12,5 cm Durchmesser verflüchtigt. Unangenehmer, resp. knoblauchartiger Geruch (Phosphorverb.) soll nicht bemerkbar sein, weder während des Verdampfens, noch hinterher. — 3. Rückstand. 60 ccm sollen beim Verdampfen in einer Platinschale bei Zimmertemp. keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. — 4. Alkoholgehalt. Schütteln von 10 ccm mit 10 ccm W., verdampfen des Äthylchlorids bei Zimmertemp., zugeben von 3 Tropfen Kaliumbichromatlg. u. 5 Tropfen verd.  $H_2SO_4$  zum wss. Rückstand u. kochen. Es soll weder ein Geruch nach Acetaldehyd auftreten, noch darf die Fl. grünlich oder blau gefärbt werden. — 5. HCl und Metallchloride. Lösen von 10 ccm Äthylchlorid in 10 ccm 95%ig. A. und zugeben von 3 Tropfen  $AgNO_3$ -Lsg. Es soll weder eine Fällung, noch eine Opalescenz auftreten. — Die beiden letzten Prüfungen lassen sich wie folgt vereinigen: 30 ccm Äthylchlorid läßt man von unten in 35 ccm W. von 40° einfließen. Die Verunreinigungen werden hierbei vom W. gel. In 10 ccm bestimmt man die Rk. mit Lackmuspapier, 10 ccm versetzt man mit  $AgNO_3$ -Lsg., 10 ccm dienen zur Prüfung auf A. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 828—31. Okt. [Juni\*]. New York. College of the City.)

GRIMME.

E. P. Harding und Einer Johnson, *Ein Apparat und eine Methode zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff im Leuchtgas*. Der App. dient zur Best. der Wirksamkeit von Gasreinigern bei der Fabrikation von Leuchtgas oder carburiertem Wassergas für Beleuchtungszwecke. Er verbindet die Genauigkeit des gravimetrischen Cadmiumchloridverf. mit der Schnelligkeit von TUTWILERS titrimetrischem Verf. (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 173; C. 1901. I. 1215). — Das Prinzip des Verf. besteht darin, in einem zylindrischen Gefäß durch 100–150 ccm starke Cadmiumchloridlsg. das Gas (durch seitlich angebrachte Hähne abstellbar) durchzuleiten, wobei auf der Abzugseite des Gases ein später zurückzuzugender Teil der  $\text{CdCl}_2$ -Lsg. in zwei Kugeln als Indicator für die Absorption dient. An das Absorptionsgefäß sind oben zwei mit Stopfen versehene Büretten angeschmolzen, von denen aus mittels des gleichen Hahnes zwei Fl. in das Absorptionsgefäß fließen können; eine Fl. ist Jodlsg.; sie enthält 4,828 g Jod im Liter, eine zweite hat  $\frac{1}{10}$  dieser Stärke. Die erste Lsg., von welcher 1 ccm äquivalent 10 grains  $\text{H}_2\text{S}$  pro 100 Kubikfuß Gas ist, dient zur Titration des CdS bei Bestst. im rohen Gas; von diesem Gas wird  $\frac{1}{10}$  Kubikfuß zur Best. verwendet. Die schwächere Jodlsg. dient zur Titration bei Bestst. in teilweise gereinigtem Gas, von welchem so viel zugeleitet wird, bis ein Nd. im Absorptionsgefäß sichtbar wird. Von der zweiten Bürette aus wird am Ende der Absorption konz. HCl in das Absorptionsgefäß eingesaugt, bis vollständige Lsg. des CdS-Nd. eingetreten ist, dann wird etwas HCl im Überschuß zugegeben und dann mit der Jodlsg. bis zur bleibenden blauen Jodstärkefärbung titriert. Eine Blindbest. im gleichen App. mit denselben Mengen der Reagenzien ergibt den  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt des Gases. — Vergleichende Bestat. nach dem gravimetrischen, dem Tutwiler- und dem volumetrischen Cadmiumverf. zeigten, daß letzteres gegenüber dem gravimetrischen Verf. genauere Resultate bei kleinerem Gasvolumen ergibt, durch das geringere Volumen der angewandten Cadmiumchloridlsg. eine geringere Absorption anderer Schwefelverbb. als  $\text{H}_2\text{S}$  ermöglicht, und an Zeit statt Stunden nur Minuten erfordert, je nach dem Reinheitsgrad des Gases 7–10 Minuten. Gegenüber dem Tutwilerverf. werden 28-mal weniger Gas, viel weniger Zeit gebraucht, und die Resultate sind besonders bei Gasen von niedrigem  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt sehr viel genauer. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 836–38. Oktober [28/7.] Univ. of Minnesota, Minneapolis.) BLOCH.

## Technische Chemie.

H. Drehschmidt, *Über die Gewinnung von Ammoniumsulfat mit Hilfe des in den Kokereigasen enthaltenen Schwefels*. Bemerkung zur Veröffentlichung von J. REICHEL (vgl. S. 460) hinsichtlich des Teiles derselben, welcher sich mit dem BURKHEISERSchen Verf. befaßt (Stahl u. Eisen 33. 1654–55. 2/10. [Juni.] Berlin-Tegel.) BLOCH.

I. E. Johnson, *Der Einfluß der Tonerde auf die Hochofenschlacken*. (Vortrag auf der Cleveland-Vers. des Amer. Inst. of Mining Engineers, Okt. 1912.) Die wissenschaftlichen Unterss. der Hochofenschlacke haben bisher keine praktisch wertvollen Ergebnisse gegeben, da für die Praxis weder die gesamte Schmelzwärme, noch der Punkt des Teigigwerdens, sondern die Temp. der Dünnpflüssigkeit wichtig ist. Nach einer kurzen Besprechung des Einflusses von Kalk und Magnesia auf die Hochofenschlacke gibt Vf. eine zusammenfassende Darst. des Einflusses von Tonerde auf Grund von Beobachtungen in der Hochofenpraxis. Vf. ist der Ansicht, daß die Tonerde lediglich die Zähigkeit der Schlacke erhöht und sich chemisch

neutral verhält (nicht als S. oder Base fungiert). (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 11. 20—25. 8/10. Ashland, Wisc.) GROSCHUFF.

M. Oknof, *Über die Volumveränderung des Stahles beim Abschrecken*. (Vorläufige Mitteilung.) Die Volumänderung von Stahl mit 0,08—1,67% C in Abhängigkeit von der Temp. des Abschreckens wurde durch Best. der D. nach der Auftriebmethode ermittelt. Beim Abschrecken werden nur die molekularen Volumänderungen, nicht die thermischen fixiert. Der Stahl, welcher bei einer oberhalb des Punktes  $A_1$  gelegenen Temp. abgeschreckt wird, besitzt ein größeres Volumen als der nicht abgeschreckte. Der Grad der Volumvergrößerung hängt nur vom Kohlenstoffgehalt u. anderen Beimischungen u. von der Intensität des Abschreckens ab, ist aber praktisch von der Temp. des Abschreckens im Bereich von 700 bis 1000° unabhängig. Die kohlenstoffarmen Stähle (0,2—0,5% C), abgeschreckt bei 750—800°, zeigen eine Volumverkleinerung im Vergleich zu ihrem Abschreckvolumen bei 700°. Diese Verkleinerung entspricht wahrscheinlich dem Zustand des Eisens in der  $\beta$ -Form. In den hypereutektoiden Stählen findet bei aufeinanderfolgenden Abschreckungen eine Zers. des freien Zementits u. eine ständige Volumvergrößerung statt, welche die durch Abschrecken hervorgerufene Volumvergrößerung verdeckt. Die maximale, durch Abschrecken hervorgerufene Volumvergrößerung zeigt der eutektoiden Stahl, während die hyper- und hypoeutektoiden Stähle allmählich sich verkleinernde Volumänderungen zeigen. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 11. 1—12. 8/10. Petersburg. Metallurg. Lab. des Polytechn. Inst.) GROSCHUFF.

A. Hänig, *Die Manganlager in Britisch-Indien*. Zusammenfassender Bericht über V. u. Ausbeutung von solchen Erzen (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 61. 600—3. 18/10. Dessau.) BLOCH.

G. Foth, *Die Gewinnung von Spiritus aus Holz*. Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Breslau, Fachgruppe für Gärungsgewerbe. Vf. bespricht die technischen und wissenschaftlichen Fortschritte auf diesem Gebiete, verbunden mit einem historischen Überblick. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 36. 485—86. 2/9. 497—99. 9/9. [17/8.]; Chem.-Ztg. 37. 1221—97; Dtsch. Essigind. 17. 481.) SCHÖNFELD.

C. Nagel, *Spiritus aus Durra-korn*. Vf. berichtet über die Alkoholmengen, die durch Vermaischung und Vergärung zweier aus Kamerun stammenden Durra-sorten erhalten wurden. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 36. 486. 2/10. Inst. f. Gärungsgewerbe, Berlin.) SCHÖNFELD.

W. Windisch und I. Klein, *Über die Benutzung von Bacillus Delbrücki zur Säuerung von Brauereimaischen, sowie über den Einfluß der Säuerung auf die Zusammensetzung der Würze*. Mit dem milchsäurebildenden *Bacillus Delbrücki* wurden Verss. ausgeführt, die den Zweck hatten, zu zeigen, auf welche Weise in einer Brauereimaische in kürzester Zeit die meiste S. erzeugt wird. Die Verss. sollten feststellen: die passende Aussaatmenge, das Säuerungsvermögen des Pilzes in unverzuckerten, in verzuckerten und in gekochten Maischen. Aus den tabellarisch zusammengestellten Versuchsergebnissen folgt, daß sich der Pilz zwecks Säuerung im Brauereibetrieb wohl verwenden läßt. Zur Durchführung der Säuerung genügt 1 cem „Sauergut“ (Darst. s. im Original) auf 50 g Malz. Durch hohe Temp. u. hohen Säuregehalt wird der Pilz geschwächt. Der Einfluß der Säuerung auf die Zus. der Würze ist folgender: die Verzuckerung wird praktisch wenig beeinflusst;

die Ausbeute steigt, wenn vor der Verzuckerung gesäuert wird; in letzterem Falle wird auch mehr N gelöst. (Wechshr. f. Brauerei 30. 501—4. 20/9.)

SCHÖNFELD.

**O. Neumann**, *Die Beschaffenheit der neuen Gersten*. Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse einer Reihe von Gersten verschiedener Provenienz. Der Qualitätsausfall ist im allgemeinen günstig, nur der W.-Gehalt ist nicht befriedigend (bis 17% W.). (Wechshr. f. Brauerei 30. 480 bis 483. 6/9.; 507—8. 20/9. Lehranstalt für Brauerei, Berlin.)

SCHÖNFELD.

**W. W. Strong**, *Die Theorie der Entfernung suspendierter Stoffe aus Gasen*. Die Arbeit des Vfs. beschäftigt sich hauptsächlich mit der Reinigung von Rauchgasen u. bespricht die theoretische Seite der Klärung, resp. Fällung der Schwebstoffe mit besonderer Berücksichtigung des Massenwirkungsgesetzes und der Ionisationskraft. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 358—60. Okt. [24/7.] Pittsburgh. Abteil. f. industrielle Unterrs. d. Univ.)

GRIMME.

**Julius Fleischer**, *Zur Historik der neuen und neuesten Paraffinverarbeitungsmethoden*. Stellungnahme in dem Gegensatz WILD (vgl. S. 462) u. SINGER (S. 1003); dort muß das Citat richtig Petroleum 8. 668 statt Pharmaceutical Journ. 8. 668 heißen (Petroleum 9. 87—90. 15/10. Kolin.)

BLOCH.

## Patente.

Kl. 12q. Nr. 266856 vom 21/6. 1912. [28/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 254714; C. 1913. I. 352.)

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Amino- und Diaminoketonen*. Es wurde gefunden, daß auch die Homologen und Analogen des Dimethylaminooxymethans und des Tetramethyldiaminomethans sich mit Aceton und dessen Homologen zu Ketobasen von der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{R}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{R})_2$  und Ketodiaminen von der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{R})[\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{R})_2]_2$  kondensiert. Bei der Kondensation von Diäthylaminooxymethan mit Aceton entsteht ein Gemisch, das durch fraktionierte Dest. im Vakuum in  $\beta$ -Acetyldiäthylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , farbloses, ammoniakalisch riechendes Öl, Kp.<sub>16</sub> 72—76°, wl. in W., und  $\beta$ -Acetyltrimethylendiäthylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}[\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ , farb- und geruchloses Öl, Kp.<sub>7-8</sub> 95—100°, zerlegt werden kann. Durch Kondensation von Diäthylaminooxymethan mit Methyläthylketon entsteht ein Gemisch von  $\beta$ -Acetylpropyldiäthylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , farbloses, schwach ammoniakalisch riechendes Öl, Kp.<sub>16</sub> 77—78°, wl. in W., und  $\beta, \beta$ -Acetylmethyltrimethylentetraäthylldiamin, dickliches, gelbliches, fast geruchloses Öl, Kp.<sub>7</sub> 105—110°. Dimethylphenyldiaminomethan, F. 51°, erhalten aus Anilin, Dimethylamin und Formaldehyd, liefert bei der Kondensation mit Aceton ein Gemenge von  $\beta$ -Acetyläthylädimethylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , Kp.<sub>18</sub> 53—57°, und  $\beta$ -Acetyläthylaminilin, gelbes, beim Stehen sich bräunendes Öl, Kp.<sub>10</sub> 140—145°.

Kl. 12q. Nr. 266866 vom 7/8. 1912. [28/10. 1913].

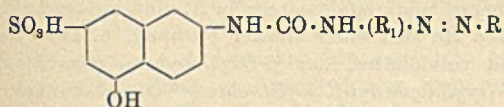
**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Dimethylaminooxymethan*, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Einw. von W. auf die Halogenadditionsprodd. des Trimethylamins erhältliche Reaktionsflüssigkeit mit alkal. Mitteln, wie Alkalilauge,



Alkalicarbonaten oder -bicarbonaten, Kalk, Baryt, versetzt, oder daß man die Halogenadditionsprodd. des Trimethylamins mit den erwähnten alkal. Mitteln bei Ggw. von W. behandelt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. von *Dimethylaminooxymethan* aus *Trimethylamindichlorid*.

**Kl. 22a. Nr. 266356** vom 14/4. 1912. [25/10. 1913].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Herstellung von substantiven Azofarbstoffen*, darin bestehend, daß man die aus 1 Mol. *2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure* und 1 Mol. einer sulfierten *Aminoazoverb.* durch



Behandeln mit Phosgen erhältlichen gemischten *Harnstoffderivate* von nebensteh. Formel mit Diazoverbb. kuppelt. — Die verwendeten Harnstoffderivate besitzen an und für sich schon

substantive Eigenschaften, indem sie aus alkal. Lsg. auf Baumwolle mit grünelber bis orangegelber Nuance aufziehen, die sich durch Nachbehandlung mit Nitrodiazobenzol zu Braun entwickeln läßt. Diese Färbungen besitzen jedoch kein besonderes färberisches Interesse. Dagegen hat sich gezeigt, daß durch Kombination dieser Harnstoffderivate mit diazotierten Aminen, bezw. Aminoazoverbb. wertvolle Farbstoffe erhalten werden, welche sich neben guter Säureechtheit teilweise durch besonders klare Nuance sowie gute Lichtechtheit auszeichnen. — Das Natriumsalz des aus *2,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure* u. *Aminoazobenzolsulfosäure* dargestellten Harnstoffs bildet in trockenem Zustande ein bräunliches Pulver, in W. mit grünlich gelber Farbe l. Die wss. Lsg. liefert auf Zusatz von Mineralsäuren einen violetten Nd. In konz. Schwefelsäure löst sich das Harnstoffderivat mit gelbroter Farbe; beim Verdünnen der schwefelsauren Lsg. mit W. entsteht eine violette Fällung.

**Kl. 22c. Nr. 266599** vom 23/3. 1913. [25/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 267805; C. 1906. I. 1202.)

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel, Schweiz, u. Hünigen i. E., *Verfahren zur Darstellung blau bis grün färbender Leukogallocyanine*. Wenn man die Gallocyanine durch Leukogallocyanine und den Formaldehyd und andere Aldehyde der Fettreihe durch Aldehyde der aromatischen Reihe wie Benzaldehyd u. seine Sulfo-, Chlor-, Nitro-, Amino- oder Oxyderivate ersetzt, entstehen Leukogallocyanine, die Chrombeizen in der Färberei u. Druckerei in wesentlich blauerer Tönen als die Ausgangsleukogallocyanine färben, während die Kondensation der gleichen Aldehyde mit den Gallocyaninen selbst sich nicht in befriedigender Weise bewerkstelligen läßt, bezw. nicht zu brauchbaren Farbstoffen führt. Zu den Kondensationen können die nach verschiedenen Reduktionsmethoden u. Rkk. erhaltenen Leukogallocyanine verwendet werden. Die Aldehyde der aromatischen Reihe und ihre Derivate reagieren mit ihnen in wss. Lsg. oder in wss. Lsg. in Ggw. organ. SS. oder von Mineralsäuren oder in Mineralsäuren ohne Wasserzugabe. Die Rk. wird je nach dem Leukogallocyanin und der angewandten Aldehydverb., sowie der Konzentration der S. bei verschiedenen Temp. ausgeführt. Es läßt sich auch die Reduktion eines Gallocyanins und seiner Derivate und die Kondensation der entstehenden Leukoverbb. mit einem Aldehyd u. seinen Derivaten zu einer Operation vereinigen, indem ein Gallocyanin nach einer der bekannten Arten reduziert, die Lsg. mit dem Aldehyd versetzt und mit oder ohne Säurezusatz erhitzt wird, bis die Kondensation eingetreten ist. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung des *Leukogallocyanins* aus Nitrosodiäthylanilin und Gallaminsäure.

**Kl. 22a. Nr. 266568** vom 15/6. 1912. [25/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 261651; C. 1913. II. 326.)

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe*, dadurch gekennzeichnet, daß man Schwefel in Anwesenheit oder Abwesenheit eines Kondensationsmittels oder Alkalipoly-sulfide, in Ggw. oder Abwesenheit eines geeigneten Lösungs- oder Verdünnungs-mittels, und gegebenenfalls unter Druck oder unter Zusatz von Kupferverbb. auf diejenigen *Thiazine* einwirken läßt, welche den in dem Hauptpatent verwendeten Arylaminophenolen entsprechen. Man geht somit beispielsweise vom *p-Oxythio-diphenylamin* oder vom *p-Oxythiophenyl-β-naphthylamin* aus. Diese Ausgangs-materialien kann man aus Dichlorbenzol umkristallisieren; in A. sind sie leicht, in Ä. wl. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich unter starker Färbung, u. zwar das *p-Oxy-p'-methylthiodiphenylamin* mit rotvioletter, das *p-Oxythiophenyl-α-naphthyl-amin* mit grünblauer und das *p-Oxythiophenyl-β-naphthylamin* mit blauvioletter Farbe. In h., verd. Natronlauge lösen sich diese Thiazine leicht auf; das *p-Oxy-thiophenyl-β-naphthylamin* kristallisiert beim Erkalten in grünlichgelblichen Blättchen des Natriumsalzes wieder aus.

**Kl. 22n. Nr. 266600** vom 5/7. 1912. [25/10. 1913].

**Internationale Celluloseestergesellschaft**, m. b. H., Sydowsaue b. Stettin, *Verfahren zur Herstellung von Celluloseformiatlösungen*, dadurch gekennzeichnet, daß Auflösungen nachbenannter Salze als Lösungsmittel dienen: Jod- u. Bromalkalien, Chlorcalcium, Ammonnitrat, u. Nitrate der alkalischen Erden u. Metalle, Kupferchlorid, xanthogensaures Alkali, Anilinsalze sowie die Alkalisalze der aromatischen Mono- und Polysulfosäuren.

**Kl. 23a. Nr. 266662** vom 18/2. 1912. [28/10. 1913].

**Ernst Utescher**, Hamburg, *Verfahren zur Überführung von ungesättigten Fett-säuren und deren Glyceriden in gesättigte Verbindungen mittels Wasserstoffs*. Die Fettstoffe werden unter gleichzeitiger Anwendung eines als Kontaksubstanz wirkenden Metalles und elektrischer Glimmentladungen der Einw. des Wasserstoffs ausgesetzt. Die Fettkörper werden entweder mit der fein verteilten Kontakt-substanz gemischt und dann in an sich bekannter Weise in geeigneten Vorrich-tungen in dünner Schicht der Einw. von elektrischen Glimmentladungen aus-gesetzt, oder aber man ordnet in der Vorrichtung, in welcher die elektrischen Glimmentladungen stattfinden, Platten aus Kontaktmetall oder Kontaksubstanz in geeigneter Weise an. Das Verf. kann auch so angewendet werden, daß die Glas-röhren, in denen die Glimmentladung stattfindet, mit Kontaktmetall dünn über-zogen, außerdem in geeigneter Weise in dem Reaktionsraum Platten aus Kontakt-metall angeordnet sind.

**Kl. 39b. Nr. 266618** vom 16/11. 1912. [28/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 255680; C. 1913. I. 482.)

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines dem Hartgummi nahestehenden Produktes*, darin bestehend, daß man behufs Erzeugung eines dem Hartgummi ähnlichen Pro-dukts das von KONDAKOW, Journ. f. prakt. Chem. 64, 109—10 beschriebene Poly-merisationsprodukt des  $\beta,\gamma$ -Dimethylbutadiens bei Ggw. von Piperidin oder seinen Homologen vulkanisiert.

**Kl. 39b. Nr. 266619** vom 25/12. 1912. [27/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 265221; C. 1913. II. 1444.)

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Cöln a. Rh. u.

Elberfeld, *Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation von natürlichen oder künstlichen Kautschukarten*. Es wurde gefunden, daß — wie Piperidin und seine Homologen — auch die Derivate des Piperidins und seiner Homologen verwendet werden können. Die Benutzung dieser Derivate hat den Vorteil, daß es sich bei ihnen meist um geruchlose oder nur schwach riechende Verbb. handelt, die in vielen Fällen sich auch noch vor dem flüssigen Piperidin und seinen Homologen durch feste oder krystallinische Form auszeichnen.

Kl. 40a. Nr. 266675 vom 5/8. 1911. [27/10. 1913].

Wladimir Wanjukoff, Tomsch, Rußl., *Verfahren zur Erzielung einer an den zu gewinnenden Metallen armen Schlacke beim Verschmelzen von Kupfer-, Nickel-, Kobalt-Erzen und Röstprodukten auf Stein*. Bei der Berechnung und Möllierung der Beschickung wird auf Schlacken hingearbeitet, welche möglichst wenig Basen der Gruppe Eisen-, Mangan-, Zinkoxyd usw., dagegen vorherrschend Basen der Gruppe Kalk, Magnesia, Tonerde, also Basen, welche die Löslichkeit von Sulfiden vermindern, enthalten, unter Innehaltung von Silizierungsstufen zwischen Singulo- u. Trisilicat.

Kl. 75c. Nr. 265715 vom 12/11. 1911. [29/10. 1913].

Carl Gräff G. m. b. H., Bingen a./Rh., *Verfahren zur Veredelung von Tabak und Tabakfabrikation*. Durch Einw. von Radiumemanation wird *Tabak* leichter u. aromatischer.

## Bibliographie.

- Aberhalden, E., Abwehrfermente des tierischen Organismus gegen körper-, blut- u. zellfremde Stoffe. 2., vermehrte Auflage der „Schutzfermente des tierischen Organismus“. Berlin 1913. 8. XII u. 199 SS. mit 1 Tafel u. 11 Figuren. Mark 5,60.
- Abel, R., *Laboratory Handbook of Bacteriology*. 2. English edition. Oxford 1913. 12. 264 pg. cloth. Mark 3,20.
- Angeli, A., Über die Konstitution der Azoxyverbindungen. Stuttgart 1913. (Aus der HERZschen Sammlung Chem. u. Chem.-techn. Vorträge.) gr. 8. 32 SS. Mark 1,50.
- Bauer, J., *Methodik der biologischen Milchuntersuchung*. Stuttgart 1913. 8. XI u. 112 SS. mit 15 Figuren. Mark 3.
- Bencke, A., Die Erzeugung künstlicher Düngemittel mit Luftstickstoff. Wien 1913. 8. VII u. 204 SS. mit 58 Figuren. Mark 4.
- Berthelm, A., *Handbuch der organischen Arsenverbindungen*. Stuttgart 1913. (Aus J. SCHMIDTs „Chemie in Einzeldarstellungen“) gr. 8. XII u. 238 SS. Mark 7,60.
- Böhm, C. E., *Die Verwendung der seltenen Erden*. Kritisches Résumé. Berlin 1913. 8. mit 10 Figuren. Mark 4,50.
- Catalogue, International, of Scientific Literature, published by the Royal Society of London. Chemistry. 10. annual issue (1910). London 1913. 8. 934 pg. Mark 37,50.
- Ciamician, G., *Photochemie der Zukunft*. Stuttgart 1913. (Aus der HERZschen Sammlung Chem. u. Chem.-techn. Vorträge.)
- Cole, S. W., *Practical Physiological Chemistry*. London 1913. 8. 242 pg. cloth. Mark 7,80.

- Dammer, B., und Tietze, O.,** Die nutzbaren Mineralien mit Ausnahme der Erze, Kalisalze, Kohlen und des Petroleums. (2 Bände.) Bd. I. Stuttgart 1913. gr. 8. 15—501 SS. mit 57 Figuren. Mark 15.
- Ekecrantz, T.,** Geschichte der Chemie. Kurzgefaßte Darstellung. Aus dem Schwedischen Original vom Verfasser bearbeitet. Leipzig 1913. gr. 8. VIII u. 231 SS. mit 25 Bildnissen. Mark 8,50.
- Fortschritte der Mineralogie, Krystallographie und Petrographie.** Herausgegeben im Auftrag der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft von **G. Linck.** Bd. III. Jena 1913. gr. 8. III u. 320 SS. mit 26 Figuren. Mark 10.
- Friedländer, P.,** Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. An der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen Deutschen Reichspatente dargestellt. Teil X: 1910 bis 1912. Berlin 1913. Lex. 8. VII u. 1422 SS. Mark 72.
- Herz, W.** Verbindungen, Lösungen, Gemenge; in elementarer Darstellung. Stuttgart 1913. (Aus der HERZschen Sammlung Chem. u. Chem.-techn. Vorträge.)
- Johansen, J.,** Die Photographie in den Tropen. Praktische Winke zur Wahl der geeigneten photographischen Ausrüstung und zur erfolgreichen Ausübung der Photographie in den Tropen. Berlin 1913. 8. VIII und 58 SS. mit Figuren. Leinenband. Mark 2.
- Kitt, M.,** Lehrbuch der Chemie für Handelsakademien. Teil II. Wien 1912. gr. 8. VII u. 131 SS. mit 26 Figuren. Leinenband. Mark 1,70.  
Teil I. 1911. 171 SS. mit 39 Figuren. Leinenband. Mark 2,40.
- Liebig, E. G. M.,** Zink und Cadmium und ihre Gewinnung aus Erzen u. Nebenprodukten. Leipzig 1912. (Aus F. FISCHERS Sammlung: Chemische Technologie in Einzeldarstellungen.) gr. 8. XVI und 598 SS. mit 10 Tafeln und Figuren. Mark 30.
- Oppenheimer, C.,** Die Fermente und ihre Wirkungen. 4., völlig umgearbeitete Auflage. (2 Bände.) Bd. I. Leipzig 1913. gr. 8. VIII u. 485 SS. Mark 20.
- Plimmer, R. H. A.,** Chemical Constitution of the Proteins. 2. edition, enlarged. Part II. London 1912. roy. 8. cloth. Mark 3,60.  
Part I. 1912. cloth. Mark 5,80.
- Schmidt, H.,** Vorträge über photographische Optik. Halle 1913. 8. mit 2 Tafeln u. 82 Figuren. Mark 2,60.
- Schmiedeberg, O.,** Grundriß der Pharmakologie in bezug auf Arzneimittellehre u. Toxikologie. 7. Aufl. Leipzig 1913. gr. 8. XIV u. 643 SS. Mark 12.
- Shepherd, J. W.,** Qualitative Determination of Organics Compounds. London 1913. 8. 364 pg. cloth. Mark 6,80.
- Sieveking, H.,** Einführung in das Physikalische Praktikum. 2., vermehrte Auflage. Karlsruhe 1913. 8. VII u. 129 SS. mit 32 Figuren. Leinenband. Mark 3,60.
- Szilasi, B.,** Die Rumänische Petroleum-Industrie. Berlin 1913. gr. 8. 24 SS. mit Figuren. Mark 1.
- Tables annuelles de Constantes et Données numériques de Chimie, de Physique et de Technologie.** Publiées par le Comité international nommé par le 7. Congrès de Chimie appliqué, Londres 1909. Jahrestabellen chemischer, physikalischer und technologischer Konstanten und Zahlenwerte, herausgegeben vom internationalen Publikationsausschuß. Volume II: Année 1912. (In französischer, deutscher, englischer u. italienischer Sprache.) Leipzig 1913. 4. XXXX et 759 pg. Mark 24.
- Zimmermann, A.,** Der Manihot-Kautschuk; seine Kultur, Gewinnung und Präparation. Jena 1913. Lex. 8. IX u. 342 SS. mit 151 Figuren. Mark 9.