

Apparate.

Paul Ritter von Schrott, *Tageslichtähnliche Beleuchtung durch die Verikollampe*. Besprechung der von SIEMENS & HALSKE, A.-G., hergestellten Verikollampe und Unters. derselben in bezug auf ihre Farbe. Sie kann auch zum Betrachten von Autochrombildern bei künstlichem Lichte angewendet werden. (Photograph. Korrespondenz 1913. 359–61. August. Techn. Hochschule Wien.) BLOCH.

Henri Vigreux, *Absorptionswaschapparat für die Kohlenstoffbestimmung in der organischen Analyse*. Dieser App. (Fig. 39) besteht aus dem Hauptabsorptionsgefäß, an welches sich ein kleinerer Waschapp. *D* anschließt. Der Hauptabsorptionsapp. hat Zylinderform; *A* ist das Gaseintrittsrohr. Dieses Rohr setzt sich bis zum Boden des Absorptionsgefäßes als feine Röhre fort, welche von einem weiteren, unten offenen, eine Art Glocke bildenden Rohr *B* umschlossen wird. Diese Röhre ist auf der inneren Fläche spiralförmig gefurcht, welcher Furche eine Ausbuchtung in der ganzen Länge der Röhre entspricht. An ihrem oberen Ende besitzt die Röhre bei *C* ein feines Loch. Die Form des kleinen Absorptionsapp. *D* ergibt sich ohne weiteres aus der Figur. — Der Hauptapp. wird völlig, der Nebenapp. *D*

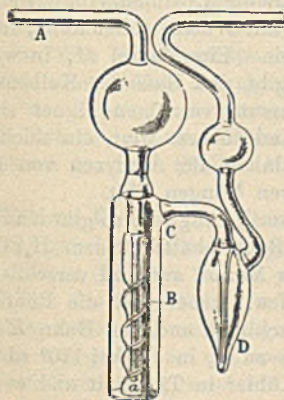


Fig. 39.

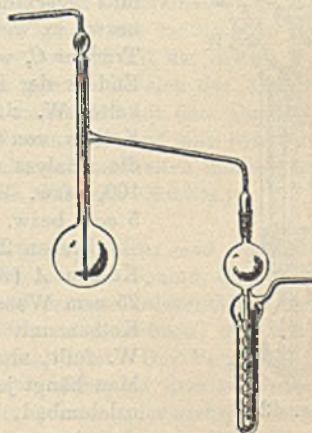


Fig. 40.

zu $\frac{1}{3}$ mit 50%ig. Kalilauge gefüllt. Das Gas tritt bei *A* ein, durchströmt die große Kugel und die innere, enge Röhre, die es bei *a* verläßt, um im Inneren der Röhre *B* wieder aufzusteigen. Die Gasblasen stoßen sich an den Wülsten, welche in spiralförmigem Verlauf die lichte Weite der Röhre verkleinern, und sammeln sich schließlich im oberen Teil der Röhre *B* an, wo sie mit der Kalilauge solange

in Berührung bleiben, bis sie diese soweit nach unten gedrängt haben, daß das feine Loch *C* frei wird und das Gas nach *D* entweichen kann.

Der andere App. (Fig. 40) dient zur *Best. von Jod und Chlor* oder einem Oxydationsmittel, welches bei der Behandlung mit HCl Chlor in Freiheit setzt. Derselbe besteht aus 3 Teilen, die ineinander eingeschliffen sind und leicht getrennt werden können. — Zu beziehen sind die App. von LEUNE, Paris, rue du Cardinal-Lemoine 28 b. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 955—58. 20/9.—5/10.) DÜSTERBEHN.

Jean Nivière, *Über eine neue Form der Wasserabsorptionsröhre für die Elementaranalyse.* Die untere Kugel des kleinen App. (Fig. 41) wird mit konz. H_2SO_4 , der obere Teil mit H_2SO_4 -Bimsstein gefüllt. Der App. ist 130—140 mm hoch und besitzt einen Durchmesser von 18—20 mm. Verschllossen wird er durch eine mit Wachs überzogene Korkscheibe. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 958—59. 20/9.—5/10.) DÜSTERBEHN.

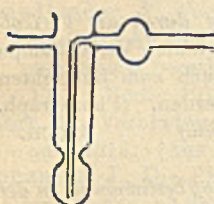


Fig. 41.

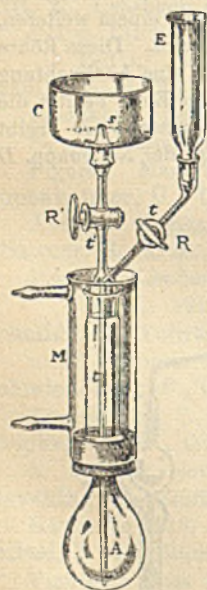


Fig. 42.

Maurice Nicloux, *Apparat zur Extraktion des Kohlenoxyds aus dem Blut.* — *Anwendungen.* Der App. (Fig. 42) ermöglicht eine rasche und vollständige Extraktion des CO aus dem Blut, ohne einer Hg-Luftpumpe zu bedürfen. — Der langhalsige Kolben *A* von 200, 100 oder 40 ccm Fassungsvermögen (je nach dem zur Verfügung stehenden Blutvolumen) ist durch einen eingeschliffenen, hohlen Stopfen verschlossen. Durch diesen Stopfen geht die Röhre *t* hindurch bis auf den Boden des Kolbens, während die Röhre *t'* in oberen Teil des Stopfens endigt. Beide Röhren besitzen einen Hahn *R* und *R'*. Röhre *t* besitzt an ihrem oberen Ende einen geschliffenen Ansatz, Röhre *t'* eine ebenfalls geschliffene Erweiterung, in welche die Röhre *E*, bezw. in welche der Trichter *C* hineinpaßt. In diesen Trichter *C*, welchen man mit Wasser füllen kann, ragt das Ende *s* der Röhre *t'* hinein. Ein Mantel *M*, in welchem kaltes W. zirkuliert, umgibt den Hals des Kolbens. Ein Kolben von 200 ccm Fassungsvermögen eignet sich für die Analyse von 25, 20 und 15 ccm Blut, ein solcher von 100, bezw. 40 ccm Rauminhalt für Analysen von 10 und 5 ccm bezw. noch kleineren Mengen Blut.

Stehen 25 ccm Blut zur Verfügung, so gibt man in den Kolben *A* (von 200 ccm Rauminhalt) 40 ccm H_3PO_4 und 25 ccm Wasser, setzt den Mantel auf und verschließt den Kolben mit seinem Stopfen, wobei man die Röhre *t* mit W. füllt, den Hahn *R* schließt und den Hahn *R'* öffnet. Man hängt jetzt den App. zu $\frac{3}{4}$ in ein bei 110° sd. Chlorcalciumbad, setzt den Kühler in Tätigkeit und evakuiert den Apparat bei *s* durch eine Wasserstrahlpumpe. Die

H_3PO_4 beginnt lebhaft zu sieden. Sobald das Vakuum erreicht ist, schließt man den Hahn *R'* und füllt in die obere Erweiterung der Röhre *t'* Wasser ein. Nunmehr wird die Röhre *E* aufgesetzt und mit der abgemessenen Menge Blut beschickt. Durch sehr vorsichtiges Öffnen des Hahnes *R* läßt man das Blut langsam in den Apparat einfließen, wobei starke Schaumbildung eintritt; man wäscht *E* und *t* auf dreimal mit 15 ccm Wasser nach. Sobald das Blut mit der siedenden H_3PO_4 in Berührung kommt, wird das in ihm enthaltene CO frei; Farb-

stoff und Eiweißstoffe des Blutes gehen z. T. in Lösung, z. T. werden sie in sehr feiner Form gefällt. Zur Entfernung des Schaumes aus dem Kolbenhals nimmt man den App. nach 7—8 Minuten aus dem Chlorcalciumbad heraus, kühlt ihn etwas ab, setzt auf die vom Trichter *C* umgebene Öffnung *s* ein Trichterrohr auf, beschickt dieses mit 10—15 ccm ausgekochtem, sehr h. W. und öffnet plötzlich den Hahn *R'*, um ihn im nächsten Augenblick wieder zu schließen und so ein Entweichen von Gas zu vermeiden. Das h. W. stürzt in den Kolben hinab und reißt dabei den Schaum mit sich auf den Boden des Kolbens herab, wo er, wenn der App. wieder in das Bad eingehängt wird, rasch verschwindet. Eventuell wiederholt man diese Operation noch zwei- bis dreimal.

Der Inhalt des Kolbens befindet sich jetzt in ruhigem Sieden. Nachdem im ganzen 15—20 Minuten verflossen sind, nimmt man den App. endgültig aus dem Bad heraus, kühlt ihn ab und läßt langsam durch *E* und den Hahn *R* ausgekochtes h. W. eintreten, solange dieses noch eingesaugt wird. Sobald dies nicht mehr der Fall ist, befindet sich das Gas im oberen Teil des Kolbenhalses eingeschlossen und kann dann durch den Hahn *R'* und die Öffnung *s* in üblicher Weise in eine Meßbürette übergeführt und gemessen werden.

Der App. kann auch zur Extraktion sämtlicher anderer, in W. unl. Gase dienen, welche durch die Einw. zweier Substanzen aufeinander entstehen. Außerdem ermöglicht der App. die Best. des Vergiftungskoeffizienten bei tödlich verlaufenen CO-Vergiftungen. — Zu beziehen von LEUNE, Paris, rue du Cardinal-Lemoine 28b. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 947—52. 20/9.—5/10.) DÜSTERBEEN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. J. Thomson, *Über die Struktur des Atoms*. Vf. entwickelt die Theorie eines Atoms, das so beschaffen ist, daß die Umwandlung strahlender Energie in kinetische (z. B. beim photoelektrischen Effekt) in Übereinstimmung mit dem PLANCKSchen Gesetz erfolgt. In einem derartigen Atom müßte eine radiale Repulsionskraft angenommen werden, die sich umgekehrt mit der dritten Potenz des Abstandes vom Atomzentrum ändert und im ganzen Bereich des Atoms wirksam ist, sowie eine radiale Attraktionskraft, die umgekehrt mit dem Quadrat des Abstandes vom Zentrum variiert und in ihrer Wirksamkeit auf eine begrenzte Anzahl radialer Röhren im Atom beschränkt ist. Weitere Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Philos. Magazine [6] 26. 792—99. Oktober.) BUGGE.

William C. Bray und Gerald E. K. Branch, *Valenz und Tautomerie*. Auf Grund eingehender Betrachtungen kommen Vf. zu dem Schluß, daß der Ausdruck *Valenzzahl* in die zwei Namen *polare Zahl* und *gesamte Valenzzahl* zu zerlegen sei. Die Valenz des N in NH_4Cl z. B. ist als $(-3,5)$ zu bezeichnen, was bedeutet, daß die polare Zahl -3 , und die gesamte Valenzzahl 5 ist. Der Vergleich der Eigenschaften anorganischer und organischer Verbb. führt zu dem Schlusse, daß die Natur der Vereinigung zweier Atome entweder polaren oder nichtpolaren Charakter trägt, was mit der Annahme übereinstimmt, daß ein Elektron vollständig oder überhaupt nicht von einem Atom zu einem anderen Atom übergeht. *Tautomere Gleichgewichte* sind besprochen und die Valenzenänderungen klassifiziert in solche, die keine Änderung der polaren Zahl einschließen und in solche, bei denen sich die polaren Zahlen zweier Elemente verändern. In die erste Gruppe gehören alle Fälle, bei denen H_2 von einem Teil des Moleküls zu einem anderen wandert. In die zweite Gruppe gehören die Verbb., die zwei benachbarte Elemente enthalten, deren polare Zahlen änderungsfähig sind. Während für jedes Paar der

Tautomeren der ersten Klasse die entsprechenden isomeren Derivate herstellbar sind, ist dies bei den Verbb. der zweiten Gruppe nicht immer der Fall, wodurch die Unterss. dieser Gruppe sehr kompliziert werden. (Vgl. das nachstehende Ref.) (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1440—47. Okt. [7/8.] Univ. of California. Chem. Lab.) STEINHORST.

Gilbert N. Lewis, *Valenz und Tautomerie*. Vf. definiert die im vorstehenden Referat besprochenen Valenzzahlen und polaren Zahlen der Elemente wie folgt: Die *Valenzzahl* ist die Zahl der Wertigkeit eines Elementes, die *polare Zahl* die Zahl der negativen Elektronen, die ein Atom verloren hat (im algebraischen Sinne). Anstatt der Bezeichnungen polar und nichtpolar schlägt Vf. die Benennung mobil und immobil vor. Zu der mobilen Gruppe gehören die anorganischen Verbb., welche im allgemeinen reaktionsfähiger sind als die organischen Verbb. Zu diesen beiden Gruppen kommt nach der Ansicht des Vf. eine dritte, die die metallischen Verbb. enthält. Bei der mobilen Gruppe haben die Elektronen bestimmte Stellungen innerhalb des Atoms inne, bei den immobilen Verbb. bewegen sich die Elektronen frei von Atom zu Atom innerhalb des Moleküls. Bei den metallischen Verbb. kann sich das Elektron auch aus dem Molekül heraus bewegen. In bezug auf die Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1448—55. Okt. [7/8.] Univ. of California. Chem. Lab.) STEINHORST.

P. Kraus, *Über die Gewichtsverhältnisse beim Aufsaugen von Flüssigkeiten durch Filterpapier* I. Der Vf. berichtet über einige Vorverss. über die quantitativen Verhältnisse, unter denen *Flüssigkeiten* von Filterpapier aufgesaugt werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 598—600. 10/10. [1/9.] Tübingen.) JUNG.

Ant. Galecki und M. S. Kastorski, *Über die gegenseitige Fällung kolloid gelöster Stoffe*. (Vgl. BILTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1095; C. 1904. I. 1123.) Verss. über die *gegenseitige Ausfällung von Goldhydrosol und Eisenhydrosol* ergaben deutlich einen Einfluß des Dispersitätsgrades und der elektrischen Ladung der Teilchen auf die optimalen Mengenverhältnisse bei der Ausfällung. Eine Kolloidphase von feinerer Zerteilung fällt eine andere disperse Phase von entgegengesetzter elektrischer Ladung viel energischer und wirksamer aus als die chemisch identische von größerem Korn. (Kolloid-Zeitschrift 13. 143—46. Sept. [24/6.] Göttingen und Tomsk. Inst. für anorg. Chemie der Univ.) GROSCHUFF.

Fr. Hauser, *Über die Abhängigkeit der Bruchfestigkeit fester disperser Systeme von der Temperatur*. (Vgl. Diss., Erlangen 1912.) Vf. untersuchte die *Biegefestigkeit von Hartgummi, Wachs, Kolophonium* mit und ohne Zusätze, *Schellack* mit und ohne Zusätze und von *Schellack-Kolophoniumgemischen* in ihrer Abhängigkeit von der Temp. Die erhaltenen Kurven zeigen zwei Haupttypen: I. Die Festigkeit nimmt mit steigender Temp. ab (Hartgummi, Wachs, Schellack); II. Die Festigkeit wächst mit steigender Temp. zunächst bis zu einem Maximalwert und nimmt dann ziemlich schnell ab (Kolophonium Maximalwert bei 30°). Während die Kurve für Schellack durch Zusätze (Terpentin, Wachs, Talk) nicht geändert oder nur wenig herabgedrückt wurde, zeigte sich das Kolophonium gegen jede Art von Beimengungen sehr empfindlich. Gemische von Kolophonium und Schellack zeigen eine Kurve, die in ihrem Verlauf der von BACH (Ztschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1904. 1300) für Flußeisen gefundenen ähnlich ist. Auch die maximale Festigkeit, die Festigkeit bei 20°, das Verhältnis dieser beiden, sowie die Temp., bei der die Festigkeit ihren Maximalwert erreicht, zeigte in der Abhängigkeit von der Zus. für

Gemische von Kolophonium und Talk resp. Schellack ähnlich Kurven wie bei Flußeisen. (Kolloid-Zeitschrift 13. 148—51. Sept. [22/6.] Erlangen. Physik. Inst.)

GROSCHUFF.

Wolfgang Ostwald, *Über die Entmischung von kolloiden Lösungen.* (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 230; C. 1913. I. 874.) Bei den von ZSIGMONDY (S. 1642) untersuchten *Entmischungsvorgängen in Hydrosol-Alkohol-Äthergemischen* handelt es sich um gewöhnliche Entmischungserscheinungen des ternären Dispersionsmittels, nicht um für die Kolloide selbst charakteristische Erscheinungen. Eine derartige Entmischung, bei welcher das Kolloid eine mehr passive Rolle spielt, ist von der Entmischung einer typischen emulsoiden Lsg. zu zwei anderen in der Konzentration von der ersten verschiedenen Kolloidstg. fundamental verschieden. — Weiter stimmt Vf. ZSIGMONDY zu, daß die Systematik der kolloidchemischen Erscheinungen je nachdem, ob die physikalisch-chemische oder die reinchemische Betrachtung vorangestellt wird, verschieden sein muß. (Kolloid-Zeitschrift 13. 170—72. Sept. Leipzig.)

GROSCHUFF.

Daniel Tyrer, *Adiabatische und isotherme Kompressibilitäten einiger Flüssigkeiten zwischen ein und zwei Atmosphären Druck.* Für Vergleichszwecke wäre es wünschenswert, die Kompressibilitäten von Fl. unter dem äußeren Druck 0 zu bestimmen; da diese Forderung jedoch experimentell unerfüllbar ist, wurden die Messungen zwischen 1—2 Atm. ausgeführt, wodurch bei der geringen Abhängigkeit der Kompressibilität vom Druck kein erheblicher Fehler entstehen kann. Von

	t°	$\alpha \cdot 10^6$	D.	dv/dt	C_p	$\beta \cdot 10^6$
Benzol	0	56,60	0,900 1	0,001 31	0,3970	82,30
	30	71,70	0,868 4	0,001 42	0,4141	102,68
	70	100,35	0,824 8	0,001 64	0,4369	142,47
			v			
Chlorbenzol	0	49,05	0,866 6	0,0 ₃ 850	—	—
	40	63,35	0,922 0	0,0 ₃ 910	0,328	84,0
	80	82,85	0,959 8	0,001 015	0,358	108,4
Toluol	0	58,59	1,130 2	0,001 24	0,3834	82,02
	30	72,25	1,167 8	0,001 27	0,4147	96,69
	70	98,05	1,221 2	0,001 45	0,4564	129,3
Chloroform	0	58,80	0,655 1	0,0 ₃ 810	0,2323	87,27
	30	73,50	0,680 4	0,0 ₃ 884	0,2353	109,27
	60	92,40	0,708 6	0,0 ₃ 990	0,2383	139,13
			D.			
Äthyläther	0	114,45	0,736 2	0,002 03	0,5290	152,3
	20	141,0	0,713 5	0,002 245	0,5527	187,1
	35	164,4	0,695 7	0,002 48	0,5704	220,3
			v			
Kohlenstofftetrachlorid	0	62,82	0,612 5	0,0 ₃ 730	0,2010	91,42
	40	84,15	0,642 8	0,0 ₃ 805	0,2022	121,9
	80	116,3	0,677 2	0,0 ₃ 96	0,2034	174,8
Kohlenstoffdisulfid	0	52,85	0,773 3	0,0 ₃ 880	0,2352	80,95
	30	63,80	0,801 1	0,0 ₃ 983	0,2401	100,6
	50	73,90	0,821 8	0,001 097	0,2433	120,9
Äthylalkohol	0	83,50	1,240 3	0,001 286	0,5487	99,56
	40	109,00	1,295 0	0,001 475	0,6478	128,6
	80	144,3	1,360 9	0,001 81	0,7692	171,0
Wasser	0	50,25	1,000 13	—0,0 ₃ 68	1,0091	50,28
	70	42,45	1,022 70	0,0 ₃ 592	1,0001	45,29
	100	42,90	1,043 43	0,0 ₃ 782	1,0043	48,18

den beiden Kompressibilitäten ist die adiabatische viel leichter zu messen. Zu ihrer Bestimmung wurde die zu untersuchende Flüssigkeit in ein zylindrisches 500 ccm-Gefäß gebracht, das an beiden Enden in Capillaren ausläuft, von denen die eine durch Hahn und Hg-Faden verschlossen ist, während die andere calibriert ist und zur Messung der Volumänderung dient. Dieses Gefäß ist bis auf die geschlossene, lange Capillare von einem gläsernen Mantelgefäß umgeben, in welchem durch eine kleine Kompressionspumpe ein durch ein angeschlossenes Manometer zu messender Druck von etwa 2 Atm. erzeugt wird. Das ganze Piezometer steht in einem Thermostaten. Bei der Entspannung des Druckes durch Öffnen eines Hahnes stellt sich das neue Niveau der sich ausdehnenden Fl. so schnell ein, daß wirklich die *adiabatische Kompressibilität*, $\alpha = (v + 0,001\ 10) / V p$, gemessen wird, wobei V das Gesamtvolumen der Fl., v die der Druckänderung p entsprechende Änderung des Volumens und 0,001 10 die Korrektur wegen der Kompressibilität des Glases ist. In allen Fällen wächst die adiabatische Kompressibilität fast linear mit der Temp., nur beim W. erfolgt Abnahme bis 72° und dann erst eine langsame Zunahme. Die Berechnung der *isothermen Kompressibilitäten* β erfolgt nach:

$$\beta = \alpha + T \left(\frac{dv}{dt} \right)^2 / J v C_p \text{ unter Benutzung von Daten aus der Literatur; da diese}$$

nicht immer in hinreichendem Maße zur Verfügung stehen, so können die Werte für dv/dt u. C_p mit Fehlern behaftet sein. In der Tabelle auf S. 1841 findet man einige Werte von α , die für die angegebene Temp. den ausgeglichenen Kurven entnommen sind, nebst den zur Berechnung von β benutzten Konstanten. Die übrigen Daten u. die Literaturnachweise sind dem Original zu entnehmen. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1675—88. Sept. Manchester. Univ.) FRANZ.

Francis Francis und Frank Henry Geake, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Konzentration des Hydroxylions*. Daß die Geschwindigkeit der katalytischen Zers. des Nitrosotriacetnamins durch Alkali (CLIBBENS, FRANCIS, Journ. Chem. Soc. London 101. 2358; C. 1913. I. 1100) als ein Maß der *Konzentration des Hydroxylions* angenommen werden kann, folgt aus der Wrkg. sehr verschiedener Basen wie NaOH, KOH, Ba(OH)₂, Na₃PO₄, Na₂HPO₄, (CH₃)₃N·OH u. (C₂H₅)₃N·OH, die stets unabhängig von der Natur der Base u. nur durch die aus der Leitfähigkeit abgeleitete Konzentration des OH' bestimmt ist. Bis hinauf zu [OH'] = 0,05-n. gilt die Gleichung: [OH'] = $k \cdot R$, wobei k , die bei t° aus der N-Entw. abgeleitete monomolekulare Geschwindigkeitskonstante ist, während $R = 1,96 \cdot 2,20^{(t-30)/10}$ ist, wenn $1,96 = k_{30}$ [OH'] u. 2,20 der Temperaturkoeffizient der Rk. ist. Zwischen 0,05- u. 0,3-n. OH' ist das Verf. nicht anwendbar, weil man keine monomolekulare Konstante erhält. Bei höheren Konzentrationen bis zu 1,4-n. sinkt die Genauigkeit und darüber hinaus noch viel mehr, da nun großen Änderungen von [OH'] nur kleine Differenzen von k entsprechen. Neutralsalze haben bei nicht zu großer Konzentration praktisch keinen Einfluß auf die Konstante; hohe Salzkonzentration vermindert aber k für einen kleinen Wert von [OH'] u. erhöht k , wenn [OH'] groß ist, was in beiden Fällen einem Zurückdrängen der Dissoziation der Base entspricht. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1722—34. Sept. Bristol. Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

Lüppo-Cramer, *Kolloidchemie u. Photographie*. (Forts. von S. 1358). XX. *Die Reifung des Quecksilberjodids durch das Licht*. (Vgl. EDERS Jahrbuch 1913. 30; Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 1. 50; Phot. Korr. 1903. 615; 1904. 402; 1913. 719; sowie KROFF, Phot. Rundschau 24. 185 [1910]). Bei Verss. über die *Verwertung des Quecksilberjodids in der Photographie* hatte Vf. keine Rotfärbung der gelblichweißen *Quecksilberjodid-Gelatineplatten* im Licht beobachtet, sondern nur eine Braunfärbung nach langer Bestrahlung (infolge Jodabspaltung),

wenn sie völlig trocken sind. Bei Belichtung der Platte unter W. erfolgt Rotfärbung (unter 5%ig. NaNO_2 -Lsg. erfolgt Grünfärbung infolge B. von Quecksilberjodür). Belichtet man eine milchige Suspension von HgJ_2 in wss. A., so erfolgt ebenfalls Rotfärbung und zwar unter beträchtlicher Verringerung der Dispersität. Die photochemische Umwandlung stellt daher eine Reifung ähnlich wie bei Halogensilber dar und ist in den trockenen Platten nur infolge mangelhafter Diffusion verhindert. (Kolloid-Zeitschrift 13. 151—56. Sept. [23/6.] Frankfurt a. M. Wiss. Lab. der Dr. C. SCHLEUSSNER-A.-G.) GROSCHUFF.

J. Stark, *Vergleich der Resultate der elektromagnetischen und der spektralen Analyse der Kanalstrahlen.* (Vgl. S. 1268). Die elektromagnetische Methode (Best. von $\frac{e}{m}$) beschränkt die Anzahl der Zusammenstöße vor und hinter der Kathode auf eine geringe Zahl. Dagegen ist für die spektrale Analyse (Zuordnung der einzelnen Linienspektren eines Elements zu bestimmten Trägern, etwa mehrwertigen Atomionen) eine große Anzahl wenig zerstreuer und dämpfender Zusammenstöße der Kanalstrahlen erforderlich. Übereinstimmung in den Resultaten beider Methoden ist vorhanden für einwertige Strahlen von H, He, C, N, O, Cl, Ar, J, Hg, für zweiwertige Strahlen von He, C, N, O, Cl, Ar, Hg, für dreiwertige Strahlen von Ar, Hg, N, für vierwertige Hg-Strahlen. Soweit keine Übereinstimmung vorhanden ist, ist die spektralanalytische Methode bzgl. des Nachweises höherer Atomionenstrahlen der elektromagnetischen überlegen, was sich aus der größeren Chance der B. derselben unter den Bedingungen der spektralen Methode erklärt. (Physikal. Ztschr. 14. 961—65. 15/10. [10/8.] Aachen. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

J. Stark, *Über die mehrfache positive Ladung chemischer Atome.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. erörtert die Frage, ob neben der stufenweisen Abtrennung von mehreren Elektronen auch die Abtrennung mehrerer Elektronen bei einem einzigen Zusammenstoße vorkommt. Er bejaht sie für die Ionisierung eines Atoms durch Kathodenstrahlen und durch Kanalstrahlen (S. 1268), sowie auch für die Selbstionisierung von Kanalstrahlen. Die positive Ladung eines chemischen Elements ist nicht durch seine Valenzzahl begrenzt, da auch außer den oberflächlichen Valenzelektronen Elektronen aus dem Innern des Atoms durch Stoß herausgelöst werden können; sonst wären auch nur einfach positiv geladene Edelgase gar nicht möglich. (Physikal. Ztschr. 14. 965—69. 15/10. [10/8.] Aachen. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

M. von Laue, *Die dreizählig-symmetrischen Röntgenstrahlenaufnahmen an regulären Krystallen.* (Vgl. S. 1268). Die Interferenzpunkte weisen auf die Existenz von verschiedenen Wellenlängen von Röntgenstrahlen hin, in deren rationalen Verhältnissen das hier gültige Spektralgesetz liegt. Die Durchrechnungen übertragen sich von ZnS ohne weiteres auf andere reguläre Krystalle; sie beruhen auf der Auffassung des regulären, holoedrischen Raumgitters als einer Art von hexagonalem, hemiedrischem Raumgitter. (Ann. der Physik [4] 42. 397—414. 23/9. [Mai] Zürich.) BYK.

W. H. Bragg, *Die Reflexion der X-Strahlen durch Krystalle* (vgl. S. 214). Die Beobachtung der Reflexion von X-Strahlen an Krystallen führt zu einer genaueren Kenntnis der Krystallstruktur. Es lassen sich, wie am Beispiel des Steinsalzes gezeigt wird, die wirklichen Dimensionen des Krystallgitters berechnen. Ferner können die absoluten Wellenlängen homogener X-Strahlen bestimmt werden, sobald man ihre Reflexionswinkel kennt. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 89. 246—47. 22/9. [26/6.] Leeds. Univ.) BUGGE.

W. L. Bragg, *Die Struktur einiger Krystalle, ermittelt durch die Beugung von X-Strahlen*. (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 43; C. 1913. I. 1323.) Vf. gibt eine Analyse der Interferenzbilder, die durch Beugung von X-Strahlen an Krystallen von *Kaliumchlorid*, *Kaliumbromid*, *Kaliumjodid*, *Flußspat* und *Zinkblende* erhalten werden. Jeder der durch die Beugung der X-Strahlen aufgedeckten Raumgitterpunkte entspricht einem einzelnen Atom. Atome, die sich in bezug auf ihr Gewicht nur geringfügig unterscheiden (z. B. K und Cl), sind als Beugungszentren nahezu äquivalent. Aus den Reflexionskurven und Interferenzmustern, die für die Alkalihalogenide erhalten wurden, geht ihre übereinstimmende Struktur hervor; die Atome sind auf einem einfachen kubischen Raumgitter in der Weise angeordnet, daß Reihen parallel zu den Würfelachsen abwechselnd Atome der einen oder der anderen Art enthalten. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 89. 248—77. 22/9. [26/6.*.])

BUGGE.

W. H. Bragg und **W. L. Bragg**, *Die Struktur des Diamants*. Vf. wendeten die LAUESche photographische Methode der X-Strahleninterferenz, sowie die BRAGGSche „Reflexionsmethode“, bei der homogene X-Strahlen in Anwendung kommen, auf die Unters. der Krystallstruktur des *Diamants* an. Beide Methoden führten übereinstimmend zu dem Resultat, daß die Kohlenstoffatome im elementaren Diamantkrystall nicht in den Punkten eines einzigen Raumgitters angeordnet sind, sondern in den Punkten zweier sich durchdringender Raumgitter liegen. Diese Raumgitter (A und B) sind in bezug aufeinander so gelagert, daß jeder Punkt von B von vier tetraederartig angeordneten Punkten von A symmetrisch umgeben ist (und umgekehrt). (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 89. 277—91. 22/9. [3/7.] Leeds und Cambridge.)

BUGGE.

J. C. Mc Lennan und **A. B. McLeod**, *Messungen der durchdringenden Erdstrahlung mit einem Wulfschen Elektrometer*. Zu den früher ausgeführten Messungen der Intensität der *durchdringenden Erdstrahlung* (vgl. Philos. Magazine [6] 24. 520; C. 1912. II. 1802) war ein WILSONSches Goldblattelektrometer benutzt worden. Neuere Messungen wurden mit einem WULFSchen Bifilarelektrometer ausgeführt, das sich besonders für Messungen auf hoher See gut bewährte. Auf dem Atlantischen Ozean wurden mit letzterem App. im Durchschnitt 4,3 Ionen pro cem u. Sekunde im geschlossenen Gefäß beobachtet, also weniger als die Messungen mit dem WILSONSchen Elektrometer ergeben hatten. Bei Messungen auf dem Lande wurden mit beiden App. übereinstimmende Resultate erzielt. (Philos. Magazine [6] 26. 740—52. Oktober. [1/7.] Toronto. Univ. Physic. Lab.)

BUGGE.

Norman Campbell, *Bemerkung über die Geschwindigkeit der δ -Strahlen*. Vf. erörtert die Resultate der Arbeit von BUMSTEAD (S. 1020). Er faßt die δ -Strahlen als Elektronen auf, die beim Durchgang geladener Teilchen durch Atome von letzteren emittiert werden. (Philos. Magazine [6] 26. 774—75. Oktober. [August.] Leeds. Univ.)

BUGGE.

H. L. Callendar, *Abhandlung über Strahlung und spezifische Wärme*. Die von EINSTEIN aus der PLANCKSchen Gleichung abgeleitete Formel gibt keine richtigen Werte für die *spezifischen Wärmen*, wenn die Frequenzen der „Reststrahlen“ in Betracht gezogen werden. Vf. entwickelt eine Theorie, die in dieser Hinsicht den experimentellen Tatsachen besser Rechnung trägt. Eine auszugsweise Wiedergabe seiner Ausführungen ist im Referat nicht möglich. (Philos. Magazine [6] 26. 787—91. Oktober.)

BUGGE.

R. Nasini und U. Bresciani, *Die Materie im überschmolzenen Zustand und die Diskontinuität einiger ihrer physikalischen Eigenschaften in der Nähe des Schmelzpunktes*. Vff. untersuchen näher die von R. MORESCHINI (Gazz. chim. ital. 30. I. 339; C. 1900. I. 1194) beschriebene Erscheinung, daß beim Abkühlen einer Reihe überschmolzener Substanzen die Abkühlungsgeschwindigkeit in der Nähe des F. sich verlangsamt. Zur Beobachtung der Abkühlung wird außer der gewöhnlichen eine Differentialmethode angewandt, die die Singularitäten an einzelnen Stellen des Abkühlungsintervalls deutlicher hervortreten läßt. Bei den Substanzen, die den Effekt von MORESCHINI zeigen (*Anethol*, *Essigsäure*, *Thymol*) wurden die Volumänderungen beim Abkühlen pyknometrisch verfolgt, aber keine Singularität in der Nähe des F. mit Sicherheit konstatiert. Dagegen ist mit dem Effekt regelmäßig ein Maximum der spezifischen Wärme verbunden, während das Umgekehrte nicht gilt. Dem Effekt entspricht weiter ein anomaler Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung. Vff. stellt zum Schluß molekulartheoretische Spekulationen über die Ursache der Erscheinung an. (Gazz. chim. ital. 43. II. 281—353. 23/9. [Sept.] Pisa. Univ.-Inst. f. allgem. Chem.) BYK.

E. Frankland Armstrong und H. E. Armstrong, *Untersuchungen über die Vorgänge in Lösungen (XXX.) und über Enzymwirkung (XX.) — Die Natur der Enzyme und ihre Wirkung als hydrolytische Agenzien*. Vff. geben in einer Art Zusammenfassung zweier getrennter Untersuchungsreihen eine neue Definition des Begriffes *Katalysator*: Er ist dasjenige Agens, welches bei Betrachtung chemischer Rkk. als elektrolytische Phänomene den Eintritt der aufeinander einwirkenden Substanzen in den Kreislauf hervorruft, wobei der Elektrolyt das eigentliche Agens ist, durch das die Änderung bewirkt wird. Diese Anschauung erlaubt umgekehrt auch den Elektrolyten als Katalysator zu betrachten, wie das z. B. bei der Säurehydrolyse esterartiger Verbb. der Fall ist. Der Unterschied gegenüber OSTWALD bei der Definition der Vff. liegt darin, daß der Katalysator nicht eine an sich schon mögliche und immer stattfindende Rk. in ihrer Geschwindigkeit verändert, sondern er macht sie durch seinen Eintritt in den Kreislauf der Einww. erst möglich. Damit zusammenhängend ist ein *Enzym* ein Körper, der nur eine Reihe von Verbb. von speziellem Typus zugehört und als solcher den Hydrolyten im Kreislauf hält, während die Hydrolyse durch die Wrkg. eines Elektrolyten hervorgerufen wird, der aus einem aktiven Radikal des Enzyms stammt. Vff. sprechen von *Acceptor* und *Agens*. Die Anwendungen dieser Definitionen auf die experimentellen Versuchsergebnisse der Vff. lassen sich zusammenfassend nicht referieren. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 86. 561—86. 26/8. [13/6.]) FRANCK.

H. E. Armstrong und H. W. Gosney, *Untersuchungen über Enzymwirkung XXI. Lipase (III)*. Es wird eine Methode beschrieben, das *fettspaltende Enzym* des Castorsaatöles durch Behandeln mit verd. SS., besonders mit Essigsäure, aktiv zu machen. Das Zymogen ist wahrscheinlich ein esterartiges Salz, das durch die „Neutralisation“ durch SS. aktiv wird. Ein Überschuß von S. wirkt hemmend auf das Enzym, das nur zur Hydrolyse der Glyceride der höheren Fettsäuren geeignet ist, u. zwar nicht in wss. Lsg. Man muß annehmen, daß die Einw. an u. zwischen Oberflächen stattfindet, die nur durch dünne Schichten von W. getrennt sind. Die Umsetzungsprodd., sowohl Fettsäuren als besonders Glycerin, wirken hemmend auf die Einw. von Enzym u. Öl. Da das Maß, in dem die Hydrolyse überhaupt stattfindet und fortschreitet, abhängig ist von den Bedingungen an der kolloiden Oberfläche, und da diese nicht in Beziehung gebracht werden können zu der Konz. der Lsg., so ist es unmöglich, das Massenwirkungsgesetz auf die beobachteten Veränderungen anzuwenden. Wahrscheinlich wandelt eine gegebene Menge Enzym

gleiche Mengen nacheinander in gleichen Zeiträumen um, wobei sich die beobachtete Abweichung von diesem Verhältnis durch die hemmenden Einflüsse der Umwandlungsprodd. nur durch die Zerstörung des Enzyms erklärt. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 86. 586—600. 26/8. [13/6.])
FRANCK.

Chester J. Farmer und Frederic Parker jr., *Die Einwirkung ultravioletten Lichtes auf die katalytische Aktivität kolloidalen Platins.* Nach Unterss. von BOVIE und FARMER zerfällt Cystin bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht unter Abspaltung von NH_3 und H_2S . Die katalytische Einw. von kolloidalem Platin auf H_2O_2 wird durch Kochen des Reaktionsgemisches zerstört. Vf. fanden, daß die Einw. von ultraviolettem Licht die gleichen Wrkgg. hervorruft, wie die Hitze. Zur vollständigen Inaktivierung und Ausscheidung des kolloidalen Platins ist eine Zeit von 5—6 Stdn. nötig, was dadurch erklärlich ist, daß die ultravioletten Strahlen nicht sehr tief in die Lsg. eindringen; ein Rühren der Fl. bedingt keine Beschleunigung der Inaktivierung des kolloidalen Platins. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1524—27. Oktober. [31/7.] Boston. Biochem. Lab. of HARVARD Medical School.)
STEINHORST.

Anorganische Chemie.

G. F. Herbert Smith, *Krystallgestalt des Stickstoffsulfids.* Im frischen Zustande durchsichtig und glänzend, an der Luft den Glanz verlierend. Pulver strohgelb. Krystalle monoklin, abgestumpften Würfeln ähnlich, $0,8879 : 1 : 0,8480$, $\beta = 90^\circ 23'$. Polysynthetische Zwillingsbildung. Starke, positive Doppelbrechung. Mittlerer Brechungsquotient ca. 2,046, kleinster ca. 1,908, also ähnlich wie beim rhombischen Schwefel. (Mineral. Mag. 16. 97—99; Ztschr. f. Krystallogr. 53. 188—89. 4/10. Ref. BUSZ.)
ETZOLD.

B. S. Felgate, *Die Einwirkung von fein verteiltem Nickel auf Stickoxyd.* Stickoxyd wird von verteiltem Ni katalytisch zersetzt unter B. von Stickstoff und Nickeloxyd. Das verwendete Nickel muß durch Reduktion von trockenem gefällten Hydroxyd in Wasserstoffatmosphäre hergestellt sein. Aus Nickelelektroden nach der Methode von BREDIG dargestelltes kolloides Ni gab kein Resultat. Die Rk. hängt scheinbar von dem Aggregatzustand und der Darst. des Nickelkatalysators ab. (Chem. News. 108. 178. 10/10. University Coll. London.)
JUNG.

Henry Wilde, *Über einige neue multiple Beziehungen der Atomgewichte elementarer Substanzen und über die Klassifizierung und die Transformationen von Neon und Helium.* Im wesentlichen schon S. 843 referiert. (Philos. Magazine [6] 26. 732—40. Oktober.)
BUGGE.

A. Gutbier, *Zur Kenntnis des kolloiden Bors.* (Vgl. AGENO und BARZETTI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 381; C. 1910. I. 1824; Gazz. chim. ital. 41. I. 415; C. 1911. II. 661.) Die durch Reduktion von Borverb. mittels Metallen entstehenden und nicht weitgehend gereinigten Reaktionsprodd. stellen Gemenge von Bor mit Boriden und anderen Verunreinigungen dar.

Experimenteller Teil (bearbeitet von M. Woernle, H. Dittmar, H. Micheler, L. von Müller, K. Boß und B. Astfalk. 1. *Die Reduktion von Bortrioxyd durch Magnesiumpulver* wurde nach MOISSAN vorgenommen und gab gleiche Resultate wie bei AGENO und BARZETTI (l. c.). Ferner ergab sich, daß die Sole durch Schütteln mit Tierkohle oder Bariumsulfat und durch längere Dialyse gegen W. bei gewöhnlicher Temp. vollständig zerstört wurden. Eine in Glas eingeschmolzene

Probe zeigte erst nach 64 Tagen einen Absatz und wurde dann rasch völlig zerstört. Frisch bereitete Sole (braungelb) ließen sich vorsichtig erwärmen, aber nicht konzentrieren weder auf dem Wasserbade noch über P_2O_5 . Im allgemeinen variierte die Beständigkeit der bei verschiedenen Verss. erhaltenen Sole erheblich. — 2. Die Reduktion von *Bortrioxyd* durch metallisches Kalium wurde nach REINITZER ausgeführt u. lieferte unter ziemlich stürmischer Rk. eine meist grünlich schwarze (etwas Fe enthaltende) M., die man grob pulverte, in überschüssiger verd. HCl eintrug, wo sie unter Gasentw. zu feinem Pulver zerfiel, und mehrmals mit W. dekantierte, bis die B. (braungelber) Hydrosole eintrat, welche ein ähnliches Verh., wie die unter 1. genannten zeigten. — 3. Die Reduktion von *Bortrioxyd* durch metallisches Natrium wurde ebenso wie bei 2. ausgeführt und gab ebenfalls ähnliche Resultate wie bei 1. (Kolloid-Zeitschrift 13. 137—43. Sept. [21/6.] Stuttgart. Lab. für Elektrochemie und techn. Chem. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

L. Karczag, *Über kolloidale Metallchloride und Metallsulfate*. Vorläufige Mitteilung. Gelegentlich der Verss. über Oxyssäurechloride (vgl. KOPETSCHNI, KARCAZAG, DRP. 262 883, S. 728) wurde beobachtet, daß beim Zusammenbringen von Natrium-salicylat mit *Thionylchlorid* Kochsalz in kolloidaler Form auftrat. Mit den verschiedenen Metallsalzen der Salicylsäure, auch mit Salzen anderer SS., z. B. der Benzoesäure, kann man auf diese Weise zu kolloidalen Metallchloriden gelangen. Man übergießt das Salz mit dem gleichen bis doppelten Volumen Thionylchlorid oder trägt die feste Substanz in dieses ein. Die so erhaltenen kolloidalen Chloride (als Beispiele werden angeführt die B. von *kolloidalem Natrium-, Calcium- und Magnesiumchlorid*) sind teilweise glasartig durchscheinend, farbig irisierend und opaleszierend, teilweise milchig getrübt oder ganz weiß; einzelne sind konsistent wie echte kolloidale Gallerten, andere wie verflüssigte Gelatine, wieder andere sind in flochtige und bröckelige Form erhalten worden. — Wendet man statt des Thionylchlorids *Sulfurylchlorid* an, so erhält man kolloidale *Metallsulfate* nach der Gleichung: $2RCOOME + SO_2Cl_2 = 2ROCl + Me_2SO_4$. (Biochem. Ztschr. 56. 117 bis 121. 4/10. [11/9.] Chem. Abt. Tierphysiol. Inst. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin.) BLOCH.

E. Schobert, *Über die Krystallisation von Chlornatrium, Bromnatrium und Jodnatrium aus Schmelzen und wässerigen Lösungen*. Im Anschluß an die Unterss. von BOEKE (Ztschr. f. Krystallogr. 45. 346; C. 1908. II. 1464) bearbeitete Vf. die binären Systeme der Natriumhalogenide im Schmelzbereich und in wss. Lsg. bei verschiedenen Temp. Es wurde genommen für NaCl F. 800°, für NaBr F. 748°. Das System NaCl-NaBr bildet eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen mit einem Minimum bei 731°, 72 Mol.-% NaBr. — NaCl-NaBr- H_2O . Aus wss. Lsg. krystallisiert NaCl unterhalb 0,15° als Dihydrat in sechseckigen Täfelchen, NaBr bildet schon unter 50,7° das monokline NaBr- $2H_2O$. Sowohl die wasserfreien Salze NaCl und NaBr, wie die Dihydrate bilden isomorphe Mischkrystalle, und bei 60° liegt eine lückenlose Reihe Na(Cl,Br) vor, bei -10° wurde für die Dihydratmischkrystalle eine Lücke wahrscheinlich gemacht. Bei 15° treten je nach dem Verhältnis von Cl : Br in der Lsg. wasserfreie oder hydratische Mischkrystalle auf. — NaBr-NaJ- H_2O . F. für NaJ 670°. Die wasserfreien Schmelzen bilden lückenlos Mischkrystalle mit Minimum bei 636°, 67 Mol.-% NaJ. Die Mischkrystalle Na(Br, J) sind bei gewöhnlicher Temp. instabil und trüben sich allmählich im Exsiccator. Entsprechend zeigen NaBr und NaJ beim Krystallisieren aus wss. Lsgg. nur geringe Mischfähigkeit. NaBr- $2H_2O$ u. NaJ- $2H_2O$ sind monoklin, ersteres ist tafelig nach (001), letzteres nach (010), Mischkrystalle scheinen beide nicht zu bilden. — NaCl-NaJ- H_2O . In trocknen Schmelzen Eutektikum bei 570°, 62,5 Mol.-% NaJ.

Das ausgeschiedene NaCl nimmt maximal 2—3 Mol.-% NaJ isomorph auf, NaJ 24 Mol.-% NaCl. Bei 60° aus wss. Lsg. auch bei hohem NaJ-Gehalt reine NaCl-Würfel, Mischkrystallbildung bei niedriger Temp. nicht merklich. Die isotropen Mischkrystalle besaßen durchweg anomale Doppelbrechung mit Schichtbau und Felderteilung. (Dissertation, Leipzig 1912; Ztschr. f. Krystallogr. 53. 186—87. 4/10. Ref. BOEKE.) ERZOLD.

William B. Bentley und B. Philips Rose, *Einige kolloidale Lösungen, die sich von Tonerdehydrat ableiten*. Bei Analysen, die neben Aluminiumhydroxyd wenig Barium enthielten, wurde beim Versetzen der essigsäuren Lsg. mit HCl ein gelatinöser Nd. erhalten; die gleiche Erscheinung tritt bei reinem Aluminiumhydroxyd ein. Durch Zertrufugieren allein ist eine Trennung des Nd. von der Flüssigkeit nicht möglich. Es ist anzunehmen, daß durch die Einw. von Essigsäure ein Hydrosol gebildet wird, welches durch Zusatz von HCl koaguliert. HCl konnte mit Erfolg nur durch HNO₃, Essigsäure durch Ameisen-, Propion- und Buttersäure ersetzt werden. Bei dem Studium verschiedener Muster mit verschiedenem Wassergehalt ergab sich, daß ein Material der Zus. Al₂O₃·6H₂O oder Al₂O₃·7H₂O aufschwellt, und sich an den Gefäßwandungen sowie an dem Rührstab festsetzt. Die erhaltene Lsg. ist so viscos, daß Luftblasen wochenlang darin festgehalten werden. Beim Versetzen mit HCl wird eine steife Gallerte erhalten, die sich nach längerer Zeit verflüssigt. Muster mit 4¹/₂—6 Mol. W. ergaben opaleszierende und viscose Lsgg., die sich beim Schütteln wie Seifenlsgg. verhalten. Beim Ansäuern mit HCl treten die oben beschriebenen Erscheinungen ein. Muster mit 2³/₄—4 Mol. W. bilden l. Lsgg., die weniger opalescent u. viscos sind. Durch HCl-Zusatz tritt Koagulation ein, es wird aber keine Gallerte gebildet. Beträgt der Gehalt an W. weniger als 2³/₄ Mol., so tritt nur bei längerem Kochen Lsg. ein. Die so erhaltene Lsg. scheint reines Aluminiumacetat zu enthalten, eine Koagulation mittels HCl tritt nicht mehr ein. Aus den Unterss. geht hervor, daß ein hoher Wassergehalt des Tonerdehydrats die B. einer kolloidalen Lsg. sehr begünstigt. Die Konzentration der verwendeten Essigsäure beträgt am besten 8%. Die Herst. einer kolloidalen Lsg. geschieht am besten durch Ausfällung von Aluminiumhydroxyd, Lösen in HCl und Wiederausfällen mit NH₄OH. Es ist dafür Sorge zu tragen, daß durch vollständiges Auswaschen ein völlig reines Prod. erzielt wird. Anwesenheit von Spuren von Salzen hindert die B. der kolloidalen Lsg. in 8%ig. Essigsäure. Die Koagulierung wird außer durch HCl durch langes Stehen und durch K₂SO₄ erreicht. Daß die kolloidale Lsg. kolloidales, basisches Acetat und nicht kolloidale Tonerde enthält, geht daraus hervor, daß beim Kochen von frisch hergestelltem Aluminiumhydroxyd mit W. für mehrere Tage, bzw. bei 140° unter Druck kein Kolloid gebildet wird. Die kolloidalen Eigenschaften der Lsg. sind mittels des Cardiodultramikroskops von ZEISS untersucht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1490—99. Okt. [15/8.] Athens, Ohio. Chem. Lab. of the Univ.) STEINHORST.

William Blum, *Die Konstitution der Aluminate*. MAHIN, INGRAHAM u. STEWART (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 30; C. 1913. I. 779) nehmen an, daß die Löslichkeit von Aluminiumhydroxyd in Basen durch die kolloidalen Eigenschaften bedingt ist u. bezweifeln die Existenz von *Aluminaten* als definierten Salzen. Bei einer Studie über die Bedingungen der quantitativen Ausfällung von Aluminiumhydroxyd erhielt Vf. Resultate, die die Existenz von definierten Aluminaten wahrscheinlich machen. Die im Original näher beschriebenen Verss. ergeben die Existenz von Aluminaten der Formeln NaAlO₂ und KAlO₂ (oder Multipeln davon) in Lsgg., die bei der Einw. der entsprechenden Alkalien auf Aluminiumhydroxyd entstehen. Wäre der Lösungsprozeß gänzlich oder zum größten Teil durch die kolloidalen

Eigenschaften des $\text{Al}(\text{OH})_3$ bedingt, so würde wahrscheinlich eine Reduktion der Alkalinität der Lsg. die Folge sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1499—1505. Okt. [8/8.] Washington D. C. Bureau of Standards.) STEINHORST.

Hiram Stanhope Luken, *Eine Studie über die Einwirkung von Schwefelmonochlorid (Schwefelchlorür) auf einige Mineralien.* (Vgl. HICKS, Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1492; C. 1911. II. 1378.) Es wurde über elf weitere, in einem Quarzglasschiffchen befindliche, feinst gepulverte Mineralien, nämlich *Feldspat (Orthoklas), Granat, Granat (Pyrop), Zirkon, Rutil, Turmalin, Hornblende, Pyroxen, Spinell, Rhodonit und Pyromorphit*, der Dampf von Schwefelchlorür in einem geeigneten Ofen bei 450—750° geleitet. Nur diejenigen aber wurden in erheblichem Grad angegriffen, welche einen ziemlichen Gehalt an Elementen enthielten, deren Chloride in Schwefelchlorür flüchtig sind. Granat (Pyrop) und Rutil können beinahe vollständig zers. werden. Aus dem Zirkon wurde durch Erhitzen im S_2Cl_2 -Dampf das Eisen vollständig entfernt. Pyromorphit kann bei 450—550° vollständig zers. werden und wird dann vollkommen l. in verd. HCl mit Ausnahme von etwa vorhandener Kieselsäure. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1464—69. Oktober. [4/8.] JOHN HARRISON Lab. of Chem. Univ. of Pennsylvania. Philadelphia.) BLOCH.

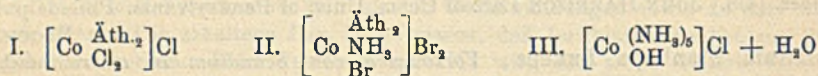
Hiram Stanhope Luken, *Vorkommen von Scandium in amerikanischem Wolframit.* In böhmischen u. sächsischen Wolframiten u. Zinnsteinen fand EBERHARD (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 38. 851; C. 1908. II. 670) als alleiniges Element der seltenen Erden *Scandium*. R. J. MEYER (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 134; C. 1908. II. 1707) hat eine Trennungsmethode für Scandium von anderen Elementen ausgearbeitet, die auch vom Vf. verwendet wird. Vf. hat Rückstände von amerikanischem Wolframit aus Colorado untersucht. Die Erzurückstände werden pro kg in 3 l kochender, konz. HCl gel. Nach 30 Min. wird filtriert, der Rückstand in verd. HCl weiter gekocht. Die Lsgg. werden pro kg Erzurückstand mit 40 g festem Natriumsilicofluorid versetzt; nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen ist das gesamte Scandiumfluorid als „salbenartiger Nd.“ ausgeschieden. Das farblose Fluorid, welches etwas SiO_2 enthält, wird mit konz. H_2SO_4 zers., mit W. verd. und das Sc als Hydroxyd mit NH_4OH ausgefällt. Durch verd. HCl wird die Umwandlung in das Chlorid ausgeführt. Das Chlorid wird mit 20%ig. Sodalsg. behandelt (vgl. MEYER u. WINTER, Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 398; C. 1910. II. 717).

Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen u. Rühren fällt das gesamte Sc als $\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3$ in Form kleiner, weißer Krystalle aus. Das Carbonat wird ins Chlorid und dieses mittels Oxalsäure in Oxalat umgewandelt; durch Erhitzen erhält man reines Sc_2O_3 , welches zu Atomgewichtsbestst. Verwendung findet. Aus dem Verhältnis $\text{R}_2\text{O}_3 : (\text{SO}_3)_2$ erhält man für das Atomgewicht des Scandiums im Mittel 44,68. Die Reinheit des Scandiums wurde durch das Fehlen anderer als für Scandium charakteristischer Linien erwiesen. Durch Prüfung der Substanz auf Radioaktivität ist ebenfalls die Reinheit bestimmt; es wurde keine Radioaktivität gefunden, die bei 0,05% Thoriumgehalt sich bereits bemerkbar gemacht haben würde. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1470—72. Okt. [4/8.] Philadelphia, PA. Univ. of Pennsylvania, JOHN HARRISON Lab. of Chem.) STEINHORST.

Yugi Shibata und G. Urbain, *Spektrochemie der Kobaltkomplexe.* Die Diagramme von 24 komplexen Co-Salzen zeigen ganz allgemein im untersuchten Teil des Spektrums 2 Minima in der Nähe von 2000 u. 3000 μ . Diese beiden Bänder scheinen das als Chromophor funktionierende dreiwertige Co zu charakterisieren. Nur die 3 Salze I., II. und III., zeigen lediglich ein Absorptionsband; die Grenze der ultravioletten Absorption scheint hier auf das am stärksten brechbare Band

überzugreifen und es zu verdecken. — Die Natur der maskierten Moleküle oder Ione, welche das Co in dem komplexen Ion begleiten, beeinflusst bald die Ordinate bald die Abszisse dieser Minima. Die relative Empfindlichkeit der Absorptionsbänder beeinflusst ebensowohl die Farbe, wie die Lage der Bänder; die Auxochrome, welche die Farbe verstärken oder verringern, werden als hyper-, bzw. hypochrom, diejenigen, welche die Lage der Bänder gegen das Rot oder Ultraviolett verschieben, als batho-, bzw. hypochrom bezeichnet.

Als Vergleichsmaterial diene Luteokobaltchlorid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. — Das Äthylendiamin (in den Formeln mit Äth. bezeichnet) ist hyperchrom, wenn die Substitution des NH_3 im Luteokobaltchlorid eine vollständige ist, es ist dagegen deutlich hypochrom, wenn die Substitution nur eine teilweise ist. W. wirkt als Substituent bathochrom. Gleichzeitig ist es, besonders in bezug auf das am stärksten brechbare Band, hyperchrom. Der Eintritt eines zweiten Mol. W. beeinflusst die Lage der beiden Minima nicht merklich, sondern verstärkt vor allem die Farbe des am wenigsten brechbaren Bandes. Die Purpureosalze unterscheiden sich in ihrer Absorption wenig von den Roseosalzen. Der Ersatz eines H_2O durch ein NH_3 in den Purpureosalzen ruft nur unbedeutende Veränderungen in dem Diagramm hervor.



Die maskierten Carbonato- u. Oxalatoione wirken bathochrom; die Absorption unterscheidet sich deutlich von derjenigen der Praseosalze. Die NO_2 -Gruppen wirken stark hyperchrom, besonders auf das am stärksten brechbare Band. Die Ggw. einer zweiten, dritten und vierten NO_2 -Gruppe ändert das Diagramm nicht wesentlich; die in diesen Molekülen vorhandenen Cl-, OH- u. C_2O_4 -Gruppen wirken auf das zweite Band als Bathochrome. — Die negativen Radikale sind, mit Ausnahme der NO_2 -Gruppe, ganz allgemein dem weniger brechbaren Band gegenüber bathochrom. Fast immer wird die Färbung der beiden Bänder durch die Substitutionen stärker beeinflusst, als deren Lage. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 593—95. [13/10.*]) DÜSTERBEHN.

E. Rutherford und H. Robinson, *Die Analyse der β -Strahlen aus Radium B und Radium C.* (Vgl. RUTHERFORD, RICHARDSON, S. 1028.) Vff. bestimmten die Geschwindigkeiten der schnelleren β -Strahlengruppen, die Radium B u. Radium C emittieren. Die Untersuchungsmethode glich der von DANYSZ angewandten (vgl. Le Radium 10. 4; C. 1913. I. 1182) und gestattete, β -Strahlen von sehr geringer Energie zu entdecken. Als β -Strahlenquellen dienten ein dünnwandiges, mit Emanation gefülltes Rohr, Drähte mit Ra B + Ra C und solche mit Ra C allein. Insbesondere wurde Wert darauf gelegt, festzustellen, welche β -Strahlen dem Ra B, bzw. Ra C allein zukommen. Nach den im Original einzusehenden Tabellen wurden ca. 50 verschiedene, vom Ra C emittierte β -Strahlengruppen nachgewiesen; die Unters. des Ra B erstreckte sich auf 16 verschiedene β -Strahlengruppen. Die Geschwindigkeiten der ersteren Gruppen liegen zwischen 0,9858 und 0,632 Lichtgeschwindigkeit, die der letzteren zwischen 0,823 und 0,365 Lichtgeschwindigkeit. In mehreren Fällen wurde beobachtet, daß Linien des β -Strahlenspektrums des Ra B mit Linien des Ra C-Spektrums zusammenfallen. (Philos. Magazine [6] 26. 717—29. Oktober. [Juli.] Manchester. Univ.) BUGGE.

Ragnar Widman, *Beiträge zur Kenntnis der Äthylaminverbindungen des Quecksilberchlorids.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 1; C. 1910. II. 1192.) Im Gleichgewicht mit Lsgg., die HgCl_2 , Äthylamin u. Äthylaminchlorhydrat in wechselnder

Konzentration enthalten, können bei gewöhnlicher Temp. und unter gewöhnlichem Druck folgende Verbindungen als feste Phasen auftreten: $HgCl_2(C_2H_5NH_2)_2$ (I.); $HgCl_2C_2H_5NH_2$ (II.); $Hg_2Cl_2C_2H_5NH$ (III.); $Hg_3Cl_2(C_2H_5N)_2$ (IV.); $Hg_5Cl_6(C_2H_5N)_2$ (V.). Alle diese Verbb. sind weiß gefärbt. Mit Lsgg., die überschüssiges Äthylamin enthalten, können Verb. I. und IV. als Bodenkörper im Gleichgewicht stehen. Verb. I. geht beim Schütteln mit W. unter Abgabe von Äthylaminchlorhydrat in Verb. IV. über, während letztere umgekehrt durch Einw. von Äthylaminchlorhydratlg. in I. überführbar ist. — Mit Lsgg., die $HgCl_2$ im Überschuß enthalten, stehen die Verbb. II., III. und V. im Gleichgewicht; sie sind analog I. und IV. durch Veränderung des Gehalts der Lsg. an Äthylaminchlorhydrat ineinander überführbar. Verb. II. läßt sich durch Schütteln einer $C_2H_5NH_2 \cdot HCl$ enthaltenden Quecksilberchloridlg. mit einer für die vollständige Fällung des Hg nicht ausreichenden Menge Äthylamin erhalten, Verb. III. aus II. durch Einw. von Quecksilberchloridlg., Verb. V. durch Einw. von konz. Quecksilberchloridlg. auf III., am besten bei Siedehitze. — Verb. II. geht beim Schütteln mit viel W. ohne Änderung der Zus. in Lsg. — Quecksilberoxyd liefert beim Schütteln mit verd. Äthylaminchlorhydratlg. zunächst Verb. IV.; bei weiterem Zusatz von $C_2H_5NH_2 \cdot HCl$ entsteht Verb. I. — Verb. III. liefert mit freiem Äthylamin Verb. IV., Verb. I. mit $HgCl_2$, Verb. II., während umgekehrt Verb. II. wieder Äthylamin unter B. von I. aufzunehmen vermag. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 5. Nr. 1. 36 Seiten. 8/5. [26/2.] Upsala. Chem. Lab.)

HÖHN.

Organische Chemie.

Hans Thacher Clarke, *Die Beziehung zwischen Restaffinität und chemischer Konstitution*. Teil IV. *Einige Verbindungen mit offener Kette*. (Teil III.: Journ. Chem. Soc. London 101. 1788; C. 1913. I. 163.) In der folgenden Tabelle findet man die Geschwindigkeitskonstanten, $k \cdot 10^3$, der dimolekularen Rk. zwischen Bromessigester und vier Gruppen tertiärer Amine in A. bei 0°, gemessen durch Titration des zeitweilig entstandenen ionisierbaren Broms:

	I.	II.	III.	IV.
n.	$C_2H_5 \cdot [CH_2]_n \cdot N(CH_3)_2$	$(CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_n \cdot N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2 \cdot [CH_2]_n \cdot N(CH_3)_2$	$CH_3O \cdot [CH_2]_n \cdot N(CH_3)_2$
2	11,4	9,7	9,5	6,7
3	10,7	9,9	16,8	9,3
4	10,3	10,6	24,9	10,6
5	11,2	10,6	20,8	10,5
6	10,9		24,5	11,5
7			27,5	

aus der hervorgeht, daß die Konstante in den Reihen I. und II. ziemlich konstant bleibt und ungefähr denselben Wert hat, daß sie aber in III. sehr stark, in IV. weniger stark zunimmt. Wenn nun auch die Ursache dieser Zunahme unbekannt ist, so könnte man doch eine regelmäßige Zunahme mit der Verlängerung der Kette erwarten. Die Prüfung dieser Annahme ergibt aber, daß die Konstante für $n = 3$ und 4 in beiden Reihen eine deutliche Exaltation zeigt, die also bei den Gliedern auftritt, die die ungesättigten Atome in 1,5- und 1,6-Stellung enthalten. Die optischen Konstanten dieser Verbb. sind in allen Fällen nahezu normal.

Experimentelles. *Dimethylbutylamin*, $C_8H_{17}N = C_2H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CH_3)_2$, aus n. Butyljodid und 2 Mol. Dimethylamin in A. bei 100° in 4 Stdn., farblose Fl., $Kp_{761} 95^\circ$, mit W. mischbar, stark basisch; Pikrat, F. 96°. — *Dimethylamylamin*,

$C_7H_{17}N = C_2H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CH_3)_2$, aus n. Amylaminhydrochlorid und 6 Tln. 40%ig. wss. Formaldehyd bei 125° in 5 Stdn., farblose Fl., Kp.₇₆₅ 122–123°, nicht unbegrenzt mischbar mit W., stark basisch; Pikrat, F. 101°. — *Dimethylhexylamin*, $C_8H_{19}N = C_2H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot N(CH_3)_2$, analog der Amylverb. dargestellt, farblose Fl., Kp.₇₆₆ 146–147°; Pikrat, F. 100°. — *Dimethylheptylamin*, $C_9H_{21}N = C_2H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot N(CH_3)_2$, aus n. Heptylbromid und 2 Mol. Dimethylamin in A. bei 100° in 10 Stdn., farblose Fl., Kp.₇₆₀ 170° (korr.); Pikrat, F. 75°. — *Dimethyloctylamin*, $C_{10}H_{23}N = C_2H_5 \cdot [CH_2]_6 \cdot N(CH_3)_2$, aus n. Octyljodid und 2 Mol. $NH(CH_3)_2$ in A. bei 100° in 6 Stdn., farblose Fl., Kp.₇₆₀ 191°, fast unl. in W.; Pikrat, F. 72°.

Dimethylisoamylamin, $(CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CH_3)_2$, aus Isoamyljodid und 2 Mol. $NH(CH_3)_2$ in A., Kp.₇₇₀ 113–114°; Pikrat, F. 132°. — *Dimethylisoheptylamin*, $C_8H_{19}N = (CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_5 \cdot N(CH_3)_2$, aus Isohexylamin und Formaldehyd, farblose Fl., Kp.₇₆₆ 139–140°, mit W. nicht in allen Verhältnissen mischbar; Pikrat, F. 132°. — *Dimethylisoheptylamin*, $C_9H_{21}N = (CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_4 \cdot N(CH_3)_2$, aus Isoheptylamin, Kp. 146–147° (aus Isoamylacetnitril, Kp. 178–180°, mittels Na u. A.), u. Formaldehyd, farblose Fl., Kp.₇₆₅ 162°, wl. in W.; Pikrat, F. 86°. — *Dimethylisooctylamin*, $C_{10}H_{23}N = (CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_6 \cdot N(CH_3)_2$, aus Isooctylamin und Formaldehyd, farblose Fl., Kp.₇₆₇ 183–184°, wl. in W.; Pikrat, F. 69°. Isooctylamin wurde aus Isoamylcyanid über Isohexylamin, Benzoylisoheptylamin, farblose Fl., Kp.₁₃ 198°, unl. in W., α -Chlorisohexan, Kp.₇₆₁ 125–126°, Isoheptancarbonsäure, Kp. ca. 230°, und Isoheptonitril, Kp. 194°, dargestellt.

Tetramethyläthylendiamin, $N(CH_3)_2 \cdot [CH_2]_2 \cdot N(CH_3)_2$ (CLARKE, l. c.). — *Tetramethyltrimethylendiamin*, $N(CH_3)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CH_3)_2$, aus Trimethylenbromid u. 4 Mol. $NH(CH_3)_2$ in A. bei 100° in 16 Stdn.; Kp.₇₆₀ 144°, $D_{18,7}^{18,7}$ 0,7837, $n_D^{18,7} = 1,4215$, $n_Y^{18,7} = 1,4362$; Chloroplatinat, F. 249° (Zers.); Pikrat, F. 207° (geringe Zers.). — *Tetramethyltetramethylendiamin*, $N(CH_3)_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot N(CH_3)_2$, aus dem diguaternären Sulfid (über Jodid [WILLSTÄTTER, HEUBNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3869; C. 1907. II. 1702], Chlorid, Hydroxyd mittels H_2S dargestellt) durch Abspaltung von Methylsulfid bei ca. 220°, Kp.₇₆₂ 168° (unkorr.), $D_{16,0}^{16,0}$ 0,8041, $n_D^{16,0} = 1,4316$, $n_Y^{16,0} = 1,4463$; Chloroplatinat, F. 238–239° (Zers.); Pikrat, F. 197° (unkorr.). — *Tetramethylpentamethylendiamin*, $C_9H_{23}N_2 = N(CH_3)_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot N(CH_3)_2$, aus α, ϵ -Dichlorpentan u. 2 Mol. $N(CH_3)_2$ in A. bei 100° in 19 Stdn.; das entstehende Chlorid wird in das Sulfid übergeführt und dieses durch Dest. in $(CH_3)_2S$ u. die ditertiäre Base gespalten; farblose Fl., Kp.₇₆₆ 190–191°, mit W. unbegrenzt mischbar, stark basisch, $D_{16,3}^{16,3}$ 0,8033, $n_D^{16,3} = 1,4327$, $n_Y^{16,3} = 1,4475$; Chloroplatinat, F. 250° (Zers.); Pikrat, F. 149°. — *Tetramethylhexamethylendiamin*, $C_{10}H_{25}N_2 = N(CH_3)_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot N(CH_3)_2$, aus Hexamethylendiamin (v. BRAUN, MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2206; C. 1905. II. 238) analog der Tetramethylenverb., farblose Fl., Kp.₇₆₅ 209–210°, mit W. unbegrenzt mischbar, stark basisch, $D_{14,5}^{14,5}$ 0,8064, $n_D^{14,5} = 1,4366$, $n_Y^{14,5} = 1,4512$; Pikrat, F. 160°. — *Tetramethylheptamethylendiamin*, $C_{11}H_{27}N_2 = N(CH_3)_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot N(CH_3)_2$, analog der Hexamethylenverb. dargestellt, farblose Fl., Kp.₇₆₀ 228–230° (korr.), unbegrenzt mit W. mischbar, $D_{13,4}^{13,4}$ 0,8177, $n_D^{13,4} = 1,4407$, $n_Y^{13,4} = 1,4553$; Pikrat, F. 120°.

Methyl- β -dimethylaminoäthyläther, $CH_3O \cdot [CH_2]_2 \cdot N(CH_3)_2$ (CLARKE, l. c.). — *Methyl- γ -dimethylaminopropyläther*, $C_8H_{19}ON = CH_3O \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CH_3)_2$, aus Methyl- γ -jodpropyläther u. 2 Mol. $NH(CH_3)_2$ in A. bei 100° in 4 Stdn., farblose Fl., Kp.₇₆₅ 129–130°, mit W. unbegrenzt mischbar, stark basisch, $D_{16,74}^{16,74}$ 0,8123, $n_D^{16,7} = 1,4091$, $n_Y^{16,7} = 1,4224$; Pikrat, F. 203–204°. — *Methyl- δ -dimethylaminobutyläther*, $C_7H_{17}ON = CH_3O \cdot [CH_2]_4 \cdot N(CH_3)_2$, erhält man durch Reduktion des aus 10 g Methyl- γ -jodpropyläther und 5 g KCN bei 4-stdg. Schütteln mit 10 ccm trockenem Methylalkohol dargestellten Nitrils mit Na und A., Methylieren der Base mit CH_3J und Alkali und Zers. des aus dem Jodid dargestellten quaternären Sulfids durch Dest., farblose Fl.,

Kp.₇₆₆ 150°, mit W. unbegrenzt mischbar, stark basisch, $D_{10}^{19,0}$ 0,8228, $n_D^{19,0} = 1,4150$, $n_D^{16,0} = 1,4280$; Pikrat, F. 108—109°. — *Methyl-ε-dimethylaminoamyläther*, $C_8H_{13}OBr = CH_3O \cdot [CH_2]_5 \cdot N(CH_3)_2$, aus Methyl-ε-bromamyläther (s. u.) und 2 Mol. $NH(CH_3)_2$ in A. bei 100° in 6 Stdn., farblose Fl., Kp.₇₆₅ 171—172°, unbegrenzt mit W. mischbar, $D_{10}^{19,0}$ 0,8221, $n_D^{19,0} = 1,4199$, $n_D^{16,0} = 1,4330$; Pikrat, F. 89°. — *Methyl-ε-bromamyläther*, $C_8H_{13}OBr$, aus 100 g α,ε-Dibrompentan in 2—3 Vol. absol. Methylalkohol bei langsamem Zusatz einer Lsg. von 10 g Na und 0,2 g KJ in Methylalkohol zur w. Lsg., Kp. 183—187°, war nicht ganz rein. — *ε-Methoxyhexonitril*, aus 20 g Methyl-ε-bromamyläther u. 20 g KCN in 30 cem Methylalkohol bei 4-stdg. Schütteln bei 100°, farbloses Öl, Kp. 213—215°, liefert bei der Reduktion mit Na u. A. *Methyl-ζ-aminohexyläther*, farblose Fl., Kp. 186°, unbegrenzt mit W. mischbar, stark basisch, der nach dem Methylieren mit CH_3J u. Alkali und Überführung in das quaternäre Sulfid in *Methyl-ζ-dimethylaminohexyläther*, $C_9H_{21}ON = CH_3O \cdot [CH_2]_6 \cdot N(CH_3)_2$, farblose, stark basische Fl., Kp.₇₆₅ 192—193°, wl. in W., $D_{10}^{19,0}$ 0,8300, $n_D^{19,0} = 1,4284$, $n_D^{16,0} = 1,4419$, Pikrat, F. 68°, verwandelt wird. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1689—1704. Sept. Berlin. Univ. Chem. Inst. Belfast. Queen's Univ. The Sir DONALD CURRIE Labb.)

FRANZ.

J. Böeseken, *Über die Lagerung der Hydroxylgruppen von Polyoxyverbindungen im Raum. Die Konfiguration der gesättigten Glykole und der α- und β-Glucose.* Der gegenseitige Einfluß von Polyalkoholen und Borsäure aufeinander hat sich als ein geeignetes Mittel erwiesen zwecks Erlangung eines tieferen Einblicks in die Lagerung der an Kohlenstoff gebundenen Hydroxylgruppen im Raum. Zunächst wurden Studien an den Hydroxylderivaten des Bzl. gemacht, weil man hier die Stellung der Hydroxylgruppen kennt. Von den Polyphenolen nehmen die o-Derivate eine Sonderstellung ein, weil nur bei ihnen eine gleichmäßige weitere Ringbildung möglich ist. Hat die Leitfähigkeitserhöhung der Borsäurelsgg. etwas zu tun mit der gegenseitigen Lage der Hydroxylgruppen, dann war zu erwarten, daß der Einfluß von Brenzcatechin und Pyrogallol ganz anders sein würde, als der von Resorcin, Hydrochinon und Phloroglucin. — Die Messungen wurden in bekannter Weise mittels Brücke und Telephon bei 25° ausgeführt. Im Original werden einige Messungsreihen vollständig mit den zugehörigen Kurven wiedergegeben.

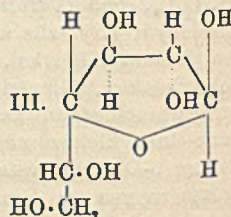
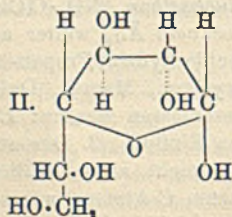
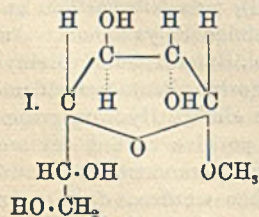
Aus den Messungen geht deutlich hervor, daß die o-Derivate die erwartete Sonderstellung einnehmen. Bei ihnen ist der Einfluß positiv u. sehr groß, während die anderen Phenole eine kleine negative Wrkg. ausüben. Obgleich dieses Resultat zu erwarten stand, war es doch auch möglich, daß zwei an benachbarten C-Atomen gebundene Hydroxylgruppen die Leitfähigkeit von Borsäure immer erhöhen, und ferner, daß eine positive Wrkg. immer ausbleibt, wenn die Hydroxylgruppen nicht an benachbarte C-Atome gebunden sind. Man untersuchte deshalb bezüglich ihrer Wrkg. auf Borsäurelsgg. einerseits eine Reihe α-Glykole, andererseits *Pentaerythrit*, $C(CH_2OH)_4$, und *Nitrotricarbinolmethan*, $NO_2 \cdot C(CH_2OH)_3$ (aus Nitromethan und Formaldehyd; Krystalle aus trockenem Ä.), weiter auch einige Polyalkohole. Aus diesen Messungen (Glykol, Monochlorhydrin, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Divinylglykol, Pinakon, Glycerin, Erythryt, Maunit, Dulcit, Sorbit, Pentaerythrit und Nitrotricarbinolmethan) kann geschlossen werden: 1. Eine einzige Hydroxylgruppe hat nur einen kleinen negativen Einfluß. 2. Der starke positive Einfluß der aromatischen o-Dioxyderivate kann nicht ausschließlich dem Vorkommen von zwei Hydroxylgruppen an benachbarten C-Atomen zugeschrieben werden, denn sonst würden die einfachen gesättigten Glykole die Leitfähigkeit erhöhen. 3. Das Fehlen einer Leitfähigkeitserhöhung bei Resorcin, Hydrochinon etc. kann nicht ausschließlich dem C-Atom zwischen den beiden hydroxyltragenden C-Atomen zugeschrieben

werden, denn sonst würden Pentaerythrit und Nitrotricarbinolmethan keinen positiven Einfluß ausüben.

Hieraus folgt, daß zwei Hydroxylgruppen allein nicht genügen, um eine Erhöhung der Leitfähigkeit hervorzurufen. Weil diese Erhöhung sicher auf der B. von komplexen Molekülen beruht, nimmt Vf. an, daß die Hydroxylgruppen eine Stellung im Raum einnehmen müssen, welche das Festhalten der Borsäure ermöglicht. — Es ist anzunehmen, daß die positive Wrkg. besonders deutlich sein wird, wenn die Hydroxylgruppen sich in derartiger Nähe zueinander befinden, daß eine weitere Ringbildung leicht stattfinden kann. Sehr leicht wird das geschehen, wenn die Hydroxylgruppen an derselben Seite und in derselben Ebene an zwei benachbarte C-Atome gebunden sind. Diese sehr günstige Lage haben vermutlich die OH-Gruppen der o-Dioxybenzolderivate, die in der Tat die Leitfähigkeit von Borsäurelsgg. sehr bedeutend erhöhen. In den m- und p-Dioxyderivaten dagegen ist eine gleichmäßige weitere Ringbildung sehr erschwert. Bei den gesättigten Glykolen liegen die OH-Gruppen wahrscheinlich in derselben Ebene an den einander gegenüberliegenden Seiten der benachbarten C-Atome. Für die Bindung der Borsäure ist diese Lage die denkbar ungünstigste; in der Tat üben die untersuchten α -Glykole nur eine geringe negative Wrkg. aus.

Den α -Glykolen dürften sich die einfachen β - und γ -Glykole anschließen; Propandiol zeigt eine kleine negative Wrkg.; ähnlich scheint sich Butandiol zu verhalten. — Je größer die Zahl der Hydroxylgruppen in den gesättigten, nicht cyclischen Polyalkoholen ist, desto günstiger wird ihre Lage. Vom Erythrit aufwärts kann auch mehr als ein Mol. Borsäure gebunden werden. Dementsprechend ist zu erwarten, daß die Leitfähigkeit mit der Zahl der Hydroxylgruppen steigt, was durch die Messungen an Glykol, Glycerin, Nitrotricarbinolmethan, Pentaerythrit, Erythrit und den Hexiten bestätigt wurde. — In der Messung der Erhöhung der Leitfähigkeit von Borsäurelsgg. scheint eine Methode gefunden zu sein, welche gestattet, u. zwar ohne daß das Gleichgewicht im Mol. erheblich geändert wird, sowohl bei gesättigten wie ungesättigten Verbb. etwas über die Lagerung der OH-Gruppen im Raum zu erfahren. — Um die Zuverlässigkeit der Methode zu prüfen, wurde die Leitfähigkeit von Borsäurelsgg. unter Hinzufügung von α - und β -Methylglucosid, Saccharose und Raffinosen gemessen. — Im Molekül dieser Saccharide existieren keine OH-Gruppen, welche paarweis günstig liegen (vgl. z. B. α -Methylglucosid I.). In der Tat üben diese Substanzen nur eine kleine negative Wrkg. auf die Leitfähigkeit von Borsäurelsgg. aus.

Vf. hat die Methode auch verwendet zur Konstitutionsbest. der reduzierenden Zucker. Durch die Unterss. über die Mutarotation ist wohl endgültig bewiesen, daß die reduzierenden Zucker mit vier oder mehr C-Atomen keine Oxyaldehyde (bezw. Oxyketone) sind, sondern daß sie einen Ring von vier C-Atomen u. einem O-Atom besitzen. Die beiden isomeren Glucosen z. B. und ihr gegenseitiger Übergang lassen sich durch II. und III. darstellen. Durch die Leitfähigkeitsmethode



des Vfs. konnte nun auch entschieden werden, welches dieser Symbole der α -Glucose zukommt. II. muß einen größeren Einfluß auf die Leitfähigkeit der Borsäure aus-

üben als die stereoisomeren Zucker; denn die zwei OH-Gruppen, welche an benachbarte C-Atome gebunden sind, befinden sich in II. an derselben Seite, in III. an gegenüberliegenden Seiten der Ringebene. Zu Anfang müssen die beiden Glucoseborsäurelsgg. eine größere, bezw. kleinere Leitfähigkeit haben als nach einiger Zeit, denn durch die Mutarotation muß die Leitfähigkeit von II. + H_3BO_3 sinken, von III. + H_3BO_3 steigen. Diese Leitfähigkeitsänderungen müssen gleichen Schritt halten mit der polarimetrisch bestimmten Mutarotation. Durch den Vers. wurde nun festgestellt, daß die Lsgg. von α -Glucose regelmäßige Leitfähigkeitsabnahme, die von β -Glucose (durch Umkrystallisieren der α -Verb. aus sd. Pyridin) dagegen Leitfähigkeitszunahme zeigen. Damit ist bewiesen, daß der α -Glucose Formel II., der β -Glucose Formel III. zukommt. Die Messungen sind im Original durch Kurven veranschaulicht. Die Mutarotationskonstante und die Konstante der Leitfähigkeitsänderungen sind gleich. — Die gleichmäßigen Leitfähigkeitsänderungen der beiden Glucoseborsäurelsgg. gestatten einen Schluß zu ziehen bezüglich des Reaktionsmechanismus der Mutarotation; wahrscheinlich verläuft die Mutarotation ohne Ringöffnung. Daß die Glucosen einfach als Oxyaldehyde auf Borsäure reagieren, ist nicht anzunehmen, denn eine offene Kette mit 5 OH-Gruppen u. einer Carbonylgruppe sollte eine sehr viel größere Zunahme der Leitfähigkeit verursachen, als die beobachtete. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2612—28. 27/9. [19/7.] Delft. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

F. H. Thies, *Die Wirkung von Alkali auf Cellulose*. Vf. folgert aus seinen Resultaten, daß sich beim Behandeln von Cellulose mit konz., wss. Alkalien keine Cellulose-Alkaliverbb. bilden. Aus 31%ig. NaOH hatte Kattun nach dem Auswaschen mit A. durchschnittlich 11,2%, aus KOH 16—17% aufgenommen. Einw. von k., mit Sauerstoff gesättigter Lauge auf Cellulose hat deutliche B. von Oxy-cellulose zur Folge; die Faser erleidet dabei eine Verringerung der Zerreibfestigkeit bis um 80%. — Die Aufnahme von Alkali durch Cellulose aus wss. Lsgg. ist dadurch zu erklären, daß der Kattun ca. 100% Fl. zurückhält. — Behandelt man Kattun mit ausgekochtem, h. W., dann mit sd. ausgekochter Lauge und schließlich wieder mit h. W. bis zur neutralen Rk. des Waschwassers, so verbleibt kein Alkali in der Faser. — Behandelt man organische Alkaliverbb., z. B. Na-Äthylat, Na-Saccharat, mit Chromsäuregemisch, so bildet sich in gleicher Zeit bedeutend mehr CO_2 als bei der Einw. auf die alkalifreien, nur mit Alkali gemischten Stammverb. (Äthylalkohol, Zucker); die nach GLADSTONE dargestellte Natroncellulose ergibt dabei keinen Unterschied gegenüber reiner Cellulose. (Färber-Ztg. 24. 393 bis 395. 15/9.) HÖHN.

Frank Baker, *Die Viscosität von Cellulosenitratlösungen*. Um den Zusammenhang zwischen Viscosität und Konzentration von Lsgg. dispersoider Stoffe einer experimentellen Prüfung zu unterziehen, wurden die Viscositäten der Lsgg. verschiedener Cellulosenitrate in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Die erhaltenen Resultate folgen nun nicht den theoretischen Formeln HATSCHES (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 301; C. 1911. I. 946), lassen sich aber durch die empirische Formel $\eta = \eta_0(1 + ac)^k$ darstellen, wo η_0 die Viscosität des Lösungsmittels, c die Konzentration des Cellulosenitrats und a und k Konstanten sind. Als Grundlage für Vergleiche kann, da getrennte Werte von a und k nur aus längeren Versuchsreihen genau genug abgeleitet werden können, die Größe ak dienen, die sich aus $(d \ln \eta / dc)_{c=0} = ak$ ergibt. Für ein bestimmtes Cellulosenitrat ändert sich nun der Einfluß auf die Viscosität des Lösungsmittels mit der Natur des letzteren, so daß, da eine chemische Veränderung des Nitrats sehr unwahrscheinlich ist, die B. einer Assoziationsverb. zwischen Lösungsmittel und

gel. Substanz angenommen werden kann, womit zugleich die Zunahme des Differentials bei wachsendem Mol.-Gew. des Lösungsmittels in der homologen Reihe der Essigsäureester erklärt wäre. Andererseits stehen die gemachten Beobachtungen auch nicht im Widerspruch mit der von SCHWARZ (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 32; C. 1913. I. 1635) gegebenen Erklärung, daß die Fluidität einer Nitrocellulose lsg. ein Kriterium für die gelatinisierende oder lösende Wrkg. des Lösungsmittels ist.

Gewöhnlich wird die hohe Viscosität von Nitrocellulose lsgg. auf das hohe Mol.-Gew. des Cellulosenitrats zurückgeführt, das natürlich von dem Mol.-Gew. der ursprünglichen Cellulose abhängen muß, so daß Cellulose lsgg. ähnliche Viscositäten haben müßten wie Nitrocellulose lsgg. gleicher Konzentration. OST (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1892; C. 1911. II. 1518) hat nun niedrige Viscositäten von verschiedenen Cellulosederivaten in ammoniakalischer Kupferoxydlsg. erhalten und ferner aus den praktisch gleichen Viscositäten von Cellulose und mercerisierter Cellulose den Schluß gezogen, daß beim *Mercerisieren* keine chemische Veränderung eintritt. Dieser Schluß steht im Widerspruch zu der Tatsache, daß nitririerte Cellulose in Aceton eine viel höhere Viscosität hat als das unter gleichen Bedingungen hergestellte Nitroprod. der mercerisierten Cellulose (vgl. auch BERL, Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 4. 81; C. 1909. I. 1275). Hiernach muß man annehmen, daß Cellulose beim Auflösen in ammoniakalischer CuO-Lsg. ähnlich wie beim Mercerisieren verändert wird.

Da nach dem meist angenommenen Zusammenhang zwischen Viscosität und Assoziation (DUNSTAN, WILSON, Journ. Chem. Soc. London 91. 89; C. 1907. I. 1009) für viele Fll. viel höhere Mol.-Gew. als nach anderen Beziehungen gefunden werden, kann die Annahme von Molekularaggregaten die hohen Viscositäten assoziierter Fll. nicht erklären. Es wird daher eine neue Theorie der *Assoziation* aufgestellt, bei welcher neben der vom Mol.-Gew. abhängigen Attraktion die Restaffinitäten von ungesättigten Gruppen, die in allen assoziierten Fll. vorkommen, mitwirken.

Experimentelles. Drei Proben technischer Nitrocellulose wurden benutzt: I. Lösliche Sprengnitrocellulose, 11,85% N, 0,30% Asche, Löslichkeit in Ä. + A. 100%. — II. Hochlösliche Nitrocellulose, 12,38% N, 0,60% Asche, Löslichkeit in Ä. + A. 97,4%. — III. Schießbaumwolle, 12,98% N, 0,30% Asche, Löslichkeit in Ä. + A. 9,6%. — Lösungsmittel. Aceton, D.⁰ 0,8146, $\eta^0 = 0,003979$; D.¹⁵ 0,7995, $\eta^{15} = 0,003441$; D.²⁵ 0,7881, $\eta^{25} = 0,003151$. — Ameisensäureäthylester, D.²⁵ 0,9164, $\eta^{25} = 0,00389$. — Essigsäuremethylester, D.²⁵ 0,9213, $\eta^{25} = 0,00391$. — Essigsäureäthylester, D.¹⁵ 0,9070, $\eta^{15} = 0,004825$; D.²⁵ 0,8948, $\eta^{25} = 0,004319$. — Essigsäurepropylester, D.²⁵ 0,8837, $\eta^{25} = 0,00555$. — Essigsäureamylester, D.²⁵ 0,8663, $\eta^{25} = 0,008075$. — Propionsäureäthylester, D.²⁵ 0,8848, $\eta^{25} = 0,005076$. — Buttersäureäthylester, D.²⁵ 0,8744, $\eta^{25} = 0,006253$. — Acetylthyl-o-toluidid, D.²⁵ 1,0082, $\eta^{25} = 0,0995$. — o-Tolyläthylcarbamidsäureäthylester, C₁₂H₁₇O₂N, aus Äthyl-o-toluidin und Chlorkohlensäureäthylester, Kp.₇₅₅ 257°, D.²⁵ 1,0225, $\eta^{25} = 0,09403$. — Phthalsäureäthylester, D.²⁵ 1,1142, $\eta^{25} = 0,1006$. Die Daten für Gemische von Fll. sind im Original nachzusehen.

Die Viscositäten wurden in OSTWALD-POISEUILLESchen Viscosimetern bestimmt; da c höchstens 2 war, konnte die D. der Fl. als D. der Lsg. angenommen werden. Für einige Lsgg. folgen hier die berechneten Konstanten, sowie die aus den Kurven abgeleiteten Werte für a k bei 25°. In Aceton: I. a = 1,024, k = 6,8, a k = 6,22; II. a = 0,4725, k = 6,8, a k = 3,22; III. a = 0,5905, k = 6,5, a k = 3,73. — I. in Ameisensäureäthylester, a k = 7,97. — I. in Essigsäuremethylester, a k = 6,98. — Essigsäureäthylester, I. a = 1,024, k = 8,78, a k = 8,52; II. a k = 4,61. — I. in Essigsäurepropylester, a = 1,024, k = 9,06, a k = 8,77. — I. in Essig-

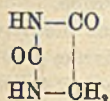
säureamylester, $a = 1,024$, $k = 9,19$, $ak = 9,37$. — Die folgenden Zahlen gelten für ak von I. Propionsäureäthylester 9,00. — Buttersäureäthylester 9,65. — Acetyl-äthyl-o-toluidid 6,03. — o-Tolyläthylcarbamidsäureäthylester 10,45. — Phthalsäure-äthylester 7,72. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1653—75. September. Ardeer.)

FRANZ.

William Smith Denham und Hilda Woodhouse, *Die Methylierung der Cellulose*. Cellulose, Kaliko und Baumwolle, wird nach längerer Behandlung mit etwas mehr als 2 Mol. NaOH auf 1 $C_6H_{10}O_5$ in 15%ig. wss. Lsg. durch Methylsulfat in ein Prod. der empirischen Zus. $C_{12}H_{19}O_9 \cdot OCH_3$ verwandelt, das der Cellulose sehr ähnlich ist, noch l. in Cuprammoniumlsg. und auch l. in salzsaurem $ZnCl_2$ ist; bei Einw. eines Gemisches von je vier Teilen Acetanhydrid und Eg. und einer Spur H_2SO_4 liefert es das *Acetylderivat* $C_{12}H_{14}O_9(OCH_3)(C_2H_5O)_3$. Bei weiterer Einwirkung von 15%ig. NaOH und Methylsulfat wird das Prod. der ersten Methylierung in *Verb.* $C_9H_9O_4 \cdot OCH_3$ übergeführt, das das *Acetylderivat* $C_9H_7O_4(OCH_3)(C_2H_5O)_2$, sowie bei Einw. von NaOH und CS_2 ein Xanthat liefert, aus dem beim Erhitzen der wss. Lsg. eine *methylierte Viscose* zurückerhalten wird. Die B. der letzteren erfolgt wahrscheinlich unter Mitwirkung eines anderen H als des bei der B. der Viscose beteiligten, da doch anzunehmen ist, daß hier das am meisten reaktionsfähige H durch $\cdot CS \cdot SNa$ ersetzt wird, das dort schon durch Methyl ersetzt ist. Die weitere Methylierung des zweiten Prod. führt zu *Verb.* $C_{24}H_{35}O_{15}(OCH_3)_5$, das bei der Acetylierung *Verb.* $C_{24}H_{25}O_{15}(OCH_3)_5(C_2H_5O)_7$ liefert. Bei der fortschreitenden Methylierung werden die trockenen Substanzen horniger im Aussehen, weniger l. in Cuprammoniumlsg. und unl. in salzsaurem $ZnCl_2$. Die angegebenen Formeln sind naturgemäß nur annähernd richtig; bei der wiederholten Behandlung mit Alkali, sowie bei den Acetylierungen treten Verluste an Methoxyl und wohl noch andere Veränderungen ein. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1735 bis 1742. September. St. Andrews. Univ. United College of St. Salvator and St. Leonard. Chem. Research Lab.)

FRANZ.

Treat B. Johnson und Robert Bengis, *Über Hydantoin. Über die Darstellung von Hydantoin aus Hippursäure*. (25. Mitteilung. 24. vgl. JOHNSON, SCOTT, S. 1469.) Das neue Verf. der Synthese von Hydantoin (vgl. nebenstehende Formel)



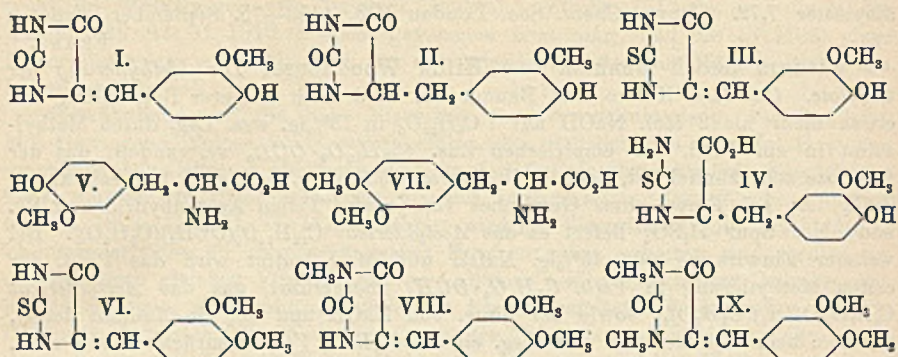
empfiehlt sich, wenn rasch und ohne viel Arbeit eine kleinere Menge desselben herbeigeschafft werden soll, und Glykokoll und Kaliumcyanat nicht zur Verfügung stehen. Es besteht in der Umwandlung von Hippursäure, $C_9H_8CO \cdot NHCH_2CO_2H$, in 2-Thio-3-benzoylhydantoin mittels Am-

moniumrhodanat nach JOHNSON u. NICOLET (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1973; Amer. Chem. Journ. 49. 202; C. 1912. I. 1104; 1913. I. 1758), u. in der Entschwefelung u. Hydrolyse dieses Thiohydantoin durch Digestion mit einer wss. Lsg. von Chloressigsäure unter Rückfluß. Die Ausbeute beträgt etwa 70% der theoretischen. — Diese Umwandlungen sind anscheinend bei allen α -Acylaminosäuren durchführbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1605—6. Oktober. [24/7.] SHEFFIELD Lab. YALE Univ. New Haven, Conn.)

BLOCH.

Treat B. Johnson und Robert Bengis, *Über Hydantoin. Synthese von 3-Methoxy-4-oxyphenylalanin und von 3,4-Dimethoxyphenylalanin*. (26. Mitteilung; 25. vgl. vorstehendes Referat.) Es wird die Synthese der in der Überschrift genannten Phenylalaninderivate, welche zum Papaverin u. Laudanosin in Beziehung stehen, mitgeteilt. — *Vanillin* u. *Methylvanillin* kondensieren sich glatt mit 2-Thiohydantoin. *Vanillin* kondensiert sich auch mit *Hydantoin* selbst. Die aus *Vanillin* u. 2-Thiohydantoin entstehende *Verb.* (III.) ergibt bei der Reduktion mit Natrium-

amalgam statt eines Thiohydantoin die Thiohydantoinssäure. Dagegen erleidet das aus Methylvanillin sich bildende Thiohydantoin keine Hydrolyse. Bei der Einw. von Sn und HCl tritt neben der Reduktion auch Entschwefelung ein.



Experimenteller Teil. 4-(3-Methoxy-4-oxybenzal)-hydantoin, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ (I.); aus Vanillin, Hydantoin, Na-Acetat und Eg. bei 175–180°; körnige Krystalle (aus verd. Essigsäure); F. 264–265° unter geringem Schäumen; geht mit Sn u. alkoh. HCl über in 4-(3-Methoxy-4-oxybenzyl)-hydantoin, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ (II.); walzenförmige Prismen; schm. bei 194–195° zu einem gelben Öl. — 2-Thio-4-(3-methoxy-4-oxybenzal)-hydantoin, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ (III.); aus Vanillin, 2-Thiohydantoin, Natriumacetat u. Eg. bei 157–167°; gelbe Nadeln (aus verd. A.); F. 232–233°; l. in konz. H_2SO_4 mit blutroter, in NaOH mit gelber Farbe; geht beim Erhitzen mit wss. Chloressigsäure in 4-(3-Methoxy-4-oxybenzal)-hydantoin über, mit Sn u. alkoh. HCl oder mit SnCl_2 und alkoh. HCl in 4-(3-Methoxy-4-oxybenzyl)hydantoin, mit Na_2Hg in alkal. Lsg. bei 80° in 3-Methoxy-4-oxybenzylthiohydantoinssäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ (IV.); viereckige Platten oder Tafeln (aus Eg.); gelbe Prismen (aus h. W.); F. 181–182° unter Aufschäumen; ll. in Bzl., unl. in Lg. — Die Hydrolyse des 4-(3-Methoxy-4-oxybenzyl)hydantoin (II.) mit h. Bariumhydroxyd führt zum 3-Methoxy-4-oxyphenylalanin, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ (V.); Prismen (aus h. W.) mit $2\text{H}_2\text{O}$; schm. bei 255–256° unter Aufschäumen; l. in verd. HCl u. in NH_3 ; gibt die MILLONsche Probe.

2-Thio-4-(3,4-dimethoxybenzal)-hydantoin, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ (VI.); aus Methylvanillin (3,4-Dimethoxybenzaldehyd), 2-Thiohydantoin, Na-Acetat u. Eg.; Prismen (aus 95%ig. A.); F. 229–230°; wird von Natriumamalgam reduziert zu 2-Thio-4-(3,4-dimethoxybenzyl)-hydantoin, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$; Krystalle (aus W.) mit 1 Mol. H_2O ; F. 102–103°; wird dann trübe u. viscos u. erst bei 120–125° durchsichtig; wird beim Erhitzen mit wss. Chloressigsäurelsg. entschwefelt zum 4-(3,4-Dimethoxybenzyl)-hydantoin, welches nicht rein erhalten und deswegen mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ hydrolysiert wurde zum 3,4-Dimethoxyphenylalanin, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ (VII.); haarförmige Krystalle, in Scheibenform gruppiert, ähnlich dem Tyrosin; F. 249–250° unter Aufschäumen; swl. in W. und A.; gibt MILLONs Probe nicht. — 1-Methyl-4-(3,4-dimethoxybenzal)-hydantoin, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ (VIII.); aus 4-(3-Methoxy-4-oxybenzal)-hydantoin mit alkoh. KOH und CH_3J ; prismatische Krystalle (aus A.); F. 218°; l. in verd. NaOH. Im Filtrat der Verb. befindet sich 1,3-Dimethyl-4-(3,4-dimethoxybenzal)-hydantoin, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ (IX.); Prismen (aus 95%ig. A.); F. 122–124°; l. in konz. H_2SO_4 mit hellroter Färbung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1606–17. Oktober. [24/7.] SHEFFIELD Lab. YALE Univ. New Haven, Conn.)

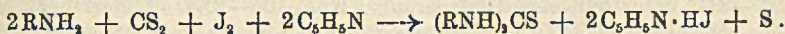
BLOCH.

Charles E. Burke, Krystallwassergehalt des Calciumsalzes der Lauronsäure. Es wurde gefunden, daß die Differenz der Angaben verschiedener Autoren: NOYES

und BURKE (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 178; C. 1912. I. 1003), FITTIG und WORINGER (LIEBIGS Ann. 227. 6) u. BREDT (Journ. f. prakt. Ch. 83. 395; 87. 20; C. 1911. I. 1817; 1913. I. 519) durch verschiedene Krystallisationsmethoden erklärt ist. Läßt man eine gesättigte Lsg. des Ca-Salzes im Vakuum langsam eindampfen, so krystallisiert das Salz mit 2 Mol. Krystallwasser aus. Wird dagegen die Verdampfung offen u. schnell vorgenommen, so resultiert ein Salz mit 3 Mol. Krystallwasser. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1647—48. Okt. Berkeley, Cal. Univ. of California.)

STEINHORST.

Harry Shipley Fry, *Neue Methoden zur Darstellung von Thiocarbaniliden*. Eine Literaturübersicht zeigt, daß die am meisten angewendeten Verf. zur Herst. von Thiocarbaniliden eine der Gleichung $2RNH_2 + CS_2 \rightarrow (RNH)_2CS + H_2S$ entsprechende Rk. einschlagen. Der Erfolg des Verf. hängt ab von den Mitteln, welche zur Wegschaffung des Schwefelwasserstoffs angewendet werden. Die Ggw. von A. als Lösungsmittel im Reaktionsgemisch und die Anwendung von alkoh. Kali oder Soda als Reagenzien zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs sind nachteilig, da sie zur B. von Thiourethanen führen und dadurch die B. von Thiocarbaniliden verhindern oder beschränken. Der Vf. schlägt zwei neue Darstellungsverf. für Thiocarbanilide vor. Bei dem einen wird der Schwefelwasserstoff durch Pyridin weggeschafft, welches vermutlich unter B. eines Pyridoniumsulfids nach der umkehrbaren Gleichung: $C_5H_5N + H_2S \rightleftharpoons C_5H_5NH(SH)$ reagiert. Nach dem zweiten Verf. werden berechnete Mengen von Jod u. Pyridin in einer CS_2 -Lsg. des Amins angewendet. Die Rk. verläuft gemäß der nachstehenden Gleichung:



Bei dem letzteren Verf. werden 75—99% der theoretischen Ausbeute erzielt. Das Verf. läßt sich zu einer quantitativen Best. von Anilin, gel. in CS_2 und Pyridin, durch Titration mit einer eingestellten Jodlsg. verwerten; die Rk. verläuft nach der Gleichung: $RNH_2 + CS_2 + J_2 + 2C_5H_5N \rightarrow RNCS + 2C_5H_5N \cdot HJ + S$. — Es wurden nach diesen beiden Verf. hergestellt: die Thiocarbanilide $(C_6H_5NH)_2CS$, $(ClC_6H_4NH)_2CS$ (o-, m- u. p-), $(NO_2C_6H_4NH)_2CS$ (m-), $HO_2CC_6H_4NH)_2CS$ (m- u. p-). Aus o- und p-Nitroanilin, sowie aus Anthranilsäure konnten keine Thioharnstoffe erhalten werden. — *Di-o-chlorthiocarbanilid*, $(ClC_6H_4NH)_2CS$; ll. rhombische Krystalle (aus CS_2); F. 130,5°. — *Di-m- und Di-p-carboxylthiocarbanilide*, $(HO_2C \cdot C_6H_4NH)_2CS$; wl. in organischen Lösungsmitteln; ll. in verd. KOH; werden durch verd. SS. aus dieser Lsg. als kreibiges Pulver gefällt; die m-Verb. schm. oberhalb 300°; die p-Verb. zers. sich, ohne zu schmelzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1539—46. Oktober. [16/8.] Dep. of Chem. Univ. Cincinnati, Ohio.)

BLOCH.

L. Claisen und O. Eisleb, *Über die Umlagerung von Phenolallylthern in die isomeren Allylphenole*. CLAISEN hat vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3157; C. 1912. II. 2097) beobachtet, daß sich Allylther mehrerer Phenole im Gegensatz zu den gesättigten Alkylthern glatt in die isomeren Allylphenole umlagern lassen. Durch Erhitzen mit Kali können die Allylphenole dann nochmals in die zugehörigen Propenylverb. umgelagert werden. Die Vf. haben die Rk. an zahlreichen anderen Beispielen weiter verfolgt, um den Geltungsbereich der Rk. festzustellen u. um zu bestimmen, in welche Stellung das Allyl wandert. Bei Phenolthern, die mindestens eine Ortho- oder Para-Stellung frei hatten, versagte die Rk. niemals. Bezüglich der Stellung zeigte sich, daß das Allyl, wenn möglich, in die o-Stellung, andernfalls in die p-Stellung zum Hydroxyl tritt. Die Kpp. und DD. der Allylphenole liegen im allgemeinen höher als die der Phenolallylther. Eine Ausnahme in dieser Beziehung bilden die Allylther solcher Phenole, bei denen

dem Hydroxyl eine negative Gruppe (NO_2 , COOR , CHO) benachbart ist. Wenn nach der ersten Allylierung und Umlagerung noch ein weiterer o- oder p-Platz frei ist, kann die Allylierung und Umlagerung wiederholt werden. Besonders glatt verlaufen die Umlagerungen bei den Derivaten der Phenolcarbonsäureester, Phenolcarbonsäure u. Phenolaldehyde. Hier kann man der ersten u. zweiten Allylierung unter Verdrängung von Carboxyl- und Formyl oft noch eine dritte folgen lassen. Andererseits kann man bei den o-Allylphenolen der Umlagerung der Allylphenole in die Propenylphenole eine dritte Umlagerung folgen lassen. Wenn man nämlich die o-Propenylphenole mit sauren Katalysatoren kocht, so wandeln sie sich in *Di-hydrocumarone* oder *Cumarane* um. Diese Cumaranumlagerung wird erst in einer späteren Abhandlung beschrieben werden.

Darst. von *Allylbromid* aus technischen Allylalkohol mit KBr und H_2SO_4 oder aus reinem Allylalkohol mit HBr -Gas. Der hierzu nötige Bromwasserstoff wird am bequemsten durch Vereinigung von Brom u. Wasserstoff mit Hilfe von platinierem Quarz gewonnen. Die Phenolallyläther werden durch Kochen der Phenole in Acetonlg. mit Allylbromid und Kaliumcarbonat erhalten. Die Umlagerung der Allyläther findet bei Kp. derselben, meist sogar schon unterhalb des Kp. statt. Die beste Temp. ist etwa $230\text{--}250^\circ$. Hier findet die Umlagerung gewöhnlich sehr rasch, in einigen Sekunden bis höchstens einigen Minuten statt. Liegt der Kp. niedriger, so geht die Umlagerung allmählich, d. h. bei längerem Kochen vor sich.

I. Die Allylumlagerung bei Phenolen mit besetzter Parastellung. *p*-Chlorphenolallyläther, $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OC}_3\text{H}_5$. Aus *p*-Chlorphenol und Allylbromid mit Kaliumcarbonat in Aceton. Farbloses Öl von starkem Anisgeruch. $D_{15}^{20} 1,131$, Kp. $232\text{--}234^\circ$ unter teilweiser Umlagerung. Kp.₁₂ $106\text{--}107^\circ$. Liefert beim Sieden *o*-Allyl-*p*-chlorphenol, $\text{C}_9\text{H}_9\text{OCl}$. Farblose Prismen aus PAe., F. 48° , Kp.₁₂ 124 bis 125° , Kp.₁₃ 137° , $D_{15}^{20} 1,171$. — *p*-Nitrobenzoylverb., $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NCl} = \text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_5)\cdot\text{OCO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$. Krystalle aus Eg., F. 82° . — *p*-Bromphenolallyläther, $\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OC}_3\text{H}_5$. Analog dargestellt. Anisartig riechendes Öl, Kp.₁₄ 126° . Lagert sich beim Kochen um in *o*-Allyl-*p*-bromphenol, $\text{C}_9\text{H}_9\text{OBr}$. Prismen aus PAe., F. 50° , Kp.₁₄ 142 bis 144° . — *p*-Nitrophenolallyläther, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N} = \text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OC}_3\text{H}_5$. Krystallinische M. F. $18,5^\circ$ (nicht 36°), Kp.₁₃ 160° ohne Zers. Lagert sich bei ca. 230° um in *o*-Allyl-*p*-nitrophenol, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$. Farblose Blättchen aus Lg., F. 79° . Kp.₁₁ 190° ; ll. in A. und Ä. Goldgelb l. in Alkali und Soda. — *p*-Oxyazobenzolallyläther, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OC}_3\text{H}_5$. Aus *p*-Oxyazobenzol, Allylbromid u. Kaliumcarbonat in Aceton. Gelbrote Nadeln oder Prismen aus Methylalkohol, F. 52° . Lagert sich beim Erhitzen in Petroleum vom Kp. 230° um in *o*-Allyl-*p*-benzozazophenol, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ON}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{C}_3\text{H}_5)$. Zu Halbkugeln vereinigte Nadeln oder Prismen aus Lg., F. $97\text{--}98^\circ$, ll. in A. und Ä. — *Benzoylderivat*. Braunrote Krystalle aus Eg., F. 92° . — *p*-Kresolallyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$. Farbloses, anisartig riechendes Öl, Kp.₁₂ 91° . Kp.₇₆₁ $211\text{--}213^\circ$, $D_{15}^{20} 0,967$. Lagert sich beim Kochen um in *o*-Allyl-*p*-kresol, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$. Farbloses Öl, Kp.₁₂ 112° , Kp.₇₆₁ $236\text{--}238^\circ$, $D_{15}^{20} 1,006$. — *p*-Nitrobenzoylverb., $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$. Nadelchen aus Eg. Prismen oder Tafelchen aus Bzl., F. 69° . Das Allylkresol lagert sich beim Erhitzen mit starker Kalilauge um in *o*-Propenyl-*p*-kresol, $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CH}_3$. Kp.₁₁ $120\text{--}124^\circ$. — *Methyläther*. Alkaliunl. Öl. — *o*-Allyl-*p*-kresolallyläther. Aus Allylkresol mit Allylbromid u. Kaliumcarbonat. Öl, Kp.₁₄ $123\text{--}127^\circ$. Lagert sich bei längerem Kochen teilweise scheinbar in *Di*-allylkresol um. Öl, Kp.₁₄ $135\text{--}145^\circ$. — *Eugenolallyläther*, $\text{C}_8\text{H}_8(\text{OC}_3\text{H}_5)(\text{OCH}_3)^2(\text{C}_3\text{H}_5)^2$. Farblose Fl., Kp.₉ 140° , $D_{15}^{20} 1,024$. Lagert sich beim Sieden um in *o*-Allyleugenol (*o*,*p*-Diallylguajacol), $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OCH}_3)^2(\text{C}_3\text{H}_5)_2$. Farbloses Öl, Kp.₁₀ 149° , Kp.₁₃ 154° , Kp.₇₅₄ $285\text{--}287^\circ$, $D_{15}^{20} 1,036$. — *p*-Nitrobenzoylverb., $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$. Nadeln aus Eg., F. 136° .

II. Die Allylumlagerung bei Phenolen mit freier Parastellung. Das

beim Erhitzen von *Guajacolallyl*äther durch Umlagerung entstehende früher (l. c.) als *C-Allylguajacol* bezeichnete Prod. ist jetzt als *o-Eugenol* (*o-Allylguajacol*), $C_8H_8(OH)(OCH_3)(C_3H_5)^6$, erwiesen. Es lagert sich beim Erhitzen mit starkem Alkali um in *o-Isoeugenol* (*o-Propenylguajacol*), $(CH_2=CH:CH)C_6H_3(OH)(OCH_3)^2$. Nadeln aus Bzn., F. 78°, Kp.₇₆₀ 267—268°. Konz. H_2SO_4 gibt violettrote Färbung. Entsteht auch aus *o-Vanillin* mit Äthylmagnesiumbromid. — *o-Eugenolallyl*äther, $C_8H_8(OC_2H_5)(OCH_3)(C_3H_5)^6$. Farbloses Öl, Kp.₁₀ 128°, D.¹⁵ 1,016. Lagert sich beim Erhitzen um in das oben beschriebene *o,p-Diallylguajacol*. — *o-Kresolallyl*äther. Farbloses, geranienartig riechendes Öl. Kp.₁₂ 85°, Kp. 205—208°, D.¹⁵ 0,969. Lagert sich beim Erhitzen um in *o-Allyl-o-kresol*, $C_{10}H_{12}O = C_6H_3(OH)(CH_2)(C_3H_5)^6$. Farbloses Öl. Kp.₁₂ 106—107°, Kp. 231—233°, D.¹⁵ 1,007. Entsteht auch aus Allyläther-*o-kresotinsäure* durch Erhitzen. — *m-Kresolallyl*äther. Farbloses Öl, Kp.₁₂ 92—94°, Kp.₇₆₀ 211—214°. — *Allyl-m-kresol*, $C_{10}H_{12}O$. Krystalle aus PAe., F. 53°, Kp.₁₁ 111 bis 112°, Kp.₇₆₀ 239—240°. — *Allyl-m-kresolallyl*äther. Kp. 230°. Lagert sich beim Erhitzen um in *Diallyl-m-kresol*, $C_{12}H_{16}O = C_6H_3(OH)(C_3H_5)_2^{2,6}(CH_2)^2$. Farbloses Öl, Kp.₁₂ 140°, Kp. 272—274°. — *o-Nitrophenolallyl*äther, $C_6H_5O_3N$. Kp.₁₂ 155°. Lagert sich beim Erhitzen um in *Allyl-o-nitrophenol*, $C_6H_5O_3N = C_6H_3(OH)(NO_2)^2(C_3H_5)^6$. Krystallinische M. F. +9°, Kp.₁₁ 126—130°. — α -*Naphtholallyl*äther, $C_{10}H_7OC_2H_5$. Öl. Lagert sich beim Erhitzen (auch schon bei der Destillation im Vakuum) um in *Allyl- α -naphthol*, $C_{13}H_{15}O = C_{10}H_6(OH)(C_3H_5)^2$. Farbloses Öl, Kp.₁₂ 171°. — *p-Nitrobenzoylverb.*, $C_{10}H_{15}O_4N$. Gelbe Nadelchen aus Eg., F. 99°. — *Benzolazoverb.*, $C_{10}H_{15}ON_2 = C_{10}H_6(OH)(C_3H_5)_2(N_2C_6H_5)^4$. Dunkelrote Kryställchen aus Tetrachlorkohlenstoff, F. 157—158°.

III. Die Allylumlagerung bei den Phenolcarbonsäuren. *Allyläther-salicylsäuremethylester* (*2-Allyloxybenzoesäuremethylester*), $C_8H_8(OC_2H_5)(COOCH_3)^1$. Farblose Fl. Kp.₁₂ 143°, D.¹⁵ 1,118. Lagert sich beim Erhitzen um in *3-Allylsalicylsäuremethylester* (*2-Oxy-3-allylbenzoesäuremethylester*), $C_8H_8(COOCH_3)(OH)^2(C_3H_5)^3$. Farbloses, süßlich riechendes Öl. Kp.₁₀ 130°, D.¹⁵ 1,120; zwl. in wss. Alkali. — *3-Allylsalicylsäureamid* (*2-Oxy-3-allylbenzamid*), $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_3(CONH_2)(OH)^2(C_3H_5)^3$. Aus vorstehendem Ester mit methylalkoh. NH_3 . Farblose Täfelchen aus Bzl. + Bzn. F. 99°. — *3-Allylsalicylsäure* (*2-Oxy-3-allylbenzoesäure*). (Schon früher beschrieben.) Liefert beim Erhitzen *o-Allylphenol*, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, Kp. 220°, Kp.₁₂ 96—100°. — *Phenylcarbaminat*, $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OCONHC_6H_5$. Farblose Nadeln aus Bzn., F. 106°. Das Allylphenol liefert mit Benzoldiazoniumchlorid das oben beschriebene *o-Allyl-p-benzolazophenol*. — *Methyläther-3-allylsalicylsäure* (*2-Methoxy-3-allylbenzoesäure*), $C_8H_8(COOH)(OCH_3)(C_3H_5)^3$. Farblose Krystalle aus Bzn., F. 53°. — *3-Allylacetylsalicylsäure* (*3-Allylspirin*), $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_3(COOH)(OCO \cdot CH_3)(C_3H_5)^3$. Aus 3-Allylsalicylsäure und Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln aus Bzl. + Bzn., F. 96°; swl. in h. W. — *Allyläther-3-allylsalicylsäuremethylester* (*2-Allyloxy-3-allylbenzoesäuremethylester*), $C_8H_8(COOCH_3)(OC_2H_5)(C_3H_5)^3$. Aus Allylsalicylsäureester mit Allylbromid und Natriummethylat. Öl, Kp.₉ 152 bis 162°. — *Allyläther-3-allylsalicylsäure* (*2-Allyloxy-3-allylbenzoesäure*), $C_{13}H_{14}O_3$. Durch Verseifung des Esters. Farblose Nadeln aus Bzn., F. 57°; wl. in W., ll. in A. und Ä. Liefert beim Erhitzen *o,o-Diallylphenol* (Öl, Kp. 256—258°) u. die im folgenden beschriebene *Diallylsalicylsäure*. — *3,5-Diallylsalicylsäuremethylester* (*2-Oxy-3,5-diallylbenzoesäuremethylester*), $C_8H_8(COOCH_3)(OH)(C_3H_5)_2^{3,5}$. Aus Allyläther-3-allylsalicylsäuremethylester beim Erhitzen durch Umlagerung. Farbloses Öl, Kp.₉ 155—165°. — *3,5-Diallylsalicylsäure* (*2-Oxy-3,5-diallylbenzoesäure*), $C_{13}H_{14}O_3$. Durch Verseifung. Farblose Nadeln aus 50%ig. Eg. oder Bzn., F. 99°. — *2-Acetoxy-3,5-diallylbenzoesäure*, $C_{15}H_{16}O_4$. Prismen aus Bzn., F. 94°. — *2-Allyloxy-3,5-diallylbenzoesäuremethylester*, $C_8H_8(COOCH_3)(OC_2H_5)(C_3H_5)^{3,5}$. Aus 3,5-Diallylsalicylsäureester mit Allylbromid und Natriummethylat. Grünlichgelbes Öl, Kp.₁₀ 180—182°. — *2-Allyloxy-*

3,5-diallylbenzoesäure, $C_{16}H_{18}O_3 = C_6H_2(COOH)^1(OC_2H_5)^2(C_2H_5)_2^{3,5}$. Durch Verseifung. Farblose Prismen aus Bzn., F. 55°. Liefert beim Erhitzen *o, o, p-Triallylphenol*, $C_{15}H_{15}O = C_6H_4(OH)^1(C_2H_5)_3^{2,4,6}$. Öl, Kp.₁₀ 152—153°, Kp.₇₆₄ 293—295°, D.¹⁵ 0,978. — *Phenylcarbaminat*. Weiße Nadeln aus Bzn., F. 97°. — *o-Kresotinsäuremethylester*, $C_8H_8(COOCH_3)^1(OH)^2(CH_3)^3$. Öl, Kp. 239°. — *Allyläther-o-kresotinsäuremethylester (2-Allyloxy-3-methylbenzoesäuremethylester)*, $C_8H_8(COOCH_3)^1(OC_2H_5)^2(CH_3)^3$. Aus vorstehendem Ester mit Allylbromid und Natriummethylat. Öl, Kp.₁₀ 130—140°. — *Allyläther-o-kresotinsäure (2-Allyloxy-3-methylbenzoesäure)*, $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_3(COOH)^1(OC_2H_5)^2(CH_3)^3$. Aus dem Ester durch Verseifung. Nadeln aus Bzn., F. 59°. Allyläther-o-kresotinsäuremethylester liefert beim Erhitzen *5-Allylo-o-kresotinsäuremethylester (2-Oxy-3-methyl-5-allylbenzoesäuremethylester)*, $C_6H_2(COOCH_3)^1(OH)^2(CH_3)^3(C_2H_5)^5$, Kp. 275—290°. — *5-Allylo-o-kresotinsäure (2-Oxy-3-methyl-5-allylbenzoesäure)*, $C_{11}H_{11}O_3$. Aus dem Ester durch Verseifung. Farblose Nadeln aus Bzl. + Bzn., F. 129°. Allyläther-o-kresotinsäure liefert beim Erhitzen teilweise vorstehende S., teilweise das oben beschriebene *Allylo-o-kresol*. — *Allyläther-4-oxybenzoesäureäthylester (4-Allyloxybenzoesäureäthylester)*, $C_8H_8(COOC_2H_5)^1(OC_2H_5)^4$. Aus 4-Oxybenzoesäureester, Allylbromid u. Kaliumcarbonat in Aceton. Farb- und geruchloses Öl, Kp.₁₀ 156°, F. —5°. (Die Angaben von SCICHLONE, Gazz. chim. ital. 12. 449, sind falsch.) *Allyläther-4-oxybenzoesäure (4-Allyloxybenzoesäure)*, $C_{10}H_{10}O_3$. Aus dem Ester durch Verseifung. Farblose Blättchen aus verd. A., F. 162° (nicht 123°, wie SCICHLONE, l. c., angibt). Der vorher beschriebene Ester gibt beim Erhitzen *4-Oxy-3-allylbenzoesäureäthylester*, $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_3(COOC_2H_5)^1(C_2H_5)^3(OH)^4$. Krystalle aus Bzn., F. 78°, Kp.₉ 185°. — *4-Oxy-3-allylbenzoesäure*, $C_{10}H_{10}O_3$. Aus dem Ester durch Verseifung. Nadelchen oder Prismen aus W., F. 128°; ll. in A. und Ä. Liefert beim Erhitzen mit starker Kalilauge *4-Oxy-3-propenylbenzoesäure*, $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_3(COOH)^1CH:CH \cdot CH_3^3(OH)^4$. Krystalle aus Bzl., F. 169°. — *4-Allyloxy-3-allylbenzoesäureäthylester*, $C_6H_3(COOC_2H_5)^1(C_2H_5)^3(OC_2H_5)^4$. Aus 4-Oxy-3-allylbenzoesäureester mit Allylbromid u. Kaliumcarbonat. Öl, Kp.₉ 176°. — *4-Allyloxy-3-allylbenzoesäure*, $C_{13}H_{14}O_3$. Aus dem Ester durch Verseifung. Farblose Blättchen aus Methylalkohol, F. 140°. Der Ester lagert sich beim Erhitzen um in *4-Oxy-3,5-diallylbenzoesäureäthylester*, $C_{15}H_{18}O_3 = C_6H_2(COOC_2H_5)^1(C_2H_5)_2^{3,5}(OH)^4$. Farblose Nadeln aus Bzn., F. 94°, Kp.₉ 184—194°. — *4-Oxy-3,5-diallylbenzoesäure*, $C_{13}H_{14}O_3$. Aus vorstehendem Ester durch Verseifung. Farblose Nadeln aus verd. Eg., F. 108°. — *4-Allyloxy-3,5-diallylbenzoesäureäthylester*, $C_6H_3(COOC_2H_5)^1(C_2H_5)_2^{3,5}(OC_2H_5)^4$. Aus 4-Oxy-3,5-diallylbenzoesäureester mit Allylbromid und Kaliumcarbonat. Farbloses Öl, Kp.₁₀ 190°. Verharzt beim Erhitzen. — *4-Allyloxy-3,5-diallylbenzoesäure*, $C_{16}H_{18}O_3$. Aus dem Ester durch Verseifung. Nadeln aus verd. Methylalkohol oder verd. Eg., F. 97°; ll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Liefert beim Erhitzen das oben beschriebene *o, o, p-Triphenylallylphenol*.

IV. Die Allylumlagerung bei den Phenolaldehyden. *Salicylaldehyd*. Darst. von reinem Aldehyd aus dem technischen über die Kupferverb. *Salicylaldehydallyläther (2-Allyloxybenzaldehyd)*, $C_8H_8(CHO)^1(OC_2H_5)^2$. Aus Salicylaldehyd und Allylbromid mit Kaliumcarbonat in A. Farbloses Öl. Kp.₁₀ 130°, D.¹⁵ 1,094. Liefert beim Erhitzen durch Umlagerung *3-Allylsalicylaldehyd (2-Oxy-3-allylbenzaldehyd)*, $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_4(CHO)^1(OH)^2(C_2H_5)^3$. Fast farbloses Öl von süßlich gewürzhaftem Geruch. D.¹⁵ 1,098, Kp.₇₅₅ 245,5—246°, Kp.₁₁ 111°. — $Cu(C_{10}H_9O_2)_2$. Olivbraune Nadeln aus CCl_4 . F. 181°. — $Fe(C_{10}H_9O_2)_3$. Schwarze Kryställchen. F. 110—111°. Dunkelrot l. in A. — *Benzylazoverb.*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$. Gelbe Nadeln oder Prismen aus PAe. F. 71°. *Oxim*, $C_{10}H_{11}O_2N$. Farblose anscheinend reguläre Krystalle aus Bzn. F. 79°. — *Acetylderivat des Oxims*, $C_{12}H_{13}O_3N$. Rechtwinklige Tafeln oder Prismen aus Bzn. F. 58°. — *Allylsalicylaldehydmethyläther (2-Methoxy-3-allylbenzaldehyd)*, $C_8H_8(CHO)^1(OCH_3)^2(C_2H_5)^3$. Farbloses Öl. Kp.₉ 128°. — *2-Methoxy-*

3-allylbenzoesäure, $C_{11}H_{12}O_2$. Aus dem Aldehyd durch Oxydation. Krystalle aus Bzn. F. 55° . — *3-Allylsalicylaldehydallyläther* (*2-Allyloxy-3-allylbenzaldehyd*), $C_6H_5 \cdot (CHO)^1(OC_3H_5)^2(C_3H_5)^3$. Aus 3-Allylsalicylaldehyd, Allylbromid, Kaliumcarbonat u. A. Farblose Fl. Kp.₁₁ 145—147°. Liefert beim Erhitzen durch Umlagerung hauptsächlich *o,o*-Diallylphenol neben *3,5*-Diallylsalicylaldehyd. — *o,o*-*Diallylphenol*, $C_{12}H_{14}O$. Farblose Fl. Kp.₇₆₆ 256,5°, D.¹⁵ 0,9905, Kp.₁₂ 120°. — *Benzolazoverb.* ($C_6H_5N_2$)⁴ $C_6H_2(OH)^1(C_3H_5)_2^{2,6}$. Rotgelbe Prismen oder Rhomben aus PAe. F. 37° . — *3,5-Diallylsalicylaldehyd* (*2-Oxy-3,5-diallylbenzaldehyd*), $C_6H_5(CHO)^1(OH)^2(C_3H_5)_2^{3,5}$. B. s. oben. Öl, Kp.₁₀ 138—143°. — *Semicarbazon*, $C_{14}H_{17}O_2N_3$. Nadeln aus A. F. 154—156°. — *Saligeninallyläther*, $C_6H_4(OC_3H_5)CH_2OH$. Aus Saligenin mit Allylbromid und Kaliumcarbonat. Farbloses Öl. Kp.₉ 133—150°. Zers. sich beim Erhitzen tiefgehend. — *4-Allyloxybenzaldehyd*, $C_6H_4(CHO)^1(OC_3H_5)^4$. Aus 4-Oxybenzaldehyd und Allylbromid. Kp.₁₀ 142°. Lagert sich beim Erhitzen um in *3-Allyl-4-oxybenzaldehyd*, $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5(CHO)^1(C_3H_5)^3(OH)^4$. Farblose Blättchen aus Bzl. + Bzn. F. 66° , Kp.₉ 179°. — *3-Allyl-4-oxybenzaldehydallyläther*, $C_6H_5(CHO)^1(C_3H_5)^3(OC_3H_5)^4$. Aus voriger Verb. mit Allylbromid. Öl, Kp.₁₀ 164°. Lagert sich beim Erhitzen um in *3,5-Diallyl-4-oxybenzaldehyd*, $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_2(CHO)^1(OH)^4(C_3H_5)_2^{3,5}$. Farblose Nadeln aus Bzn. oder verd. Eg. F. $67,5^\circ$, Kp.₁₀ 185—190°. — *3,5-Diallyl-4-allyloxybenzaldehyd*, $C_6H_2(CHO)^1(OC_3H_5)^4(C_3H_5)_2^{3,5}$. Aus vorstehender Verb. mit Allylbromid. Öl. Läßt sich auch im Vakuum nicht unverändert destillieren. Lagert sich beim Erhitzen um in das oben beschriebene *o,p*-Triallylphenol. — *o-Vanillin* (*2-Oxy-3-methoxybenzaldehyd*), $C_6H_3(CHO)^1(OH)^2(OCH_3)^2$. Kp.₁₂ 132—134°, Kp.₁₀ 128°. F. $45,5^\circ$. — *Allyläther*, $C_6H_5(CHO)^1(OC_3H_5)^2(OCH_3)^3$. Farbloses Öl. Kp.₁₂ 156—160°. Lagert sich beim Erhitzen um unter B. von *o-Eugenol* (s. oben), *5-Allyl-p-vanillin* (s. weiter unten) und *5-Allyl-o-vanillin* (*2-Oxy-3-methoxy-5-allylbenzaldehyd*), $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_2(CHO)^1(OH)^2(OCH_3)^3(C_3H_5)^5$. Tafeln oder Prismen mit PAe. oder Methylalkohol. F. 48—49°, l. in Alkalien u. Soda. Kp.₁₀ 157—167°. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{15}O_3N_3$. Farblose Nadeln aus Methylalkohol. F. 195° . — *Imid*, $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_2(CH:NH)^1(OH)^2(OCH_3)^3(C_3H_5)^5$. Gelbe Nadelchen. F. 114° . — *5-Allyl-o-vanillinallyläther* (*2-Allyloxy-3-methoxy-5-allylbenzaldehyd*), $C_6H_2(CHO)^1(OC_3H_5)^2(OCH_3)^3(C_3H_5)^5$. Aus 5-Allyl-o-vanillin mit Allylbromid. Farbloses Öl. Liefert bei der Umlagerung durch Erhitzen das oben beschriebene *o,p*-Diallylguajacol. — *Vanillinallyläther*, $C_6H_5(CHO)^1(OCH_3)^2(OC_3H_5)^4$. Aus Vanillin und Allylbromid. Farblose Fl. Auch im Vakuum nicht unverändert destillierbar. Lagert sich beim Erhitzen um in *5-Allyl-p-vanillin* (*4-Oxy-3-methoxy-5-allylbenzaldehyd*), $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_2(CHO)^1(OH)^4(OCH_3)^3(C_3H_5)^5$. Farblose Prismen aus verd. Eg. F. 85—86°, Kp.₁₂ 178°, Kp.₉ 173°. — *5-Allylvanillinallyläther* (*4-Allyloxy-3-methoxy-5-allylbenzaldehyd*), $C_6H_2(CHO)^1(OCH_3)^3(OC_3H_5)^4(C_3H_5)^5$. Aus voriger Verb. mit Allylbromid. Öl. Nicht unverändert destillierbar. Lagert sich beim Erhitzen um in das oben beschriebene *o,p*-Diallylguajacol. (LIEBIGS Ann. 401. 21—119. 10/10. [22/8.] Godesberg. Chem. Lab. von L. CLAISEN.) POSNER.

O. Stark, O. Garben und L. Klebahn, *Zur Frage der Metachinoide*. III. (II. vgl. S. 1139.) Vff. entwickeln in vorliegender Mitteilung die Anschauungen, die sich auf Grund der experimentellen Ergebnisse über ihr Metachinoid herausgebildet haben. — In der Reaktions-Benzollsg. ist der Körper zweifellos ein Metachinoid, in abgeschiedener fester Form dagegen polymerisiert. Nach eintägigem Trocknen im mit H gefüllten Vakuumexsiccator zeigte er den relativ scharfen Zers.-Punkt 303 — 305° . — Da die sämtlichen *m*-Derivate des *Tetraphenylxylylenglykols* niedriger schmelzen als die entsprechenden *p*-Derivate, so kann man schon aus dem hohen F. schließen, daß der KW-stoff in festem Zustande ein Polymeres darstellt. Andererseits ist es zweifellos, daß der Körper bei der Mol.-Gewichtsbest. bei Siedetemp.

des Chlf. depolymerisiert wird. — Grundverschieden sind die Reaktions-Benzollsgg. von den Lsgg. des wiederaufgelösten, einmal abgeschiedenen Körpers, z. B. in Chlf. Spektralanalytisch zeigen beide Lsgg. nur darin einen Unterschied, daß die ursprünglichen Reaktionslsgg. stärker absorbieren als spätere Auflösungen. Während aber die Reaktionslsgg. lebhaft fluorescieren, ist dies bei späteren Auflösungen nicht der Fall. Des weiteren färben die Reaktionslsgg. Papier u. Leinen intensiv u. dauerhaft an, spätere Auflösungen nicht.

Die Absorptionsspektren beider Lsgg. zeigten nicht die für Triarylmethyle charakteristischen beiden Banden. Es konnte bei beiden eine im Grünen beginnende kontinuierliche Absorption des blauen und violetten Lichtes festgestellt werden. Vollkommen analoge Erscheinung zeigte das p-Xylylen von THIELE. Vff. beobachteten folgende Absorptionsercheinungen:

		Absorption	
		beginnend bei	vollständig bei
Tetraphenyl-p-xylylen (THIELE) in	Benzol	$\lambda = 545$	$\lambda = 526$
	Chloroform	$\lambda = 532$	$\lambda = 476$
Tetraphenyl-m-xylylen	Benzol	$\lambda = 510$	$\lambda = 471$
	Chloroform	$\lambda = 532$	$\lambda = 438$

Der KW-stoff von THIELE wurde in bei 20° gesättigter Bzl.- und Chlf.-Lsg. untersucht. Desgleichen war die Reaktions-Benzollsg. des m-KW-stoffs bei 20° gesättigt; für die Unters. des Körpers in Chlf. wurde eine Lsg. von 1,24%o verwandt. — Die angegebenen Zahlen zeigen evident die Analogie des THIELESCHEN Parachinoids mit dem Metachinoid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2542—44. 27/9. [29/7.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

R. A. Weerman, *Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Amide ungesättigter Säuren.* (Kurze Notiz s. Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 203; 29. 18; C. 1907. II. 1167; 1910. I. 1515.) Die bei gesättigten SS. vielfach benutzte HOFMANNSCHE Rk. zur Darst. von Aminen aus Amidien hat bei ungesättigten Säureamiden versagt. Vf. hat nun gefunden, daß *Zimtsäureamid* bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit in alkoh. Lsg. *Cinnamoylstyrylharnstoff*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, liefert. Benutzt man eine alkalische Natriumhypochloritlsg., so entstehen in methylalkoh. oder weniger gut in äthylalkoh. Lsg. die betr. *Ester der Styrylcarbaminsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot NH \cdot COOR$. Diese Ester liefern bei der Verseifung mit SS. glatt *Phenylacetaldehyd*. Es gelang auch, die ersten Einwirkungsprodd. von Natriumhypochlorit auf die ungesättigten Amide, die Halogenamide, zu isolieren, die mit Barytwasser in die Ba-Salze der Styrylcarbaminsäuren übergehen. Letztere liefern mit Natriumbisulfit, bezw. Hydroxylaminchlorhydrat glatt die Bisulfitverbb., bezw. Oxime der Aldehyde.

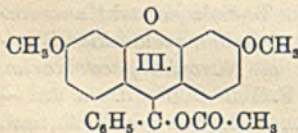
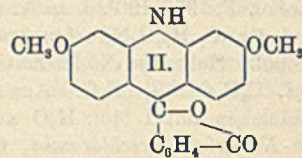
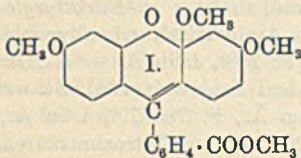
Experimenteller Teil. *Zimtsäureamid* liefert in A. mit Natriumhypochloritlsg. *Cinnamoylstyrylharnstoff*, $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Gelbliche Nadelchen aus Eg., F. 225—226°, unl. in k. W., A. und Ä., unl. in SS. und Alkalien. — *Styrylcarbaminsäuremethylester*, $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot NH \cdot COOCH_3$. Aus Zimtamid in Methylalkohol mit alkal. Natriumhypochloritlsg. Farblose, sechsseitige Platten aus A., F. 122—123°, Kp.₁₄ 181—182°, ll. in A., wl. in Ä. Liefert mit A. u. verd. Schwefelsäure *Phenylacetaldehyd*. Farbloses Öl, Kp.₂₀ 90—92°. — *Oxim*, C_8H_9ON . Nadeln aus Lg., F. 99—100°. — *Zimtsäurechloramid*, $C_6H_5ONCl = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NHCl$. Aus Zimtsäureamid mit Natriumhypochlorit u. Amylalkohol. Weiße Plättchen aus Chlf., F. 125° unter Zers., ll. in Alkalien und Carbonaten. Liefert mit Barytwasser bei gewöhnlicher Temp. das Ba-Salz der *Styrylcarbaminsäure*, $BaC_{18}H_{16}O_2N_2$. Das Salz liefert mit

Hydroxylaminchlorhydrat glatt das Oxim des Phenylacetaldehyds. — *o*-Nitrozimtsäureamid. Aus *o*-Nitrozimtsäureester und alkoh. NH_3 bei Zimmertemp. Liefert mit Methylalkohol und Natriumhypochlorit *o*-Nitrostyrylcarbaminsäuremethylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{COOCH}_3$. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 149 bis 150° , ll. in A. u. Ä. — *o*-Nitrophenylacetaldehyd, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$. Aus vorstehendem Ester mit verd. Schwefelsäure. Gelbliche, sechsseitige Platten, F. $22-23^\circ$, Kp. 133 bis 135° , ll. in A. u. Ä., wl. in k. W. (Die von FORRER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 982 als *o*-Nitrophenylacetaldehyd beschriebene Verb. ist kein solcher gewesen.) Gibt mit Lauge Rotfärbung. Liefert mit Bisulfit u. Eisenpulver Indol. — *o*-Nitrozimtsäurechloramid, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CONHCl}$. Aus *o*-Nitrozimtsäureamid, Amylalkohol u. Natriumhypochlorit. Sternförmig gruppierte Nadelchen aus Eg., F. 142° unter Zers., unl. in Ä. Die Lsg. in Lauge ist zunächst farblos, wird aber beim Erwärmen orange- bis dunkelrot. — *o*-Nitrostyrylcarbaminsäure. Das Ba-Salz entsteht aus vorstehendem Chloramid mit Barytwasser. — $\text{BaC}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_4$. Orangerote Nadeln. Verpufft beim Erhitzen; wl. in k. W. mit gelber Farbe. Das Salz liefert mit Hydroxylaminchlorhydrat *o*-Nitrophenylacetaldoxim, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$. Weiße Nadeln aus W., F. 110° , sl. in A. und Ä. — Indol, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$. Darst.: Aus *o*-Nitrostyrylcarbaminsäuremethylester mit Eisenpulver und Eg. in A. B.: Aus *o*-Nitrophenylacetaldehyd mit Bisulfit und Eisenpulver. — *m*-Nitrozimtsäureamid, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$. Weiße Nadelchen aus W., rautenförmige u. rechteckige Blättchen aus Methylalkohol, F. $195-196^\circ$, l. in A. u. h. W., unl. in Ä. — *m*-Nitrostyrylcarbaminsäuremethylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$. Aus vorstehendem Amid mit Natriumhypochlorit und Methylalkohol. Hellgelbe Nadelchen aus Bzl., F. 140° , l. in A. — *m*-Nitrophenylacetaldehyd, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + \text{H}_2\text{O}$. Aus vorstehendem Ester mit verd. Schwefelsäure. Weiße Nadelchen mit 1 Mol. H_2O aus feuchtem Ä., F. $78-79^\circ$, l. in A., unl. in Bzl. — *m*-Nitrozimtsäurechloramid, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Aus *m*-Nitrozimtsäureamid mit Amylalkohol und Natriumhypochlorit. Weiße, rautenförmige Krystalle aus Eg., F. 178° unter Zers. — *m*-Nitrostyrylcarbaminsäure. Das Ba-Salz entsteht aus vorstehendem Chloramid mit Barytwasser. — $\text{BaC}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_4$. Gelbe, rechteckige Blättchen. Das Salz gibt mit Hydroxylaminchlorhydrat *m*-Nitrophenylacetaldoxim, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$. Weiße, sechsseitige Blättchen aus Bzl., F. $105-106^\circ$, ll. in Ä. — *p*-Nitrozimtsäureamid, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$. Weiße Nadeln aus A., F. 217° , wl. in k. A., unl. in W. und Ä. Liefert mit Natriumhypochlorit und Methylalkohol *p*-Nitrostyrylcarbaminsäuremethylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$. Gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 188° . Liefert mit verd. Schwefelsäure *p*-Nitrophenylacetaldehyd. Unbeständige Krystallmasse, F. 85° . Tiefrot l. in Lauge. — *p*-Nitrozimtsäurechloramid, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Aus *p*-Nitrozimtsäureamid mit Natriumhypochlorit und Amylalkohol. Sternförmig gruppierte, weiße Nadelchen aus Eg., F. 169° unter Zers. Die Lsg. in Alkali ist farblos, wird aber beim Erwärmen orangefarbig. — *p*-Nitrostyrylcarbaminsäure. Das Ba-Salz entsteht aus vorstehendem Chloramid mit Barytwasser. — $\text{BaC}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_4$. Gelbe Nadelchen. Liefert mit Hydroxylaminchlorhydrat *p*-Nitrophenylacetaldoxim, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$. Nadeln aus Ä., F. 155° , l. in A. u. Ä., unl. in W. (LIEBIGS Ann. 401. 1-20. 10/10. [21/7.])

POSNER.

Hans von Liebig, Studien über Oxonium- und Alkalisalze von Fluoronen. (I. Vorläufige Mitteilung.) Vf. hat kürzlich (S. 506) nachgewiesen, daß das von KEHRMANN und DENGLE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 877; C. 1909. I. 1332) beschriebene Chlorid des Fluoresceintrimethylätheresters nicht einheitlich ist und keinesfalls die ihm zuerteilte Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{Cl}$ besitzt. Vf. zeigt jetzt, daß die Zus. schwankt und von der zufälligen Zus. des ausgefallenen Rohchlorids, der Dauer des Stehenlassens und des Auskrystallisierens abhängt. Aus Methylalkohol + Ä. krystallisiert, hat es die Zus. $(\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_6)_2 + 3\text{HCl} + \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$, aus W.

unkrystallisiert, die Zus. $C_{43}H_{30}O_8 + HCl + CH_3OH + 2H_2O$. Der schon früher (l. c.) beschriebene freie *Fluoresceintrimethylätherester* (*Fluoresceindimethyläthermethylester*), $C_{43}H_{30}O_8$, wurde jetzt aus k. Methylalkohol krystallisiert erhalten. Weiße Nadelchen. Sintert bei $105-110^\circ$, schäumt bei ca. 126° zum ersten, bei ca. 180° zum zweiten Male. Entsteht auch aus dem blauen K-Salz mit Methylalkohol und hat vermutlich die Konstitution I. Es liefert mit Salzsäure ein Chlorid von etwas anderen Eigenschaften, dessen Analysen vorläufig noch schwanken. Die früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 276; 86. 502; C. 1912. I. 1317; II. 2095) als *Fluoresceindimethyläther* vom F. 255° beschriebene Verb. wurde jetzt aus dem KEHRMANN'schen Chlorid mit Ammoniak erhalten. Es hat sich jetzt herausgestellt, daß der vermeintliche Dimethyläther eine Verb. $C_{32}H_{17}O_4N$ ist und vermutlich die Konstitution II. hat. Krystalle aus Bzl. + A., F. $256-257^\circ$. Liefert mit Zinkstaub und Eg. anscheinend eine Verb. $C_{32}H_{19}O_4N$, die aber die gleichen Eigenschaften wie die vorhergehende hat. Die von KEHRMANN u. LOTH (LOTH, Diss. Lausanne, 1913) für den vermeintlichen Dimethyläther angenommene Formel kann für die beschriebene Verb. $C_{32}H_{17}O_4N$ nicht zutreffen. Bei der Darst. der entsprechenden Diäthylverb. vom F. 234° entsteht als Nebenprod. eine Verb. $C_{48}H_{41}O_9N$, die vielleicht der Verbindung von KEHRMANN und LOTH entspricht. F. 221° ; zll. in A. Fluoresceintrimethylätheresterchlorid liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat den Dimethyläther vom F. 198° . Das *Dichlorid des Resorcin-*



benzeindimethyläthers liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine Verb. $C_{33}H_{30}O_8$ (III.). Farblose Blättchen mit 1 Mol. C_6H_6 aus Bzl. F. 110° unter Abgabe des Bzl.; zweiter F. 178° . Liefert beim Kochen mit A. den Äthyläther vom F. 158° . Ist gegen starke Salzsäure

beständig. Verb. $C_{31}H_{19}O_8N$. Aus dem Dichlorid des Resorcinbenzeindimethyläthers mit Ä. und Ammoniak. Schwach gelbe Krystalle aus Ä., F. $112-113^\circ$.

Aus Fluoresceinchlorid durch Bromierung erhielt Vf. ein *hellfarbiges* (farbloses?) *Eosin*, $C_{30}H_8O_5Br_4$. Zum Teil farblose Prismen aus Bzl. oder Eg. Hellrot l. in Alkali. Vermutlich entspricht dieses hellfarbige Eosin dem hellfarbigen, monomolekularen Fluorescein, das rote Eosin dem polymolekularen, roten Fluorescein, das farblose der Lactonform. Ein *hellfarbiges Eosin*, $(C_{30}H_8O_5Br_4)_2 + CHCl_3$, entsteht aus vorstehendem Präparat durch Kochen mit alkoh. Kalilauge bis zur Blaufärbung. Rötliches oder bläulichweißes, krystallinisches Pulver, F. $185-186^\circ$ unter Abgabe des Chlf.; l. in Alkali mit rein blauer Farbe und grüner Fluorescenz. (Nach dem Erhitzen auf 185° löst es sich rot in Alkali.) Tiefviolett l. in konz. H_2SO_4 . — $K_2C_{30}H_8O_5Br_4$. Braunrote Krystalle. Braunrot l. in W. — Das blaue K-Salz konnte nicht isoliert werden. — *Oxyhydrochinonbenzein*. K-Salz, $K_2C_{19}H_9O_5 + C_2H_5OH + H_2O$. Braunrote Krystalle. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2736—45. 27/9. [15/8.])

POSNER.

P. Lemoult, *Leukobasen und Farbstoffe des Diphenyläthylens*. VI. Die erste Oxydationsstufe der Cyclohexylidenleukobase, C_6H_{10} : $C[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$. Tetrahydro-malachitgrün. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 355; C. 1912. II. 1456.) Der Übergang des Tetramethyldiaminodiphenylcyclohexylidenmethans, C_6H_{10} : $C[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$,

in die Verb. $C_9H_8 : C[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ vollzieht sich unter intermediärer B. eines Oxydationsprod. von der Zus. $C_{23}H_{30}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(OH)[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$. Zur Darst. dieser *Tetrahydromalachitgrünbase*, $C_{23}H_{30}ON_2$, löst man 10 g Tetramethyldiaminodiphenylcyclohexylidenmethan in 90 ccm Eg., 6 ccm HCl und 1 l W. und behandelt die Lsg. unter Eiskühlung mit 7,2 g PbO_3 , darauf mit Na-Acetat und Na_2SO_4 . Nach 48 Stdn. filtriert man das Gemisch von $PbSO_4$ und der Verb. $C_9H_8 : C[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ ab und neutralisiert das blau gefärbte Filtrat mit NH_3 , wodurch die Verb. $C_{23}H_{30}ON_2$ als voluminöser Nd. gefällt wird. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus k. Bzl. erhält man die Verb. $C_{23}H_{30}ON_2$ in grauweißen Krystallen, die beim raschen Erhitzen erst oberhalb 160° , beim langsamen Erhitzen zwischen 130 und 135° , auf dem MAQUENNESchen Block bei ca. 145° schm., wobei sie unter Verlust von H_2O in die obige Verb. $C_9H_8 : C[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ übergehen. Die gleiche Umwandlung vollzieht sich beim Umkrystallisieren aus sd. A.

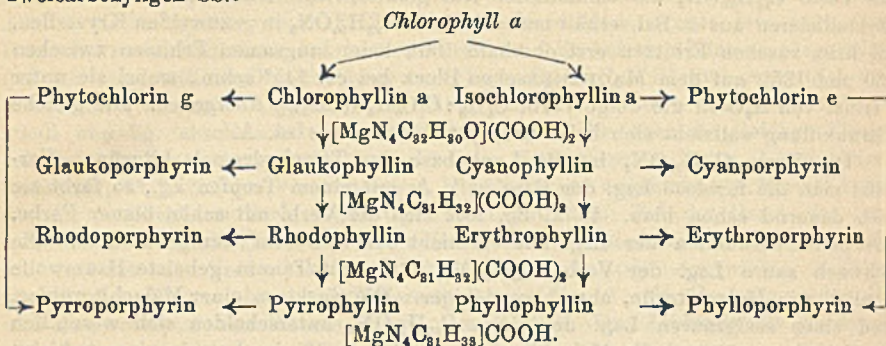
Die Verb. $C_{23}H_{30}ON_2$ ist die Leukobase des Tetrahydromalachitgrüns. Versetzt man die farblose Lsg. der Base in k. A. mit einem Tropfen Eg., so färbt sie sich dauernd schön blau. In k. Eg. löst sich die Verb. mit schön blauer Farbe, die beim Verdünnen der Lsg. mit W. nicht oder nur sehr wenig abnimmt. Die schwach saure Lsg. der Verb. $C_{23}H_{30}ON_2$ färbt mit Tannin gebeizte Baumwolle ähnlich wie Malachitgrün, aber blautichiger. Die Spektren einer Malachitgrünlsg. und einer essigsäuren Lsg. der Verb. $C_{23}H_{30}ON_2$ unterscheiden sich wesentlich voneinander; während die Malachitgrünlsg. selbst in 1% ig. Lsg. in einer Schichthöhe von 16 mm das Rot glatt durchläßt, ist die Lsg. der anderen Verb. selbst in einer Verdünnung von 1:8—9000 für Rot kaum durchlässig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 597—99. [13/10.*]) DÜSTERBEHN.

Guido Cusmano, *Die Hydrierung des Santonins. Darstellung eines Dihydro-santonins.* (LIEBIGS Ann. 400. 332—37. — C. 1913. II. 966.) CZENSNY.

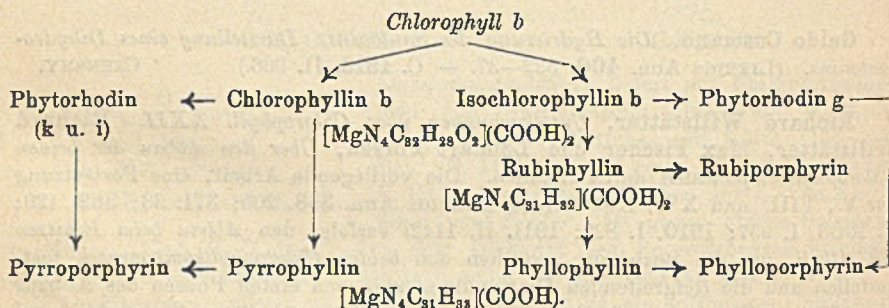
Richard Willstätter, *Untersuchungen über Chlorophyll. XXII.* Richard Willstätter, Max Fischer und Lennart Forsén, *Über den Abbau der beiden Chlorophyllkomponenten durch Alkalien.* Die vorliegende Arbeit, eine Fortsetzung der V., VIII. und XVI. Abhandlung (LIEBIGS Ann. 358. 205; 371. 33; 382. 129; C. 1908. I. 957; 1910. I. 829; 1911. II. 1142) verfolgt den *Abbau beim Erhitzen mit Alkali*, um die Beziehung zwischen den *beiden Chlorophyllkomponenten* festzustellen und die tiefgreifenden Umwandlungen in den ersten Phasen des Abbaus klarzulegen. Es wurde gefunden, daß die schon früher erhaltenen Endprodd., zwei isomere Monocarbonsäuren der Formel $MgN_4C_{31}H_{33} \cdot COOH$, *Phyllophyllin* und *Pyrrophyllin* je nach den Bedingungen des Abbaus und der Verseifung aus *jeder Chlorophyllkomponente* hervorgehen. Als Erklärung dafür wird die von WILLSTÄTER und UTZINGER (LIEBIGS Ann. 382. 138) entwickelte Lactamtheorie der braunen Phase herangezogen. Die Lactamgruppen verschwinden bei dem Abbau mit Alkali zuerst, weiterhin wird das Carboxyl β verloren. Der Unterschied der eincarboxyligen Phylline beruht wahrscheinlich auf den verschiedenen Stellungen der Carboxyle α und γ .

Als Grundlage für den Abbau dienen die Chlorophylline der a- und b-Reihe. Die rasche Verseifung in der Hitze führt zu Isochlorophyllin a und b; bei dem Eliminieren des Metalls durch S. entsteht daraus Phytochlorin e u. Phytorhodin g. Die Reihe der Isoverb., aus der die wichtigsten Mg-freien Derivate hervorgegangen sind, konnte nur durch Verseifen von Chlorophyll in Substanz dargestellt werden. Isochlorophyllinkalium wurde rein isoliert, die b-Verb. wurde nur in Lsg. einheitlich erhalten. Die Verseifung in der Kälte läßt die Chlorophylline a und b entstehen, wobei das erstere rein erhalten wurde. b-Chlorophyllin wurde einheit-

lich dargestellt, indem zuerst das Chlorophyll durch Stehen in schwach alkal. alkoh. Lsg. allomerisiert und dann in der Kälte möglichst gelinde verseift wurde. Die Chlorophylline a u. b liefern bei Zers. mit S. schwach basisches Phytochlorin g und die schwach basischen Phytorhodine k und i. Beide Reihen von Alkalisalzen sind in W. mit chlorophyllgrüner Farbe l., die Isoverb. wie Chlorophyll fluoreszierend, die Chlorophylline ohne Fluoreszenz; die freien Chlorophylline sind sehr zersetzlich. Der Abbau der Chlorophyllkomponente a ergibt die folgenden ein- u. zweicarboxyigen SS.:



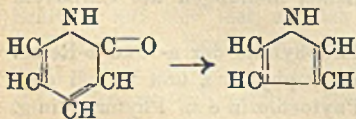
Der Abbau der Chlorophylline b, in denen wahrscheinlich noch eine zweite sauerstoffhaltige Gruppe vorhanden ist, gelang durch Erhitzen mit konz., methylalkoh. Kalilauge unter Zusatz von Pyridin:



Fünf Dicarbonsäuren der Formel $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_4$ wurden rein dargestellt und anscheinend einige weitere beobachtet. Es ist als sicher anzunehmen, daß der Phyllinkern unsymmetrisch konstituiert ist. Für die Unterscheidung und Identifizierung der Porphyrine erwies sich die quantitative Best. der Verteilung zwischen Salzsäure und Äther unentbehrlich.

Chlorophyllin a verliert beim Abbau zum Glaukophyllin sehr wahrscheinlich ein Kohlenstoffatom, das mit Sauerstoff verbunden ist. Es ist anzunehmen, daß bei dem Übergang der Chlorophylline in die blauen Verb. keine einfache CO_2 -Abspaltung, sondern eine tiefergehende Änderung des Moleküls eintritt. Bei dem Abbau der Chlorophylline scheint eine Carbonylgruppe ausgeschaltet und ein Pyrrolring neu gebildet zu werden, etwa nach vorstehendem Schema.

Experimenteller Teil. Abbau der Chlorophyllkomponente a. *Isochlorophyllinalium a*, $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{O}_8\text{N}_4\text{MgK}_3$, durch 5 Min. langes Erhitzen von reinem



Methylchlorophyllid a mit konz., methylalkoh. Kalilauge, dunkelblaues Pulver von hellgrünem Strich, zll. in Methylalkohol mit dem Chlorophyllinkalium ähnlicher grünblauer Chlorophyllfarbe unter lebhafter Fluorescenz; ll. in W. mit süßlichem Geschmack; wl. in A. und anderen organ. Solvenzien. Die alkal. Fl. nach der Verseifung gab beim Ansäuern Phytochlorin e und sehr wenig schwach basisches Chlorin. — *Cyanophyllinkalium*, erhalten aus dem Prod. der h. Verseifung des Chlorophylls a beim 4—5-stdg. Erhitzen mit der 3-fachen Menge Pyridin und der 10-fachen von methylalkoh. Lauge bei 150—155° (die alkal. Fl. war schon vor dem Erhitzen tiefblau); ll. in alkoh. Lauge und W.; als zähe M. mit NaCl-Lsg. ausgefällt. — *Cyanophyllin*, $C_{33}H_{34}O_4N_4Mg$, grüne, spindelförmige Krystalle; ll. in Ä.; aus der Lsg. des Kaliumsalzes durch saures Phosphat bei Ggw. von Ä. in blauer, intensiv fluorescierender Lsg. erhalten; aus der verd. Lsg., die dabei trüb u. grau wird, scheidet sich beim Stehen schwarzes Mg-Salz, hauptsächlich Cyanophyllinmagnesium, ab, während die Mutterlauge durch gebildetes Cyanoporphyrin rotstichiger wird. Cyanophyllin wird von 0,03%ig., nicht von 0,003%ig. Ammoniak aus Ä. extrahiert; löst sich in verd. Alkalien mit stark rotstichig blauer Farbe; läßt sich aus der alkal. Lsg. nur unter Zusatz von A. in Ä. überführen; gibt bei der Spaltung mit starker HCl die nur wenig blaustichig grüne Lsg. des Cyanoporphyrins, die beim Verdünnen mit W. immer blauer wird; eine äth. Lsg. gibt an 0,5%ig. HCl nichts ab u. färbt 1%ig. HCl schwach an; Salzsäurezahl ist 4. — *Cyanoporphyrin*, $C_{33}H_{36}O_4N_4$, aus der HCl-Lsg. durch Verdünnen u. Neutralisieren in Ä. übergeführt, in dem es sich blaustichig rot löst; lange, seidenglänzende, rotbraune Nadeln aus Eg.; krystallisiert ist es unl. in trockenem und feuchtem Ä. und A., wl. in h. A.; löst sich in 10%ig. HCl nur bei Zusatz von Ä., in 20%ig. HCl ohne Ä.; ll. in verd. NaOH mit rotbrauner Farbe, in verd. NH_3 mit brauner; ll. in wasserfreier Ameisensäure mit rötlichblauer, in dünner Schicht mit reinblauer Farbe.

Erythrophyllin, $C_{33}H_{36}O_4N_4Mg$, erhalten durch h. Verseifung von 1 g Chlorophyll a mit 3 cem Pyridin verd., mit 10 cem methylalkoh. KOH und 5-stdg. Erhitzen der gebildeten alkal. M. im Einschlußrohr auf 175—180°, aus der sich beim Verd. mit W. das in W. wl. Kaliumsalz ausscheidet; spitze, rhombenförmige Täfelchen, die spindelförmig abgerundet sind, aus Ä.; in krystallisiertem Zustande wl. in Ä. mit rein roter, fluorescierender Farbe, während die äth. Lsg. vor der Krystallisation kirschrot ist; sl. in Pyridin; ll. in Aceton u. absol. A. mit rein roter Farbe; l. in Methylalkohol; fast unl. in Chlf.; schwächer sauer als Rhodophyllin; wird erst von 1%ig. Dinatriumphosphat der äth. Lsg. entzogen; wird aus äth. Lsg. ausgefällt von 0,1%ig. KOH, das Rhodophyllin mit braunroter Farbe löst; bleibt beim Einleiten von Ammoniakgas, durch das Rhodophyllin ausgefällt wird, als Ammoniumsalz mit gelbroter Farbe in äth. Lsg.; wird von verd. Kalkwasser nicht ausgefällt, während Rhodophyllin gefällt wird; spaltet beim Erhitzen mit methylalkoh. Kalilauge auf 200—210° 1 Mol. CO_2 ab und liefert *Phyllophyllin*, das sich auch direkt beim Abbau des Isochlorophyllins bei dieser Temp. gewinnen läßt. — *Erythrophyllindimethylester*, $C_{35}H_{38}O_4N_4Mg$, lange, rote Prismen, aus dem trocknen Kaliumsalz mit Methylsulfat; wl. in Ä. u. h. Methylalkohol; l. in h. A.; gibt durch Aufnahme mit Pyridin, Verd. mit Ä. u. Herauswaschen des Pyridins mit sehr verd. HCl schwach blaustichig rote, schön fluoreszierende Ätherlsg.

Erythroporphyrin, $C_{33}H_{36}O_4N_4$, durch Eintragen feingepulverten Erythrophyllins in konz. HCl, der wenig Ä. zugefügt ist; seidenglänzende Prismen; unl. in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin u. SS.; ll. in ätherhaltiger 20%ig. HCl mit prächtig roter Farbe und blauem Tingieren, nimmt im Ammoniakstrom 2 Mole NH_3 auf, die es im evakuierten Exsiccator rasch wieder verliert. Chlorhydrat; unl. in verd. HCl; wird völlig frei von Phylloporphyrin erhalten, wenn man die Äther-

lsg. der beiden Porphyrine mit 20%ig. HCl durchschüttelt u. dann auf einen Gehalt von 2% HCl verd. — *Erythroporphyrindimethylester*, $C_{55}H_{40}O_4N_4$, durch Einw. methylalkoh. HCl auf das Porphyrin; gerade abgeschnittene Prismen, die in der Durchsicht in dünner Schicht braun, in dicker rotbraun erscheinen; in kristallisiertem Zustande etwas l. in Ä. mit leuchtend roter Farbe, ll. in Chlf.; wl. in Aceton, Methylalkohol u. h. A. Chlorhydrat; ll. in HCl; Salzsäurezahl: 6—7.

Abbau der Chlorophyllkomponente b. Reihe des b-Isochlorophyllins. Reines *Methylchlorophyllid b* wurde, in wenig Pyridin gel., 5 Minuten mit methylalkoh. Kalilauge erhitzt; die intensiv blutrot fluoreszierende alkal. Lsg. gab nach 3—4 stdg. Erhitzen auf 150—155° im Einschlußrohr bei der Spaltung ein Phyllin, das in alkoh. Lauge blaue Farbe u. starke Fluorescenz zeigt und in äth. Lsg. grün ist; ebenso zersetzlich wie Cyanophyllin; gibt ein Porphyrin, das aus seiner roten äth. Lsg. reichlich von 3%ig. HCl mit tief blaugrüner Farbe aufgenommen wird. Die nächste Stufe des Abbaus von Methylchlorophyllid b wird bei vermehrter Alkalimenge durch 3-stdg. Erhitzen mit konz. methylalkoh. Lauge auf 165—170° erreicht, wobei violett glänzendes Rubiphyllinkalium erhalten wird, aus dessen äth. Suspension man durch Ansäuern mit Mononatriumphosphat das freie *Rubiphyllin* gewinnt; dieses wird auch durch Eintragen von *Methylphäophorbid b*, resp. *Phytorhodin g* in methylalkoh. Ätzkali und 3 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit MgO auf 170° im Einschlußrohr erhalten; dreieckige Blättchen, als Krystallpulver blauschwarz; bei seiner Isolierung sll. in Ä. mit violettstichig roter Farbe und starker Fluorescenz ohne grünliche Tinktion; nach dem Umkrystallisieren unl. in Ä., zll. in A.; sll. in Pyridin mit gelbstichig roter Farbe; l. mit dunkelroter Farbe in Eg., aus dem sich Krystalle des Porphyrins ausscheiden; blautichig rot gel. von konz. H_2SO_4 ; wird aus der äth. Lsg. von 1%ig. Dinatriumphosphat sofort mit intensiv roter Farbe extrahiert. Dikaliumsalz, $C_{33}H_{33}O_4N_4MgK_2$, violett Pulver. — *Rubiphyllindimethylester*, aus ganz reinem Kaliumsalz mit neutral reagierendem Methylsulfat; olivbraune, schiefe Prismen, die bei 245° zu sintern beginnen; nach Umkrystallisieren aus feuchtem Ä. ll. in Ä. mit blauroter Farbe und starker Fluorescenz.

Rubiporphyrin, $C_{33}H_{33}O_4N_4$, durch Lösen von Rubiphyllinkalium in 20%ig. HCl; rhombenförmige, oft linsenförmige, in der Durchsicht olivbraune Blättchen; als Krystallpulver glänzend braunrot; unl. in A., Bzl., Chlf. und k. Eg., wl. in h. Eg.; bei Zusatz von etwas alkoh. Kali gelbstichig rot l. in A., aus dem bald das Kaliumsalz in dunkelroten, rhombenförmigen Tafeln ausfällt; absorbiert trocken ungefähr 2 Mole NH_3 , die es im Vakuum über P_2O_5 wieder verliert; Salzsäurezahl 4 $\frac{1}{2}$. Chlorhydrat; gerade abgeschnittene, in der Durchsicht olivbraune Prismen, deren Lsg. in 20%ig. HCl rotstichig blau, in verdünnter S. blautichig rot ist. — *Rubiporphyrindimethylester*, $C_{55}H_{40}O_4N_4$, aus dem Rubiphyllinester durch Auflösen in Eg. und aus dem freien Porphyrin mit HCl-haltigem Methylalkohol; violettglänzende, schief abgeschnittene, in der Durchsicht braunrote Prismen aus äth. Lsg.; unl. in A., Ä. und k. Eg., ll. in h. Eg. und Chlf.; die Lsg. in Eg. ist rein rot, sie wird durch einen Tropfen konz. HCl grünlichrot; Salzsäurezahl 7 $\frac{1}{2}$. — Beim Erhitzen des Isochlorophyllinkaliums mit methylalkoh. Kali über 170° entsteht *Phyllophyllin*, identisch mit dem von WILLSTÄTTER und FORSÉN (LIEBIGS Ann. 396. 188; C. 1913. I. 1975) erhaltenen Prod. — *Phytorhodin g* läßt sich bei Ggw. von Pyridin mit konz. methylalkoh. Kali stufenweise decarboxylieren; bei Umwandlung des Phytorhodins über 100° wurde ein Gemisch von Zwischenprodd. erhalten, darunter ein Porphyrin, dessen Salzsäurezahl nahe an 2 liegt und dessen Lsg. in verd. S. mit steigendem Gehalt an Substanz von Grün über Kirschrot zu tief rotstichigem Grün übergeht. Das Endprod., *Phylloporphyrin*, $C_{22}H_{38}O_4N_4$, wurde durch 6-stdg. Erhitzen der Pyridinlsg. des Phytorhodins mit starkem methyl-

alkoh. Kali auf 150—155° (Badtemp.) erhalten; es bildet braune, scharf begrenzte, rhombenförmige Tafeln.

Reihe des b-Chlorophyllins. Durch Verseifung der Chlorophyllkomponente b in Pyridinlsg. mit methylalkoh. Kali in der Kälte entsteht Chlorophyllinsalz, dem Isoverb. beigemischt ist. Durch Aufnehmen des reinen *Methylphäophorbids b* in mäßig starker methylalkoh. HCl unter Erwärmen und Eintragen der erkalteten Lsg. in methylalkoh. Kalilauge unter Abkühlung entstehen beim Erhitzen unter Zusatz von Magnesia mehrere noch unbekannte Phylline, die bis über 200° beständig sind, namentlich ein in Ä. leuchtend rotes Phyllin, dessen Porphyrin braunstichig rot ist, stark fluoresciert und mit grüner Farbe in 6%ig. HCl übergeht. Nach 5-stdg. Erhitzen bei 220° entsteht einheitliches *Pyrrorphyllin*. Aus den beiden schwach basischen *Phytorhodinen i* und *k* entsteht beim Erhitzen mit methylalkoh. Kalilauge ohne Zusatz von Magnesia bei 170—175° ein zweicarboxyliges Porphyrin, bei 205—210° homogenes *Pyrrporphyrin*, $C_{82}H_{86}O_2N_4$, broncerote Nadeln und spindelförmige Blättchen, l. in Ä. mit braunstichiger Farbe und starker Fluorescenz.

Aus *Chlorophyll b* werden durch Verseifen mit Alkali in der Kälte und Abspaltung des Magnesiums 2 schwach basische Phytorhodine erhalten, *Phytorhodin k* und *i*, die sich durch sehr sorgfältige Fraktionierung mit 14%ig. HCl trennen lassen. Bei Verseifung von Phäophytin oder Methylphäophorbid b in verd. äth. Lsg. mit methylalkoh. KOH in der Kälte entsteht viel Rhodin k, daneben wenig i; Chlorophyll oder Methylechlorophyllid b liefert bei Verseifung mit k. Lauge etwa zur Hälfte stark basisches Rhodin, zur Hälfte die 2 schwächer basischen; bei Verseifung in alkoh. Lsg. allomerisierter Präparate mit Lauge wurde neben überwiegendem Rhodin k wenig i gewonnen; dagegen wurden nach vorhergehender Allomerisation in PAe. reichliche Mengen der beiden schwach basischen Rhodine erhalten. Beide Rhodine sind methoxylfrei; sie sind swl. in Ä., wl. in k. A., zll. in w. A. mit rotbrauner Farbe, ll. in Aceton; die Lsgg. in Ä. sind mehr braunstichig als die von Phytorhodin g; in Pyridin ist Phytorhodin k mehr rotstichig, i eher gelbstichig braunrot. Die Phytorhodine lösen sich in 20%ig. HCl mit lichtgrüner, in Ammoniak mit brauner Farbe; in verd. methylalkoh. KOH ist Phytorhodin k schön rot, i gelb; mit Caesiumhydroxyd in methylalkoh. Lsg. gibt Phytorhodin k in A. gel. eine tiefrote, i eine olivgrüne Lsg.; mit überschüssiger Caesiumlauge wird k dunkelgrün, i hellgrün; der Farbwechsel ist auf B. von komplexen Caesiumverbb. zurückzuführen. Ameisensäure löst Phytorhodin k mit stark blauer, i mit blaugrüner Farbe. Die alkoh. Lsg. von Rhodin k wird mit wenig konz. HNO_3 tiefblau, diejenige von i braunrot.

	HCl-Konz.	Verteilungszahl		HCl-Konz.	Verteilungszahl
Phylloporphyrin .	$\frac{1}{2}$	33,4—37,1	Rubiporphyrin .	$3\frac{1}{2}$	7,4
Pyrrporphyrin .	$\frac{1}{2}$	3,4— 4,8	Phytorhodin k .	15	7,8
Glaukoporphyrin .	$3\frac{1}{2}$	15,4	Phytorhodin i .	15	4,2
Rhodoporphyrin .	$3\frac{1}{2}$	18,1			

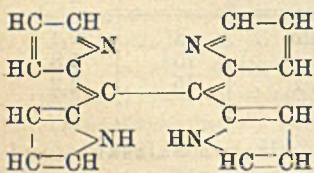
Verteilung der basischen Abbauprodukte zwischen Salzsäure und Äther. Unter Salzsäurezahl wird der Prozentgehalt derjenigen S. verstanden, die einem ihr gleichen Volumen ätherischer Lsg. beim Durchschütteln ungefähr $\frac{2}{3}$ der gel. Substanz entzieht. Zu einem Vergleich der Substanzen mittels einer Konstanten genügt es, die Verteilung der Basen für ein einziges Volumverhältnis von Ä. zu HCl zu ermitteln, für das das Volumverhältnis 1 Salzsäure : 10 Äther gewählt wurde. Der Bruchteil einer Substanz in Prozenten, der in HCl bestimmter Kon-

zentration unter gewissen Bedingungen aus äth. Lsg. übergeht, wird als *Verteilungszahl* bezeichnet; diese Bedingungen sind: 3 mg Substanz in 1 l Ä., 100 ccm HCl-Schicht. Über die Ausführung der Best. vgl. das Original. Die auf S. 1871 befindliche Tabelle gibt die Verteilungszahl der neu erhaltenen Porphyrine u. Rhodine an. (LIEBIGS Ann. 400. 147—81. 7/10. [17/7.] Berlin-Dahlem. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie.)

FÖRSTER.

Richard Willstätter, *Untersuchungen über Chlorophyll*. XXIII. Richard Willstätter und Max Fischer, *Die Stammsubstanzen der Phylline und Porphyrine*. Durch *Eliminierung der Carboxylgruppen aus den Derivaten des Chlorophylls* wurden die Stammsubstanzen der Phylline und Porphyrine, das *Ätiophyllin*, $C_{31}H_{34}N_4Mg$, und das *Ätioporphyrin*, $C_{31}H_{30}N_4$, erhalten. Die Abspaltung des letzten Carboxyls gelingt am besten bei kurzem Erhitzen kleiner Mengen von Phyllinen u. Porphyrinen mit Natronkalk im Reagirrohr. Die Schwierigkeit der Darst. liegt darin, daß das Reaktionsprod. unterhalb seiner Bildungstemp. schon zersetzlich ist. Immerhin wurde eine Ausbeute von 14% der Theorie an Ätiophyllin aus Rhodophyllin und ca. 10% an Ätioporphyrin aus Phylloporphyrin erreicht. Bei der Darst. ist jedes Fremdmittel sorgfältig fernzuhalten; das Porphyrin läßt sich von fremden Metallen vollständig befreien, das Phyllin nicht. Das Ätiophyllin konnte von einer hartnäckig anhaftenden, Mg-haltigen, unbeständigen Substanz nur durch Ausfällen mit PAe. aus der äth. Lsg. befreit werden. Das Ätioporphyrin wurde am reinsten aus seinem krystallisierten Styphnat isoliert. *Ätiophyllin* wurde auch mittels Einführung von Magnesium in das *Ätioporphyrin* durch Einw. von GRIGNARDSchem Reagens erhalten.

Bei dem Abbau der verschiedenen Phylline wurde dasselbe Ätioporphyrin erhalten. Damit ist die Annahme bewiesen, daß Phyllo- und Pyrroporphyrin sich lediglich durch den Ort des Carboxyls unterscheiden. Ätioporphyrin erfordert zum Übergang aus äth. Lsg. in HCl viel stärkere S. als Phyllo- u. Pyrroporphyrin; die Carboxyle bewirken also nicht eine Verminderung der basischen Eigenschaften der Porphyrine, ihr Einfluß scheint abhängig zu sein von ihrer Stellung. Danach erklärt es sich, daß die mehrbasischen Porphyrine aus Hämin weit stärker basisch sind als die zweicarboxylierten Porphyrine aus Chlorophyll. Das Ätiophyllin ist in äth. Lsg., nicht in PAe.-Lsg. ziemlich widerstandsfähig gegen Mineralsäure; da die anderen Phylline sehr leicht das Mg verlieren, wirkt eine saure Gruppe im eigenen Molekül des Phyllins viel leichter auf den Magnesiumkomplex als die Mineralsäure. Gegenüber den von KÜSTER (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 463; C. 1913. I. 1031) u. von PILOTY (LIEBIGS Ann. 388. 313; 392. 215; C. 1912. I. 1776; II. 1654) vertretenen Anschauungen über die *Art der Vereinigung der Pyrrolkerne im Hämin* vertreten Vf. die Annahme, daß die 4 Pyrrolkerne in den Phyllinen u. im Hämin



durch einen Äthanrest verknüpft sind und daß dem Ätioporphyrin das nebenstehende Pyrrolderivat zugrunde liegt.

Experimenteller Teil. Rhodophyllinkalium wird sorgfältig mit der 4—5-fachen Menge von reinem Natronkalk verrieben und in Portionen aus je 0,05—0,1 g Kaliumsalz vorsichtig, aber rasch erhitzt; bei plötzlichem Farbwechsel von Hellgrau in Braun wird das Erhitzen sofort unterbrochen; aus dem Reaktionsprod. wurde *Ätiophyllin*, $C_{31}H_{34}N_4Mg$, erhalten, das auch durch Fällung einer konz., äth. Lsg. von *Ätioporphyrin* mit Methylmagnesiumjodid und Schütteln der Suspension mit primärem Phosphat in stark fluoreszierender Lsg. erhalten wird; blauviolette, in der Durchsicht rosarote bis

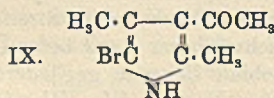
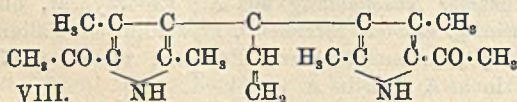
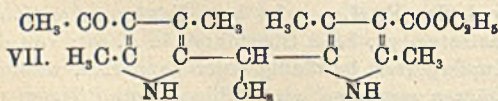
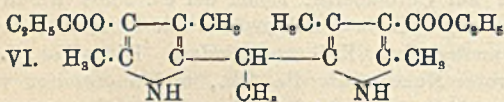
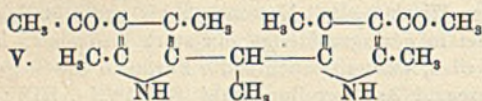
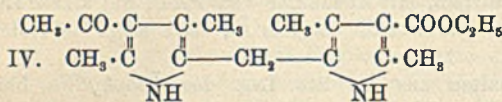
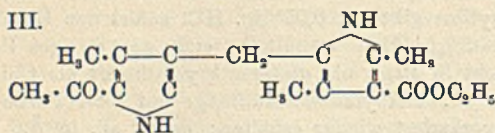
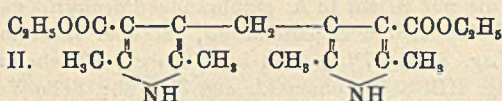
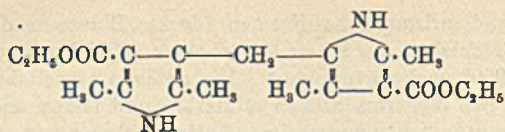
violette Krystalldrüsen (tafelige und prismatische Formen) durch Einengen der konz., äth. Lsg., rhombenförmige Täfelchen aus PAe.; sintert über 160°, schm. unscharf bei etwa 205° und ist bei 250° noch unverändert. Die anfangs blautichig-roten Lsgg. in Bzl. u. Ä. wurden bei längerem Stehen mißfarbig und ließen nach dem Konzentrieren auf Zusatz von PAe. eine fluoreszierende Beimischung von unschöner, brauner Farbe ausfallen, die mit S. ein in Ä. gelbbraunes Porphyrin gab; das unbeständige Nebenprod. hat keine sauren Eigenschaften, ist aber sauerstoffhaltig. Ätiophyllin gibt in äth. Lsg. an 4—7%ig. HCl beim Durchschütteln und mehrstdg. Stehen nichts, an 15%ig. HCl sofort einen kleinen Teil ab; beim Vermischen der äth. Lsg. mit Eg. verschwindet die Fluorescenz erst nach einigem Stehen. Die PAe.-Lsg. des Ätiophyllins gibt mit 0,05%ig. HCl sofort den Bronzeton des Ätioporphyrins; gegen 1—3%ig. HCl verhält es sich wie fertiges Porphyrin, ein Teil des Porphyrins geht in Lsg., ein anderer kristallisiert als Chlorhydrat. Ätioporphyrin löst sich in w., methylalkoh. Kalilauge mit roter Farbe u. wird durch Weggoochen des A. unverändert wieder erhalten; es ist sll. in Ä., A. und anderen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von PAe.; die alkoh. Lsg. ist blaurot u. besitzt starke Fluorescenz wie die Lsg. in Ä., verd. zeigt sie violettrote Farbe.

Ätioporphyrin, $C_{81}H_{88}N_4$, erhalten aus der äth. Lsg. des *Ätiophyllins* beim Schütteln mit 20%ig. HCl, oder aus *Phyllo-* (und *Pyrro-* und *Rhodo-*)*porphyrin* durch Erhitzen der innig verriebenen Mischung mit Natronkalk bis zur plötzlichen, heftigen Entw. von Dämpfen, wobei in geringer Menge ein stark basisches, kristallisierbares Nebenprod. erhalten wird, das mit leuchtender Farbe in die S. geht; violettglänzende Krystalle; Salzsäurezahl 3; Verteilungszahl für 3%ig. HCl: 40; zeigt ähnliche Farbe wie Alizarin auf Chrombeize; schm. bei ca. 280°; wl. in k. A., l. in h. A.; ll. in Aceton u. w. Eg.; sll. in Ameisensäure mit blautichig-roter Farbe; bleibt beim Kochen mit methylalkoh. Kali unverändert. Die alkoh. Lsg. ist braunrot, von etwas mehr roter Nuance als die äth., und fluoresciert viel schwächer als die Phylline, stärker als Pyrroporphyrin. Die salzsaure Lsg. reagiert nicht mit Dimethylaminobenzaldehyd. Die Eg.-Lsg. wird beim Erwärmen mit Zinkacetatlg. rein rot, mit Kupferacetat rotviolett, beim Überführen in Ä. rot; von den gebildeten Komplexverb. ist das Kupferderivat beständig gegen konz. HCl, während die Zinkverb. durch verd. Mineralsäuren gespalten wird. Pikrat, rote Prismen mit domatischer Begrenzung bei langsamer Abscheidung aus Ä.; Chlorhydrat, olivbraune Nadeln; mit äth. Goldchloridlg. entsteht rotviolette, kristallinische Fällung. *Styphninsäures Salz*, $C_{81}H_{88}N_4 \cdot C_6H_8O_5N_8$, leuchtend rote Prismen; schm. bei 170° nach vorübergehendem Sintern; ll. in h. A.; wl. in Ä. und k. A.

Ätiophyllin zeigt ein ähnliches *Absorptionsspektrum* wie Pyrroporphyrin; das Spektrum weist in der sichtbaren Region außer 3 schwachen Streifen in Orange die 2 Hauptbänder im Gelb und Grün, ein schwächeres Band beim Übergang von Grün in Blau und das im Blau und Indigoblau liegende gegliederte Band auf; Reihenfolge nach der Intensität: Endabsorption, V., IV., VI., VII., I., II., III. — *Ätioporphyrin* zeigt ein ähnlich kompliziertes Spektrum wie Pyrroporphyrin mit 4 starken Bändern, wovon eines im Orange, ein eigentümlich gegliedertes in der gelbgrünen Region, das nächste im Grün, das vierte, stärkste u. besonders scharfe im Blau liegt; hinzu kommt die bedeutende Absorption im Violett. Reihenfolge nach der Intensität: Endabsorption, VIII., VII., II., VI., V., III., IV., I. (LIEBIGS Ann. 400. 182—94. 7/10. [17/7.] Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. Chem.)

FÖRSTER.

Hans Fischer und E. Bartholomäus, *Experimentelle Studien über die Konstitution des Blut- und Gallenfarbstoffs*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung: Ztschr. f.



bei 178—179°; II. in Chlf., Essigester, Alkohol, Aceton und Eg., wl. in Lg.; gibt beim Kochen positive Aldehydrk., die anfangs farblose Eg.-Lsg. wird beim Kochen intensiv gelb u. nach einigen Stdn. grünlichgelb. — *Bis-(2,5-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl)-methan* (II.), erhalten durch Kondensation von *2,5-Dimethylpyrrol-3-carbonsäureester* mit Formaldehyd, weißes Krystallpulver aus verd. A., schm. nach vorherigem Sintern bei 231—232°; wl. in Chlf., Essigester, A. und Aceton, leichter I. in Eg., gibt beim Kochen positive Aldehydrk. — *2,4,2',4'-Tetramethyl-5-acetyl-3'-carbäthoxydipyrlylmethan* (III.), erhalten durch Kondensation von *2,4-Dimethylpyrrol-3-carbonsäureester* und *2,4-Dimethyl-5-acetylpyrrol* mit Formaldehyd, farblose Nadel-

physiol. Ch. 83. 50; C. 1913. I. 1115.) Die Resultate sprechen ebenso wie die früheren Ergebnisse für eine Verknüpfung von Pyrrolkernen durch Kohlenstoffatome in α -Stellung im Blut- u. Gallenfarbstoff. Durch Kondensation mit Aldehyden wurden verschiedene Pyrrol-derivate nach der früher beschriebenen Methode erhalten. Das Pyrrol IV. trägt in den Pyrrolkernen ungleiche Substituenten, u. ist hierin der Bilirubinsäure vergleichbar. Bei Reduktion von V., VI. u. VII. wurde *2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol* erhalten, während bei Reduktion von *Bis-(2,4-dimethyl-5-acetylpyrrol)-methylmethan* kein Kryptopyrrol gefunden wurde. — Die Trennung von *2,4-Dimethylpyrrol* und *2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol* wurde durch allmählichen Zusatz von Diazobenzolsulfosäure durchgeführt, wobei zunächst das *2,4-Dimethylpyrrol* vollständig abgeschieden wurde. — Mit Hilfe von *Acrolein* wurde *Bis-(2,4-dimethyl-5-acetylpyrryl)-vinylmethan* erhalten.

Experimenteller Teil.
2,5,2',4'-Tetramethyl-3',4-dicarbäthoxydipyrlylmethan (I.), erhalten durch Kondensation von *2,5-Dimethylpyrrol-3-carbonsäureester* u. *2,4-Dimethylpyrrol-3-carbonsäureester* mit Formaldehyd in alkoh. Lsg. in Ggw. konz. HCl, farblose Nadeln aus Aceton durch Wasserzusatz; schmilzt nach vorhergehendem Sintern

chen aus verd. A., schm. nach vorherigem Sintern bei 188—189°; l. in Chlf. und Essigester, A., Aceton und Eg.; (die Eg.-Lsg. nimmt beim Kochen intensiv gelbe Farbe an); gibt in der Kälte schwache, beim Kochen starke Aldehydrk., gibt bei Reduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff *2,3,4-Trimethylpyrrol*.

2,4,2',4'-Tetramethyl-3-acetyl-3'-carbäthoxydipyrromethan (IV.), durch Kondensation von *2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol* und *2,4-Dimethylpyrrol-3-carbonsäureester* mit Formaldehyd, gelbliche, prismatische Kryst. aus alkoh. Lsg. durch Wasserzusatz; schm. nach vorherigem Sintern bei 231—232°, wl. in A. u. Chlf., swl. in Essigester und Aceton; ll. in h. Eg., die Lsg. nimmt bei längerem Kochen intensiv grüne Farbe an; gibt in der Kälte schwache Aldehydrk. — *Bis-(2,4-dimethyl-3-acetylpyrrol)-methylmethan* (V.), durch Kondensation von *2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol* mit Acetaldehyd, farblose, rechtwinklig begrenzte Täfelchen vom F. 251—252° aus verd. A.; swl. in A., Aceton und Essigester, ll. in w. Eg. und Acetylenetrachlorid; die Eg.-Lsg. wird beim Kochen amethystfarben unter Auftreten eines gelben Streifens im Spektrum. Die Aldehydrk. wird allmählich positiv; das Spektrum zeigt grüne Streifen; beim Kochen erfolgt Farbumschlag nach Blauviolett; das Spektrum zeigt je einen Streifen im Rot und Grün. Die k. Eg.-Lsg. nimmt mit Zusatz eines Körnchens NaNO_2 eine nach einiger Zeit verschwindende, intensivrote Farbe an; eine Lsg. in konz. H_2SO_4 nicht. Durch Reduktion von *Bis-(2,4-dimethyl-3-acetylpyrrol)-methylmethan* mit Eisessigjodwasserstoff wurden *2,4-Dimethylpyrrol* und *2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol* erhalten, die durch fraktionierte Kuppelung mit Diazobenzolsulfosäure voneinander getrennt wurden.

Bis-(2,4-dimethyl-3-carbäthoxydipyrrol)-methylmethan (VI.), erhalten durch Kondensation von *2,4-Dimethylpyrrol-3-carbonsäureester* mit Acetaldehyd; farblose Kryst. vom F. 171—172° aus verd. A.; ll. in A., Essigester und Eg., l. in Bzl., fast unl. in PAe.; gibt beim Kochen starke Aldehydrk., wobei nach einiger Zeit die Farbe nach Blau umschlägt; die h. Eg.-Lsg. nimmt blaurote Farbe an; die k. Eg.-Lsg. gibt mit NaNO_2 die gleiche Rk. wie V.; bei der Reduktion von *Bis-(2,4-dimethyl-3-carbäthoxydipyrrol)-methylmethan* mit Eisessigjodwasserstoff wurden *2,4-Dimethylpyrrol* und *2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol* erhalten. — *2,4,2',4'-Tetramethyl-3-acetyl-3-carbäthoxydipyrromethylmethan* (VII.), erhalten durch Kondensation von *2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol* und *2,4-Dimethylpyrrol-3-carbonsäureester* mit Acetaldehyd, sechsseitige Täfelchen aus verd. A. durch Wasserzusatz; schm. bei 202—203° (klar bei ca. 209°), ll. in A., Aceton u. Eg., l. in Essigester und Chlf.; zeigt in bezug auf Aldehydrk., Verh. gegen NaNO_2 und Kochen der Eg.-Lsg. die gleichen Eigenschaften wie V. und VI. — *Bis-(2,4-dimethyl-5-acetylpyrrol)-vinylmethan* (VIII.), erhalten durch Kondensation von *2,4-Dimethyl-5-acetylpyrrol* mit Acrolein, gelbliches, mikro-kryst. Pulver; ll. in Eg.; gibt in der Hitze stark positive Aldehydrk. unter Auftreten eines breiten, grünen Streifens im Spektrum; die Eg.-Lsg. nimmt beim Kochen bläulichrote Farbe an; die Lsg. in Eg. oder konz. H_2SO_4 wird auf Zusatz von wenig NaNO_2 intensiv rot. — *2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-brompyrrol* (IX.), erhalten aus *2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol* mit Brom in Eg., schwach gelbe Prismen aus A.; schm. nach vorheriger Dunkelfärbung bei 165—166° unter Zers.; gibt mit Natrium-methylat *2,3,4,5-Tetramethylpyrrol*; gibt beim Kochen intensive Aldehydrk.; das Spektrum zeigt je einen Streifen im Gelbgrün und im beginnenden Blau. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 255—69. 17/9. [6/8. München. II. med. Klinik.) FÖRSTER.

Filippo Bottazzi, Über einige kolloidale Eigenschaften des Hämoglobins. II. Änderungen der Viscosität und der Oberflächenspannung von Methämoglobin-suspensionen unter Wirkung von HCl und NaOH . (Vgl. S. 1586.) Die wss. Suspensionen von reinem Methämoglobin haben eine nur wenig von der des reinen W. abweichende Viscosität und Oberflächenspannung. Wenn das Methämoglobin unter

Einfluß von NaOH oder HCl in Lsg. geht, steigt die Viscosität der Fl., während die Oberflächenspannung abnimmt. Die Oberflächenspannung erreicht ein Minimum für eine bestimmte Säure- oder Alkalikonzentration, die in beträchtlichem Umfang von der Konzentration des Methämoglobins unabhängig ist. Die Viscosität erreicht für eine gewisse HCl-Konzentration ein Maximum. Die alkal. Lsg. von Methämoglobin erfährt bei Zusatz von NaCl eine weitere kleine Verminderung der Oberflächenspannung. Die Änderungen der Viscosität hängen von den Eiweißionen, die der Oberflächenspannung von dem undissoziierten Eiweiß ab. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 263—70. 28/9. [24/8.] Neapel. Physiol. Inst. d. Univ.) BYK.

W. König, *Über Azomethinfarbstoffe aus Furfuracrolein*. Den aus Furfurol mit primären und sekundären aromatischen Aminen entstehenden Prodd. eng verwandte, blaue Farbstoffe entstehen, wenn man in diesen Verb. die chromophore Kette um 2 Glieder verlängert, d. h. von dem durch Kondensation von Furfurol mit Acetaldehyd erhältlichen *Furfuracrolein* ausgeht (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 72. 555; 86. 166; C. 1906. I. 369; 1912. II. 1219). Vf. hat Konstitution und den Bildungsmechanismus dieser Farbstoffe u. damit auch die eigentliche Furfurolreaktion aufgeklärt. — Zur Isolierung der Farbstoffe eignen sich hauptsächlich die wl. u. gut krystallisierende Perchlorate, in einigen Fällen auch die Bromide. Die Zersetzlichkeit der Prodd. ist umso größer, je stärker dissoziierend das angewandte Lösungsmittel wirkt. Besonders gut lassen sich Derivate cyclischer sek. Amine gewinnen. — Man versetzt eine Lsg. von 1 Mol. Furfuracrolein in sehr wenig A. mit 1 Mol. der S. — alkoh. HBr oder ganz konz. HClO_4 —, kühlt mit Kältemischung u. gibt 2 Mol. der betreffenden Base zu. Die so erhaltenen Farbstoffe der Konstitution I. bilden blau oder grün schimmernde Krystalle, mehr oder weniger l. in A. mit violett- bis grünblauer Farbe. Die Lsgg. verblassen beim Stehen bald und entfärben sich beim Kochen fast momentan. Bei dieser Zers., sowie beim Kochen mit Eg. spaltet sich 1 Mol. des Amins ab unter B. von Verb. des Typus II.

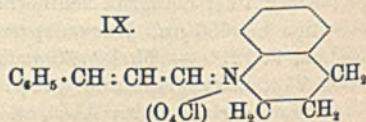
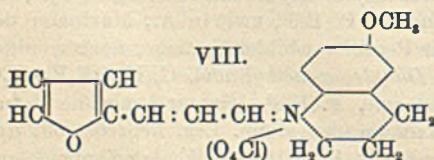
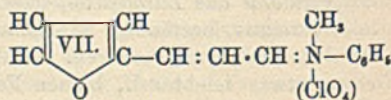
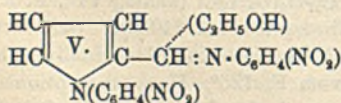
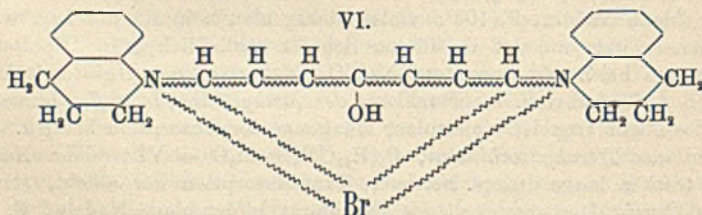
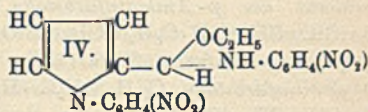
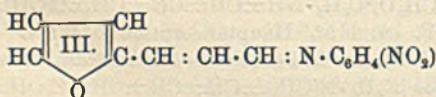
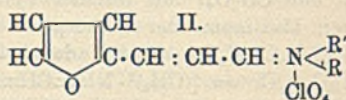
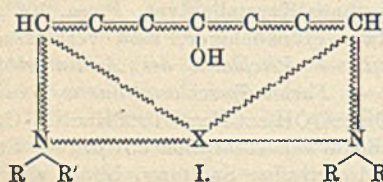
Furfuracrolein kondensiert sich leicht mit *m*-Nitroanilin unter B. der Verb. III.; andererseits kondensiert sich Furfurol nicht, wie SCHIFF (LIEBIGS Ann. 201. 363) annahm, mit einem, sondern mit 2 Mol. *m*-Nitroanilin unter B. einer 1 Mol. Äthylalkohol enthaltenden Base $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_4$ = IV. oder V., so daß also die SCHIFFschen Furfurollderivate aus der Literatur zu streichen sind. — Eine direkte Synthese der Spaltungsprodd. II. gelingt bei Anwendung von 1 Mol. Base, wenig A. und guter Kühlung. — Die Furfuracroleinderivate sind den entsprechenden Zimtaldehydabkömmlingen in physikalischer Hinsicht außerordentlich ähnlich. Spektrographische Unters. der *Überchlorsäure* ergab, daß sie recht durchlässig ist u. nur bei sehr starken Konzentrationen einseitig absorbiert. Die Absorptionskurve des *Furfurols* zeigt große Ähnlichkeit mit der des Benzaldehyds, nur ist die Absorption wesentlich nach den längeren Wellen hin verschoben; *Überchlorsäure* ist ohne nennenswerten Einfluß. Ganz analog ähneln sich die Kurven von Zimtaldehyd u. *Furfuracrolein* außerordentlich u. verlaufen fast genau zwischen denselben Schichtdichten, wobei auch hier die Absorptionsbänder des Furfuracroleins beträchtlich nach Rot hin verschoben sind. Auch die Kurven der Thallinderivate vom Zimtaldehyd und Furfuracrolein sind sich völlig ähnlich; letzteres ist nur wesentlich tiefer gefärbt. Der Ersatz der Kohlenstoffbrücke —CH:CH— durch ein Sauerstoffatom hat also ganz allgemein einen stark bathochromen Effekt zur Folge. — Der große Einfluß einer Verlängerung der konjugierten Kohlenstoffkette um je 2 Kohlenstoffatome erhellt daraus, daß die eine fünfgliedrige Methinkette als Chromophor enthaltenden Furfurolfarbstoffe ein Band in Grün aufweisen, während sich die Absorption bei den Furfuracroleinfarbstoffen mit der siebengliedrigen

Kette nach Orange verschiebt. Die am Chromophor sitzende Hydroxylgruppe bewirkt eine wesentliche Vertiefung der Farbe. Von größerem Einfluß für das Zustandekommen der Farbe sind die endständigen auxochromen Aminogruppen. Sie verschieben das Hauptabsorptionsband umso weiter nach dem roten Ende des Spektrums, je mehr ihnen Affinität zum Eingriff in den Chromophor, d. h. in erster Linie in die beiden endständigen α -Kohlenstoffatome der chromophoren Kette zur Verfügung steht. Aus diesem Grund wirken auch bei den Furfuracroleinfarbstoffen die Reste cyclischer sek. Amine viel stärker als die von Aminen mit offener Seitenkette.

Experimentelles. *Furfuracrolein* bildet weiße Nadeln (aus Lg.), F. 54°, Kp_{37} 143°. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{12}ON_2 = (C_6H_5O) \cdot CH : CH : CH : NNH \cdot C_6H_5$, aus den Komponenten in A.; entsteht auch beim Umsetzen des Zwischenprod. aus Furfuracrolein und Thallinperchlorat mit 2 Mol. Phenylhydrazin in A.; fast farblose Krystalle (aus Benzin), F. 132°. — *Verb.* $C_{19}H_{10}O_3N_2 = III.$, aus äquimolekularen Mengen Furfuracrolein und m-Nitroanilin in h. A. und Eg. $C_{18}H_{10}O_3N_2 \cdot HClO_4$, orangefarbene Prismen, gibt beim Übergießen mit primären oder sekundären aromatischen Basen sofort blaue Farbstoffe. — *Farbstoffbromid* $C_{19}H_{10}ON_2Br \cdot H_2O = [C_6H_5 \cdot NH \sim CH \sim CH \sim CH \sim C(OH) \sim CH \sim CH \sim CH \sim NH \cdot C_6H_5Br]$ (das Anion ist hier und bei den weiter unten beschriebenen Farbstoffen im Sinne der Formel I. unter Valenzersplitterung an die beiden Endglieder der 7-gliedrigen Kohlenstoffkette, sowie an die beiden NH-Gruppen gebunden zu denken), aus Furfuracrolein und Anilin in k. A. mit konz. HBr; dunkelblaugrünes Krystallpulver, F. ca. 102°, all. in A. und CH_3OH mit intensiv blauer, etwas grünlichiger, bald verblässender Farbe; Maximum der Absorption 625 μ . — *Perchlorat des Anilinfarbstoffs*, $C_{19}H_{10}O_5N_2Cl \cdot H_2O$, blaue Nadeln, F. 90°. — *Farbstoffperchlorat aus m-Toluidin*, $C_{21}H_{14}O_6N_2Cl = [(CH_3)^2 \cdot NH \sim CH \sim CH \sim CH \sim C(OH) \sim CH \sim CH \sim CH \sim NH \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)^2]ClO_4$, blaugüne Nadeln, F. 108°, Maximum der Absorption 631 μ . — Etwas schwieriger, offenbar wegen erleichteter hydrolytischer Spaltung, bildet sich das *Perchlorat des p-Anisidinfarbstoffs*, $[(CH_3O)^4C_6H_4 \cdot NH \sim CH \sim CH \sim CH \sim C(OH) \sim CH \sim CH \sim CH \sim NH \cdot C_6H_4(OCH_3)^4]ClO_4$; F. ca. 115°, Hauptabsorption 644 μ . — Der p-Bromanilinfarbstoff war nicht in Substanz isolierbar. — *Bromid des Monomethylanilinfarbstoffs*, $C_{21}H_{23}ON_2Br \cdot H_2O = [C_6H_5 \cdot N(CH_3) \sim CH \sim CH \sim CH \sim C(OH) \sim CH \sim CH \sim CH \sim N(CH_3) \cdot C_6H_5]Br$, aus Furfuracrolein und Methylanilin in k. CH_3OH mit HBr; blaue Nadeln, F. 103°; violettstichig blau l. in A., die Lsg. wird beim Stehen immer röter und ist in dünner Schicht schließlich grün. Spaltet mit sd. W., am besten bei Zusatz von etwas Na_2CO_3 , Methylanilin ab; gibt mit Anilin den blaugrünen Anilinfarbstoff. — *Perchlorat des Methylanilinfarbstoffs*, blaue Nadeln, F. 110°; die alkoh. Lsg. ist violettblau, Maximum der Absorption 599 μ . — *Farbstoffbromid aus Tetrahydrochinolin*, $C_{25}H_{27}ON_2Br \cdot H_2O = VI.$, blaue Nadeln, F. ca. 125°, trocken lange uners. haltbar; Hauptabsorption der alkoh., rein blauen Leg. bei 632 μ . Das entsprechende Perchlorat bildet blaue Nadeln, F. 118°. — *Farbstoffperchlorat aus Tetrahydro-p-toluchinolin*, $C_{27}H_{31}O_5N_2Cl$ (analog VI.), F. 132°, zwl. in A., relativ beständig, Maximum der Absorption bei 640 μ . Scheint im Vakuum bei 60° W. zu verlieren. — Aus ana-(5)-Methyltetrahydrochinolin erhält man einen etwas leichter l., blauen Farbstoff vom F. 126°, Hauptabsorption bei 637 μ . — *Farbstoffbromid aus Thallin* (p-Methoxytetrahydrochinolin), $C_{27}H_{31}O_5N_2Br \cdot H_2O$ (analog VI.), blaugrün schillernde Nadeln, F. 129°, zwl. in A., Maximum der Absorption bei 656 μ . Das entsprechende Perchlorat bildet ähnliche, noch weniger l. Nadeln, F. 121°. — *Farbstoffbromid aus Dihydro- α -methylindol*, $C_{25}H_{27}ON_2Br \cdot H_2O$ (analog VI.), metallglänzende, grüne Nadelchen, F. 138°, leichter l. als die Tetrahydrochinolinderivate; das Absorptionsmaximum der alkoh. Lsg. liegt bei 657 μ . Das entsprechende, schwerer l. Perchlorat hat F. 131°. — *Farbstoffbromid aus*

α -Methylphenmorpholin (analog VI.), relativ zersetzlich, F. 121°, Maximum der Absorption 654 $\mu\mu$.

Spaltungs-, resp. Zwischenprodukte der Furfuracroleinfarbstoffe. *Kondensationsprodukt von Furfuracrolein mit 1 Molekül Methylanilinperchlorat*, $C_{14}H_{14}O_5NCl = VII.$, aus dem Methylanilinfarbstoff beim Erhitzen mit Eg., citronengelbe Krystalle (aus Eg.), F. 176°; gibt beim Übergießen mit Methylanilin sofort wieder den ursprünglichen Farbstoff. — *Kondensationsprod. von Furfuracrolein mit Tetrahydro-p-toluchinolinperchlorat*, $C_{17}H_{18}O_5NCl$ (analog VII.), aus den Komponenten in k. A. oder aus dem entsprechenden Farbstoff beim Kochen mit Eg.; Gemisch gelber u. roter Nadeln (aus Eg.; Chromoisomerie?), F. 204°. Bei längerem Erhitzen auf 140–150° gehen die gelben Nadeln größtenteils in die roten über. — *Verb.* $C_{17}H_{18}O_6NCl = VIII.$, aus Furfuracrolein, $HClO_4$ und Thallin in A.; rote, bläulich schimmernde, chromsäureähnliche Krystalle (aus h. Eg.), F. 188°. — Analog gibt Furfuracrolein mit Zimtaldehyd und $HClO_4$ die *Verb.* $C_{19}H_{20}O_6NCl = IX.$; orangefarbene Krystalle (aus Eg. oder viel A.), F. 204°; ziemlich beständig, auch aus W. zum großen Teil unzers. krystallisierbar, krystallisiert auch aus Essigsäureanhydrid. — Das entsprechende *Bromid*, $C_{19}H_{20}ONBr \cdot H_2O$, bildet orangefarbene Nadeln (aus A.), F. 185°. — *Farbbase* $C_{17}H_{13}O_4N_4 \cdot C_2H_6O = IV.$ oder V., aus Furfural und m-Nitroanilin nach SCHIFF (l. c.); orangegelbe Krystalle (aus A.), F. 167–168°. — Perchlorat, $C_{17}H_{12}O_4N_4 \cdot HClO_4 \cdot C_2H_6O$, braunrote, mkr. Nadelchen, F. 173° unter Zers.; rot l. in A.



Die Aufnahme der *Absorptionsspektren* erfolgte mit einem im Original beschriebenen und abgebildeten, von ZEISS nach speziellen Angaben konstruierten *Absorptionsgefäß* mit veränderlicher Schichtdicke, das auch für Unterss. im Ultraviolett verwendbar ist. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **88**. 193—226. 26/7. [April.] Dresden. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

George Barger und Arthur James Ewins, *Die Identität von Trimethylhistidin (Histidinbetain) verschiedenen Ursprungs*. Durch Isolierung eines Dipikrats beweisen Vf., daß das von ihnen aus dem Ergothionein (Journ. Chem. Soc. London **99**. 2396; C. 1912. I. 580) erhaltene Trimethylhistidin identisch ist mit dem von REUTER aus *Boletus edulis* isolierten (Ztschr. f. physiol. Ch. **78**. 167; C. 1912. II. 936) u. mit dem von KUTSCHER beschriebenen (Zentralblatt f. Physiol. **24**. 775; 26. 569; C. 1911. I. 497; 1913. I. 28). — *Trimethylhistidindipikrat*, $C_9H_{16}O_2N_8 \cdot (C_6H_5O_7N_3)_2 + 2H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 212—214°, wasserhaltig bei 123—124°, verliert im Vakuum über H_2SO_4 nur schwer sein Krystallwasser, längliche, rechtwinklige Platten aus W. — *Trimethylhistidin*: $\alpha_D = +46,5^\circ$. (Biochem. Journ. **7**. 204—6. März. 25/1. Wellcome Physiological Research Lab. HERNE HILL.) FRANCK.

Sigmund Fränkel und Paul Löwy, *Über Arsenverbindungen der Chinolin-gruppe*. Vf. haben in vorliegender Arbeit Additionsprodd. von Chinolin, 8-Oxychinolin und Tetrahydrochinolin mit 1 Mol. $AsCl_3$ hergestellt. Alle diese Verb. sind luftbeständig, zerlegen sich aber schon mit W. allein, ebenso auch mit Lauge in die Base, HCl und As_2O_3 . Die direkte Anlagerung von As an einen C des Chinolinringystems gelang nicht; Vf. gingen deshalb von einer As-haltigen Verb. aus und versuchten, diese zu einem Chinolinderivat zu kondensieren. Mit Hilfe der SKRAUPSchen Synthese erzielten sie wohl bei der Arsanilsäure den Ringschluß zum Chinolin, die Arsensäure aber wurde bei dieser Rk. abgespalten; auch ein Erhitzen der Arsanilsäure mit Acetessigester (KNORR) lieferte nur unveränderte Arsanilsäure. Dagegen konnten sie die Kondensation der Arsanilsäure mit Acetaldehyd (vgl. DÖBNER u. MILLER, Journ. Chem. Soc. London **99**. 337; C. 1910. II. 1704 u. 1911. II. 1136) zur Chinaldinarsinsäure in relativ einfacher Weise erzielen. Durch Einw. von Na und A. auf die so erhaltene Verb. mit fünfwertigem As gelang es, sie in des α -Methylchinolinoxyd mit dreiwertigem As überzuführen, dem nach PAUL EHRlich (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 17; C. 1909. I. 676) eine größere Heilwrkg. zukommt.

Experimenteller Teil. Die oben erwähnten Additionsprodd. erhält man in essigäth. Lsg. von 1 Mol. $AsCl_3$ mit der äquivalenten Menge der Base. — *Chinolin-Arsenrichlorid*, $C_9H_7N, AsCl_3$; weiß, ll. in A., wl. in Chlf., unl. in Ä. u. Bzl.; F. 138°. — *Tetrahydrochinolin-Arsenrichlorid*, $C_9H_{11}N, AsCl_3$; schwach rosa; schwerer l. in A., unl. in Bzl., Ä.; F. 134°. — *8-Oxychinolin-Arsenrichlorid*, $C_9H_7ON, AsCl_3$; hellgelb, l. in A. mit gelber Farbe; unl. in Ä., Bzl.; wl. in Chlf.; F. 168°; färbt sich mit $FeCl_3$ blaugrün. — *Arsensaures Chinolin*, C_9H_7N, H_3AsO_4 ; B. aus Chinolin u. Arsensäure beim Erhitzen im Druckrohr oder aus äquivalenten Mengen Chinolin und Arsensäure beim Auflösen in W.; hellgelbe, monokline und trikline Plättchen, aus W., färbt sich bei 250° dunkel, zers. sich bei 272° auf dem Block Maquenne; ll. in W., schwerer in A., unl. in Ä. Gibt mit Alkali die freie Base. — *Arsensaures Tetrahydrochinolin*. B. aus Arsensäure u. Tetrahydrochinolin bei 200° oder beim Auflösen der Komponenten in W.; farblose, trikline Plättchen, aus W.; F. 123° auf dem Block Maquenne; swl. in W., unl. in Ä. — *Chinaldinarsinsäure* (α -Methylchinolinarsinsäure), $C_{10}H_{10}O_5NAs$, B. aus Arsanilsäure und Acetaldehyd, Zufügen von HBr (D. 1,49) und Entfernung des Halogens aus der so erhaltenen HBr-Verb. durch Auswaschen mit W.; gelb, unl. in W. und Ä., l. in A., unl. in Lauge und

Mineralsäuren; beginnt sich bei 140° zu zers., ist bei 170° vollständig verkohlt. — *α*-Methylchinolinarsenoxyd, $C_{10}H_9OAsN$, B. aus der Chinaldinarsinsäure in absol. A. mit 4 Mol. Na unter guter Kühlung nach 2-stdg. Kochen; beginnt sich bei 120° zu zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2546—50. 27/9. [19/7.] Wien. Chem. Inst. der LUDWIG SPIEGLER-Stiftung.) BUSCH.

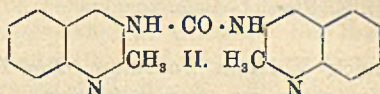
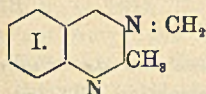
Sigmund Fränkel und Oskar Grauer, *Synthese des Aminoaceto-8-methoxychinolins*. Zweck vorliegender Arbeit war es, adrenalinähnliche Körper der Chinolinreihe aufzubauen, und zwar von Aldehyden ausgehend. Zahlreiche, in dieser Richtung unternommene Verss. führten zu keinem Resultat. Dagegen gelang die Darst. von Chloracetomethoxychinolin aus Chloracetylchlorid, $AlCl_3$ u. 8-Methoxychinolin, das sich aber nicht in das Aminoacetomethoxychinolin überführen ließ. Vff. haben deshalb das Chloracetomethoxychinolin mit Phthalimidkalium umgesetzt und aus dem so erhaltenen Phthalaminoacetomethoxychinolin das HCl-Salz des Aminoaceto-8-methoxychinolins dargestellt.

Experimentelles. 8-Methoxychinolin (*o*-Chinanisol) (vgl. BEDALL u. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 2570); Vff. fanden, daß das beim Ausäthern in der Lsg. verbleibende Methoxychinolin sich mit Bzl. bei kontinuierlicher Extraktion gewinnen läßt; Kp.₃₄ 172°; ll. in PAe., daraus farblose Nadeln; färbt sich an der Luft gelb bis braun; gibt ein Platinat und ein Pikrat; letzteres ist rein gelb, wl. in k. A. und W., färbt sich bei 130° dunkel und zers. sich bei 143°. — Chloracetomethoxychinolin, $C_9H_8N(OCH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ (= $C_{12}H_{10}O_2NCl$); B. aus 1 Mol. 8-Methoxychinolin in wenig w. PAe. mit 1 Mol. Chloracetylchlorid und 2 Mol. trockenem, frischem $AlCl_3$ unter Rückflußkühlung neben wenig Monochloressigsäure; Kp.₃₂ 152°; weiß, ll. in A. und Ä., l. in PAe., ist sehr flüchtig; F. 58°; bewirkt selbst in sehr verd. Lsg. Hautekzeme, reizt die Augen zu Tränen und macht sehr heftige Entzündungen aller sichtbaren Schleimbäute. — Phthalaminoaceto-8-methoxychinolin, $C_{20}H_{14}O_4N_2$ = $C_9H_8N(OCH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CO)_2C_6H_4$; B. aus 1 Mol. Chloracetomethoxychinolin mit 2 Mol. Phthalimidkalium im Rohr bei 160—170°; weiße Substanz, aus A. u. schließlich aus Lg., F. 219°; beginnt schon vor dem Schmelzen zu erweichen. — Gibt mit konz. HCl im Rohr bei 190—200° Phthalsäure und salzsaures Aminoaceto-8-methoxychinolin, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, $1\frac{1}{2}HCl$ = $C_9H_8N(OCH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$, $1\frac{1}{2}HCl$; aus Chlf. (darin swl.) und aus 40%ig. A. umkrystallisiert; F. 198°, wobei es sich rot färbt und aufsteigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2551—54. 27/9. [21/7.] Wien. Lab. der LUDWIG SPIEGLER-Stiftung.) BUSCH.

O. Stark und F. Hoffmann, *Zur Frage der Kondensationsfähigkeit der Methylgruppe im 2-Methyl-3-aminochinolin*. (Vgl. Dissert. F. HOFFMANN, Kiel 1910.) Während die *α*- und *γ*-Methylchinoline und -pyridine in der Methylgruppe labilen H enthalten, und das Vorhandensein einer NH_2 -Gruppe in *o*-Stellung zu einer kondensationsfähigen CH_3 -Gruppe den Gedanken nahe legte, das 2-Methyl-3-aminochinolin durch Kondensation in Chinolinindolderivate überzuführen, ergibt sich aus vorliegender Arbeit, daß die Kondensationsfähigkeit der Methylgruppe im 2-Methyl-3-aminochinolin offenbar erloschen ist. Die Reaktionsfähigkeit der CH_3 -Gruppe in *α*-Stellung des Chinolins ist wohl bedingt durch die Nachbarschaft der negativen Gruppe $>C=N-$. Durch die positive Aminogruppe in *o*-Stellung wird jedoch der Einfluß dieser negativen Gruppe und damit die Kondensationsfähigkeit stark herabgedrückt. Auch selbst nach Abschwächung des basischen und somit positiven Charakters der NH_2 -Gruppe durch Acetylieren erhielt die Methylgruppe in *α*-Stellung ihre Reaktionsfähigkeit nicht wieder.

Experimentelles. Aminochinaldin (vgl. STARK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3427; C. 1907. II. 1343) gibt in konz. HCl und W. mit 30%ig. Formaldehydlsg.

bei Wasserbadtemp. das Salz der *Schiffschen Base* $C_{11}H_{10}N_2$ (I.); die freie Base schm. nach dem Umkrystallisieren aus Bzl. bei 204—205°; ll. in w. A., Chlf., Eg., schwerer in Bzl., Toluol, Lg., unl. in Ä., W.; addiert keine Blausäure. — $C_{11}H_{10}N_2 \cdot HCl$: gelbliche, prismatische Nadeln, u. Mk., aus verd. HCl, F. 210—211°; wl. in k. W., leichter l. in verd. HCl. — $(C_{11}H_{10}N_2)_2PtCl_6$: gelbe Nadeln, F. 234—235°.



— Bei der Dest. der SCHIFFSchen Base in W. + konz. HCl entsteht Formaldehyd, und salzsaures Amino-chinaldin. — Amino-chinaldin gibt in trockenem Toluol mit 20%ig. Phosgen in verschlossener Flasche beim Digerieren mit 2-n. NaOH bei Wasserbadtemp. *Dichinaldinharnstoff*, $C_{21}H_{18}ON_4$ (II.); F. 278°; l. in A. u. Methylalkohol, unl. in den übrigen Solvenzien. — $C_{21}H_{18}ON_4 \cdot 2HCl$: schwach gelbliche Nadelchen, aus verd. HCl, F. 232—233°; l. in verd. HCl und h. A. — Bei der Diazotierung des Amino-chinaldins in verd. HCl unter Eiskühlung mit $NaNO_2$ wurde eine normale Diazoniumlsg. erhalten, aus der durch Kuppeln mit Anilin eine Diazoamidoverb. erhalten werden konnte: *Chinaldindiazoaminobenzol*, $C_{18}H_{14}N_4$; gelbe Krystalle, aus h. Lg., F. 158°; all. in Ä., Methylalkohol, A., Bzl., Toluol, Chlf., Essigäther; ll. in Lg., wl. oder unl. in W. — Aus der Diazoamidoverb. ließ sich durch Umlagerung ein Aminoazokörper erhalten: $C_{18}H_{14}N_4$; rotgelbe Krystalle, aus PAe., F. 98—99°. — Es gelang auf keine Weise, Ringschließung beim 2-Methyl-3-aminochinolin zu erreichen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2697—2703. 27/9. [12/8.] Kiel. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

K. Spiro, Die Fällung von Kolloiden. II. Mitteilung. Sowohl die potentielle, als auch die aktuelle Rk. der *Eiweißkörper* ändert sich durch Einw. von Salzen. Durch Variation der Indicatoren ließ sich für alle Salze, auch für die „Neutral-salze“ zeigen, daß sie als „Puffer“ wirken. Im einzelnen sind K-, Na- und Li-Salze so schwache Puffer, daß ihre Rk. gegenüber dem stärkeren Puffer Eiweiß nicht in Betracht kommt, und auch bei den Mg- und NH_4 -Salzen spielen die Anionen in dieser Richtung keine Rolle. Umgekehrt sind die Salze schwacher SS. derartig starke Puffer von so weitem Wirkungsbereich, daß ihnen gegenüber, wenn die Salze in molaren Mengen vorhanden sind, die Reaktionsverhältnisse des Eiweißes verschwinden. — Variiert man die H-Ionenkonzentration der Lsg. mit Phosphaten innerhalb der äußersten im Tierkörper denkbaren Breite ($p_H = 9,18-4,53$), so fällt die Quellungs Zunahme von Leimplatten bei der alkalischen und noch mehr bei der sauren Rk. fast innerhalb der Fehlergrenzen. (Biochem. Ztschr. 54. 155—58. 31/7. [3/7.] Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) RONA.

K. Spiro, Die Fällung von Kolloiden. III. Mitteilung. Die elektrometrische Best. der H-Ionenkonzentration in Gemischen einer bestimmten *Eiweißlsg.* mit Lsgg. verschiedener Salze zeigt, daß die Mehrzahl der K- und Na-Salze gar keinen Einfluß auf das p_H der Eiweißkörper hat; nur Acetate und Fluoride erniedrigen die p_H -Werte. Mg- und Li-Salze sind durchweg von deutlicherer Wrkg., am stärksten herabsetzend wirken die Salze des NH_4 . Die Anionen reihen sich so ein, daß die Rhodanide, Jodide, Nitrate an einem Ende, die Fluoride und Acetate am anderen Ende der Reihe stehen.

Als Regel ist festzustellen, daß die Rk. in den Eiweißsalzgemischen im allgemeinen nach der Seite des Eiweißes verschoben ist, also nach derjenigen Lsg., die dem Neutralisationspunkt näher liegt; dies deutet auf eine Pufferwrkg. der Salze

in den angewandten Konzentrationen. Eine Ausnahme machen nur die Fluoride u. Acetate, die in Mischung mit Eiweiß ihrerseits die Rk. bestimmen. Die Pufferwrg. der Acetate ist plausibel; die Fluoride dagegen verhalten sich wie Salze einer zweibasischen S. mit stufenweiser Dissoziation, deren eine Stufe nur schwach dissoziiert ist u. daher als Puffer wirkt. (Biochem. Ztschr. 56. 11—16. 4/10. [20/8.] Straßburg i. E. Physiol.-chem. Inst.)

RIESSER.

Frederick William Foreman, *Die Prolinfraktion bei der Hydrolyse des Caseins. Isolierung von Aminobuttersäure.* Die Prolinfraktion, die bei der Veresterung der Säurespaltungsprodd. des Caseins erhalten wird, läßt sich weiterhin in mehrere Fraktionen zerlegen. Durch Extraktion mit Chlf. wird eine nicht kristallisierende, gefärbte Substanz entfernt. $[\alpha]_D^{20} = -72,7^\circ$. Sie enthält 55,11% C, 7,93% H, 13,13% N und 0,22% Amido-N (nach VAN SLYKE). Der in Chlf. unl. Anteil wurde durch Extraktion mit k. und mit h. A. weiter fraktioniert. Aus den in k. A. wl. Anteilen wurde *Amidobuttersäure* isoliert, die bisher unter den Eiweißspaltungsprodd. nicht gefunden worden ist.

Aus der in k. A. ll. Fraktion konnte eine weitere, *N-haltige Substanz* isoliert werden, die nach Eindunsten der alkoh. Lsg. in A. unl. wurde, und auch von h. Amylalkohol nicht gel. wird. Sie ist ll. in W., und ihre wss. Lsg. reagiert sauer. Trocken wird sie hart u. glasähnlich. Sehr hygroskopisch. Krystallisation konnte nicht erzielt werden. $[\alpha]_D^{20} = -12,2^\circ$. Zus.: C = 42,69%, H = 7,50%, N = 14,83%, Amido N = 7,46%. Es ist also die Hälfte des Gesamt-N als Amido-N vorhanden. Empirische Formel $C_7H_{14}N_2O_4$. Beim Erhitzen tritt Geruch nach Piperidin auf. Die Verb. gibt ein Cu-Salz, das in W. zl., in A. unl. ist. Aus W. krystallisiert es in scheinbar rechtwinkligen Platten. Cu-Gehalt 24,01%. Bei derselben Caseinhydrolyse hat Vf. aus der niedriger siedenden Esterfraktion eine *Base* isoliert, die nach Piperidin riecht und ein in A. l. Chloroplatinat vom F. 185° lieferte. Es scheint sich um ein Derivat der oben geschilderten sauren, glasartigen Substanz zu handeln.

Nabezu reines *l-Prolinkupfer* kann man darstellen, wenn man die alkoh. Lsg. der nach Chlf.-Extraktion hinterbleibenden Prolinfraktion mit frisch gefälltem, trockenem und gepulvertem Cu(OH)₂ kocht. (Biochem. Ztschr. 56. 1—10. 4/10. [25/8.] Cambridge Univ. Instit. for the study of Animal nutrition, Departm. of Agricult.)

RIESSER.

J. Parnas, *Über die gesättigte Fettsäure des Kephaling.* Bei der Hydrolyse des Kephaling aus Menschenhirn mittels Barytllsg. entsteht als einzige Fettsäure *Stearinsäure*. Das Kephaling, dessen N-haltiger Anteil nach BAUMANN (S. 968) und RENALL (S. 1592) ausschließlich in Form von Oxäthylamin vorliegt, scheint demnach eine relativ einfache Zus. zu haben. (Biochem. Ztschr. 56. 17—20. 4/10. [14/8.] Straßburg. Physiol.-chem. Inst.)

RIESSER.

Physiologische Chemie.

Seiichi Ueno, *Über die Fettsäuren des Kayaöles.* Dieses Öl aus den Samen von *Torreyia nucifera* S. et Z. (japanischer Name Kaya) zeigte Jodzahl 132,24 [TSUJIMOTO Journ. College Eng. Tokyo 1908. 83] Jodzahl (WIJS) 133,37]. Die Gesamtfettsäuren zeigten Neutralisationszahl 196,32, mittleres Mol.-Gew. 286,21, Jodzahl (WIJS) 139,90. Nach der Bleisalzäthermethode wurden 82,51% f. Fettsäuren, D.¹⁵ 0,9105, Jodzahl (WIJS) 161,71, Neutralisationszahl 189,37, mittleres Mol.-Gew. 296,24, gewonnen. Die Gesamtfettsäuren des Kayaöles bestehen hauptsächlich aus Palmitin-, Stearin-, Öl- und Linolsäure, und zwar die beiden ersteren

SS. zu 9, Öl- zu 19 und Linolsäure (oder eine Isomere) zu 72%. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 208—9. September.) ROTH-Cöthen.

Vernon K. Kriebel, *Enzyme. Asymmetrische Synthesen beruhend auf der Wirkung von Oxynitrilasen*. Teil I. Bei früheren Unterss. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 716; C. 1912. II. 122) hat Vf. gefunden, daß zuweilen bei der Einw. von Emulsin auf Amygdalin *l*-Benzaldehydcyanhydrin entsteht. Bei der Einw. des gleichen Emulsins auf Benzaldehyd und HCN wurde *d*-Benzaldehydcyanhydrin erhalten. ROSENTHALER (Arch. der Pharm. 246. 365; C. 1908. II. 797) erhielt bei seinen Verss. bei der Einw. von Emulsin auf Amygdalin *d*-Benzaldehydcyanhydrin. Vf. nimmt an, daß das Emulsin zwei Oxynitrilasen enthält, die die B. entweder der *d*- oder *l*-Form beeinflussen. Es ist anzunehmen, daß die beiden Oxynitrilasen in Pflanzen mit Prunasin- oder Amygdalin- und Sambunigringehalt vorkommen. In dem einen Falle liegt ein Glucosid mit einem *d*-Nitril, im anderen Falle ein solches mit *l*-Nitril vor. Vf. fand in den Blättern und der Rinde der schwarzen Vogelkirsche (*Prunus Serotina*), sowie in den Blättern des Pflirsichbaumes ein Enzym, welches aus Benzaldehyd und HCN das *d*-Benzaldehydcyanhydrin bildet. Aus den Blättern des gewöhnlichen Holunders konnte kein Enzym gefunden werden, welches *l*-Benzaldehydcyanhydrin bildet, trotzdem Holunder nach Unterss. von BOURQUELOT u. DANJOU (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 59. 598; C. 1905. II. 499. 1503) Sambunigrin enthält.

Bei der Einw. von käuflichem KAHLBAUMSchen Emulsin ergibt sich eine Beschleunigung der B. sowohl des *d*- wie des *l*-Benzaldehydcyanhydrins, jedoch wird die B. der *d*-Form in stärkerer Weise beschleunigt. Die Enzyme der Kirsch- und Pflirsichblätter scheinen nur die B. der *d*-Form zu beschleunigen, wie aus einer dem Original beigegeführten Tabelle ersichtlich ist. Das unter dem Einfluß des Blätterenzym gebildete Nitril ist keine reine *d*-Verb., sondern es findet sich wenig der racemischen Form, was durch spontane B. aus Benzaldehyd und HCN erklärlich ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1643—47. Oktober. [28/7.] Montreal. Canada. Mc GILL Univ.) STEINHORST.

H. C. Sherman und M. D. Schlesinger, *Studien über Amylase*. Teil V. *Experimente über die Reinigung der Malzamylyase*. (Teil IV siehe Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1104; C. 1912. II. 1035.) In der Einleitung wird die Literatur über *Malzamylyase* zusammengestellt. Zur Herst. des Enzyms wurde folgendes Verf. ausgearbeitet: Gemahlene Malz wird mit der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge k. W., verd. A. oder sehr verdünnten Lsgg. von Phosphorsäure $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. bei ca. 10° behandelt. Der dekantierte oder filtrierte Extrakt wird in Kollodiumsäcken gegen das 10-fache Vol. k. W. (7—15°) 24—42 Stdn. dialysiert. Das Dialysat wird ca. dreimal durch frisches W. ersetzt. Der so behandelte Extrakt wird mit A. oder Aceton ausgefällt. Der Nd. wird im teilweisen Vakuum über H₂SO₄ bei ca. 10° getrocknet.

Die Bedingungen, die bei der Best. der Aktivität der Pankreasamylyase innegehalten sind, sind ungeeignet für die Best. der Malzpräparate, da die letzteren eine geringere (OH)-Ionenkonzentration bedingen. Im Aussehen gleicht die Malzamylyase der Pankreasamylyase. In W. scheint sie weniger l. zu sein. Eine 10%ig. wsa. Lsg. zeigt beim Erhitzen auf ca. 60° eine deutliche Opalescenz, die sich bei 65—75° verstärkt, bei längerem Erwärmen auf diese Temp., ca. 1 Stunde, tritt keine Ausfällung ein; erst bei weiterem Erhitzen auf ca. 80° tritt Ausscheidung großer Flocken auf, unter Klärung der Fl. Löst man das Koagulum in NaOH, so erhält man eine deutliche blauviolette Biuretrk., desgleichen wird die Xanthoproteinprobe und die MILLONsche Rk. erzielt. Das Filtrat zeigt eine roseunte Biuretrk. Die Tryptophanrk. geben die Präparate ebenfalls. Diese allgemeinen

Eigenschaften stimmen am besten mit den Resultaten von OSBORNE (Journ. Americ. Chem. Soc. 17. 587; 18. 536; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 254) überein. An den Präparaten, die die größte Aktivität besitzen, wurden ca. 14% N gefunden, ca. 1 $\frac{1}{2}$ % weniger als bei der Pankreasamylase. Die besten Präparate ergaben eine diastatische Kraft von 1200—1500 der neuen Skala, entsprechend 1800—2200 der LINTNERSchen Skala, die Aktivität der erhaltenen Amylase ist größer als die früher beschriebener Präparate anderer Autoren; jedoch nur $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$, so stark wie die der gereinigten Pankreasamylase. Die Präparate aus Malz sind weniger einheitlich in bezug auf die diastatische Kraft als diejenigen aus der Bauchspeicheldrüse, die Unterss. über die Reinigung der Malzamyase werden fortgesetzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1617—23. Oktober. [13/8.] Columbia. Univ. Laboratory of food. Chem.)

STEINHORST.

C. O. Swanson und John W. Calvin, *Eine vorläufige Studie über die Bedingungen, welche die Aktivität der amylolytischen Enzyme des Weizenmehls beeinflussen*. Die vorliegenden Unterss. sind angestellt worden, um die Bedingungen zu studieren, die die Umwandlung der Stärke des Weizenmehls in reduzierende Zucker beeinflussen. Studiert sind günstigste Temp., das günstigste Verhältnis von W. zu Mehl, sowie die Einflüsse von Chemikalien. Es wurde gefunden, daß die günstigste Temp. zur Umwandlung der Stärke in die größte Menge reduzierender Zucker bei 65° liegt, und daß das beste Verhältnis von W. zu Mehl zwischen 1 : 4 und 1 : 10 liegt, zwischen diesen beiden Grenzen sind kaum Differenzen. Die größte Umwandlung geht während der ersten Stunde vor sich, und zwar gehen in derselben ca. 88% der gesamten Umwandlung vor sich. Die Best. des Kupfers bei den Analysen der reduzierenden Zucker ist nach den Verf. von A. W. PETERS (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 422. 928; C. 1912. I. 1796 u. II. 957) vorgenommen. Die Analysenresultate sind in zahlreichen Tabellen zusammengestellt. Verwendet wurden vier Mehle folgender Zus.:

Mehlart	Feuchtigkeit	Asche	Protein	Acidität 0,05-n. ccm NaOH für 10 g Mehl
Patent-Mehl	11,03	0,47	11,81	2,13
Straight-Mehl	11,16	0,51	12,02	2,60
Clear-Mehl	10,45	0,88	13,83	5,17
Low-grade-Mehl . . .	10,54	1,38	17,17	9,40

Die Umwandlung von Stärke in Zucker bei 65° ergab bei folgenden Verhältnissen von Mehl und W. nachstehende Resultate:

	Verhältnis von Mehl zu Wasser 1 : 5		Verhältnis von Mehl zu Wasser 1 : 10	
Patent-Mehl	23,35 %	40,52 %	23,55 %	40,84 %
Straight-Mehl	24,07 „	41,67 „	23,41 „	40,60 „
Clear-Mehl	23,70 „	41,06 „	23,54 „	40,82 „
Low-grade-Mehl	20,35 „	35,54 „	21,19 „	36,96 „
	Zucker berechnet als		Zucker berechnet als	
	Glucose	Maltose	Glucose	Maltose

Die Einw. von H₂SO₄, NaOH, NaCl und MERCKs dibasischem Kaliumphosphat auf die Zuckerbildung sind eingehend studiert. H₂SO₄ 0,00125-, 0,0025-, 0,005-, 0,01- u. 0,02-n. ist zur Verwendung gelangt. 0,00125-n. H₂SO₄ hat einen sehr geringen, hemmenden Einfluß. 0,02-n. H₂SO₄ hebt die Zuckerbildung auf. 0,00125-n. NaOH setzt die B. des Zuckers bereits stark herab. Die Ggw. von 0,0025-n. NaOH läßt bereits die Zuckerbildung bei dem Straight-Mehl fast völlig verschwinden,

während dies erst eine 0,01-n. NaOH-Lsg. beim Low-grade-Mehl erreicht. Analog ist auch das Verhalten dieser beiden Mehlsorten gegen die Einw. von H_2SO_4 . Die amylytischen Enzyme des Mehls vertragen demnach eine größere Wasserstoffionenkonzentration als Hydroxylionenkonzentration. Das verschiedenartige Verhalten der beiden untersuchten Mehlsorten beruht auf der verschiedenen Acidität (vgl. die erste Tabelle). Die Einw. von $m/800 K_2HPO_4$ bis $m/50 K_2HPO_4$ ist studiert, auch hier hält die Low-grade-Qualität die stärkere Salzkonzentration aus. Trotz der Einw. von konzentrierteren Lsgg. von Kochsalz ist die Wrkg. doch keine so stark hemmende. Die hemmende Wrkg. macht sich in diesem Falle bei dem Low-grade-Mehl schneller als bei dem Straight-Mehl bemerkbar. Der Gehalt des Mehls an amylytischen Enzymen ist im Verhältnis zu anderen Bestandteilen sehr gering. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1635—43. Oktober. [2/8.] Kansas. Agric. Exp. Station.)

STEINHORST.

M. J. Gramenitzki, *Über den Einfluß von Säuren und Alkalien auf das im Stadium der Regeneration befindliche diastatische Ferment* (vgl. S. 518). Die Regeneration einer durch Erhitzen auf 85° inaktivierten Diastaselsg. verläuft bei Ggw. von Alkali (NaOH) in einer Konzentration von 0,0025% erheblich schneller als in neutraler Lsg. Verd. S. dagegen hemmt die Regeneration. Es verhält sich also das Ferment an sich, ohne spezifisches Substrat, gegenüber SS. u. Alkalien gerade umgekehrt wie in Ggw. seines Substrats, in welchem Falle S. als Aktivator, Lauge als hemmender Faktor der Wrkg. nachgewiesen ist. (Biochem. Ztschr. 56. 78—81. 4/10. [24/8.] St. Petersburg. Pharmakol. Lab. d. Kaiserl. Militär-med. Akad.) RIESSER.

C. Gerber und P. Flourens, *Das Trypsin von Calotropis procera R. Br. und das dasselbe begleitende Gift* (vgl. S. 1154). Der Milchsaft von *Calotropis procera* enthält ein gegen Hitze sehr beständiges, in alkal. Fl. stärker als in neutraler Fl. wirkendes *proteolytisches Enzym*, welches nach der bei *Ficus Carica* angewandten Methode in gelblichweißen Blättchen gewonnen werden konnte. Dieses Präparat ist etwa 8—10 mal weniger wirksam als der Milchsaft selbst; es ist sehr empfindlich gegen Ag-, Cu-, Hg-, Au-, Pt-Salze, gegen Halogene, H_2O_2 und durch Hitze fällbare Milcheiweißstoffe. Das Enzym gehört also zu den proteolytischen Enzymen der gekochten Milch. Bei subcutaner Injektion ruft das Trypsin Verdauungserscheinungen hervor, die bei gewissen Tieren (Meerschweinchen, Seepolypen, Tauben) von tödlich wirkenden Vergiftungserscheinungen begleitet sind. Diese toxischen Eigenschaften verdankt das Trypsin einem es begleitenden Herzgift. Während es aber bei dem Milchsaft von *Broussonetia* gelingt, das in ihm neben einander enthaltene Pankreatin und curareartige Gift durch A. zu trennen, verhindert bei *Calotropis procera* die Unbeständigkeit des Trypsins gegenüber A., dem Lösungsmittel des schwer dialysierbaren Giftstoffes, die Gewinnung eines wirksamen, giftfreien Trypsins. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 600—3. [13/10.])

DÜSTERBEHN.

Wilhelm Spät, *Über Komplementwirkung bei Komplementbindungsreaktionen*. Nachdem erwiesen war (vgl. WEIL und SPÄT, Biochem. Ztschr. 33. 63; C. 1911. II. 567), daß bei der *Komplementbindungsreaktion* der Immunkörper qualitativ und quantitativ unverändert bleibt, wurde nunmehr auf eine Veränderung des Antigens bei der Rk. gefahndet. Die Verss., mit Choleraextrakt, Typhusextrakt, Menschenantiserum und Cholerapräcipitat angestellt, ergaben, daß nach Zusatz des entsprechenden Immunserums u. einer bestimmten Menge frischen Meerschweinchenkomplements das Antigen zerstört oder wenigstens verändert wird. Die Veränderung der antigenhaltigen Extrakte läßt sich dadurch erweisen, daß, nach Zerstörung des zuerst zugefügten Komplements durch Erhitzen, neues Komplement, sowie bei 37°

sensibilisierte Hammelerythrocyten zugefügt werden. Der Eintritt der Hämolyse beweist, im Zusammenhang mit dem gegenteiligen Ergebnis aller Kontrollvers., die Schädigung des Antigens. Inaktives, auf 56° erhitztes Meerschweinchenkomplement bleibt vollkommen unwirksam, ebenso wie Immunsrum allein. Andererseits geht die Veränderung auch nur bei Ggw. des Immunsrums vor sich.

Auf Grund dieser Ergebnisse wäre die Komplementbindungsrk. der Agglutination, Präcipitation und Bakteriolyse gleichzustellen, bei denen gleichfalls nur eine, allerdings direkt erkennbare, Änderung des Antigens zu konstatieren ist. (Biochem. Ztschr. 56. 21—34. 4/10. [15/8.] Prag. Hygien. Inst. d. Univ.) RIESSER.

F. Battelli und L. Stern, *Untersuchungen über die Atmung zerriebener Insekten.* (Vgl. S. 595. 596.) Vf. suchten zu entscheiden, ob Art u. Umsatz des Gaswechsels im Brei von Insekten in Parallele zu setzen sind mit den als Hauptatmung und akzessorische Atmung in den Geweben von Wirbeltieren festgestellten Prozessen. Die zerriebenen Insekten wurden 30 Min. lang in geschlossenen Flaschen mit O₂ geschüttelt; verbrauchter O₂ und neu gebildete CO₂ wurden bestimmt. Der Gaswechsel ist ziemlich erheblich. Er ist bei einigen Insektenarten im Brei so groß wie bei den lebenden Tieren, bei anderen allerdings erheblich niedriger. Bei 20° ist der Gaswechsel bei manchen Insekten im Vers. am zerriebenen Material höher als am lebenden Tier. Die Oxydation des Tyrosins kann nur einen äußerst geringen Anteil des Gesamtgaswechsels ausmachen. Mit steigender Temp. nimmt der respiratorische Gaswechsel regelmäßig zu, u. zwar bis ca. 30°. Von da bis 55° bleibt er ungefähr unverändert. Ein Temp.-Optimum scheint nicht zu existieren. Vorheriges Erwärmen auf 50° setzt die Atmungstätigkeit der zerriebenen Insekten bedeutend herab. Schwach alkal. Rk. begünstigt den Gaswechsel oder bleibt ohne Einfluß. Höhere Konzentration des Alkalis setzt den Gaswechsel stark herab, besonders die CO₂-B. Die Atmung der zerriebenen Insekten verläuft in hypotonischen Lsgg. so gut wie in isotonischen; von 1,4% NaCl an wird der Gaswechsel abgeschwächt. Zusatz von Na₂HPO₄ bleibt wirkungslos, ebenso Natriumlactat und Glucose. Die Höhe der O₂-Spannung ist fast ohne Einfluß auf die Atmung, Blutzusatz wirkt nicht fördernd. Die Dauer des Gaswechsels im Insektenbrei ist sehr verschieden. Manchmal hält er stundenlang in gleicher Stärke an, in anderen Fällen sistiert er schon nach einer oder gar 1/2 Stde.

Zusatz von Pnein (aus Muskel, Leber, Niere) erhöht die Intensität des Gaswechsels zerriebener Insekten so gut wie gar nicht. Im wss. Extrakt der Insekten findet sich eine *pneinartige* Substanz nur in spärlicher Menge. Trypsin, das beim Wirbeltiergewebe die Hauptatmung hemmt, die akzessorische Atmung dagegen nicht beeinflußt, zeigt nur eine schwach hemmende Wrkg. auf die Atmung der zerriebenen Insekten. Auch der mit A. oder Aceton extrahierte zerriebene Insektenbrei hat einen ziemlich starken respiratorischen Gaswechsel. In diesem Verhalten, ebenso wie in fast allen anderen Eigenschaften, gleicht die Atmung der zerriebenen Insekten der akzessorischen Atmung der Wirbeltiergewebe. Sie beruht auf der Tätigkeit von bisher unbekanntem Oxydasen. (Biochem. Ztschr. 56. 35—49. 4/10. [16/8.] Genf. Physiol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

F. Battelli und L. Stern, *Intensität des respiratorischen Gaswechsels der Insekten.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Verss. wurden an lebenden Insekten angestellt, die in Mengen von 30 g in eine im Thermostaten befindlichen Flasche gebracht wurden; der Boden der Flasche ist mit einer Schicht Kleie bedeckt. Die Versuchsdauer schwankte zwischen 10—15 Min. bei höheren Temp. und 1 Stde. bei 20°.

Bei allen untersuchten Insekten steigt der Gaswechsel mit der Temp. an.

Eine Erhöhung der Umgebungstemp. von 20 auf 40° bewirkt in der Mehrzahl der Fälle eine Steigerung der O₂-Aufnahme um das 3fache. Der respiratorische Quotient ist bei niederen Temp. niedriger als bei höheren. Die Atmungsintensität der ausgewachsenen Insekten ist viel höher als die der Larven, und der Gaswechsel der Larven höher als derjenige der Chrysaliden. Den höchsten beobachteten Gaswechsel zeigten Fliegen, es folgen die Schmetterlinge, schließlich die Maikäfer. Die Intensität des Gaswechsels der Insekten ist noch höher als die sehr kleiner Vögel. Für die Fliege z. B. berechnet sich bei 45° eine O₂-Aufnahme pro kg und Stunde von 15000 ccm. (Biochem. Ztschr. 56. 50—58. 4/10. [16/8.] Genf. Physiol. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

F. Battelli und L. Stern, *Die Tyrosinoydase, die Polyphenoloydase und die Oxydone bei den Insekten.* (Vgl. vorst. Reff.). Die experimentellen Ergebnisse der Unters. werden von den Verf. in folgenden Sätzen zusammengefaßt. Alle untersuchten Insekten (Maikäfer, Fliegen, Seidenspinner in den verschiedenen Entwicklungsstadien) enthalten erhebliche Mengen von *Polyphenoloydase* und *Tyrosinoydase*. Am reichsten an Polyphenoloydase sind die Fliegenlarven; in absteigender Reihe folgen die Fliegenchrysaliden, Maikäfer, Fliegen, Chrysaliden, Raupen und Schmetterlinge der Seidenspinner. Im allgemeinen enthalten die ausgebildeten Insekten weniger Polyphenoloydase als ihre Larven und Chrysaliden. Die Hämolymphe der Seidenspinnerpuppen enthält fast ebensoviel Polyphenoloydase wie die ganzen Tiere. Im Gegensatz zu den Geweben der Wirbeltiere oxydieren die zerriebenen Insekten p-Phenylendiamin weniger energisch als Hydrochinon und Pyrogallol. Es fehlt jeder Parallelismus zwischen dem Gehalt der verschiedenen Insekten an Polyphenoloydase und der Intensität des Gaswechsels derselben lebenden Insekten.

Die an Tyrosinoydase reichsten Insekten sind die Fliegenlarven. Es folgen die Chrysaliden der Fliegen und Seidenspinner, die Fliegen, Schmetterlinge, Maikäfer und Seidenraupen. Die Hämolymphe der Seidenchrysaliden oxydiert Tyrosin fast ebenso energisch wie das ganze Tier. Im allgemeinen sind die an Polyphenoloydase reichsten Insektenformen auch am reichsten an Tyrosinase. Durch Behandeln des Insektenbreies mit A. oder Aceton kann man die Polyphenoloydase wie die Tyrosinase in Pulverform erhalten. Bei der Oxydation des Tyrosins durch die Tyrosinase wird CO₂ gebildet. Das Verhältnis des Volumens der hierbei entwickelten CO₂ zu dem Volumen des aufgenommenen O₂ ist etwa gleich 0,35.

Die Insekten besitzen keine *Uricoydase*. Die *Alkoholoydase* scheint bei den Seidenraupen zu existieren. *Succinicoxydon* ist in den Insekten vorhanden, am reichlichsten bei den Fliegen, in absteigender Menge bei Maikäfern, Schmetterlingen, Fliegenlarven und Seidenraupen. Die Oxydation der Bernsteinsäure durch die Insekten ist meist viel schwächer als die Oxydation des Polyphenols und des Tyrosins. Auch ist sie schwächer als derselbe Vorgang in den roten Muskeln, der Leber usw. der Säugetiere. Zwischen der Intensität der Bernsteinsäureoxydation durch die zerriebenen Insekten und der Intensität des Gaswechsels beim lebenden Tier besteht ein ziemlich enger Parallelismus, Citronensäure wird durch Insektenbrei nicht oxydiert. Na-Lactat, Na-Acetat und Glucose sind ohne Einfluß auf den Umfang der Atmung.

Für den Gaswechsel der lebenden Insekten spielen wahrscheinlich weder die Polyphenoloydase, noch die Tyrosinoydase eine wesentliche Rolle. Beide dienen wohl nur der Pigmentbildung. Die vorzugsweise durch Oxydasen bewirkte Atmung der zerriebenen Insekten läßt sich mit der akzessorischen Atmung der Wirbeltiergewebe in Analogie setzen, während die durch Oxydone bewirkte Hauptatmung

dieser Gewebe bei dem Gaswechsel des Insektenbreis keine wesentliche Rolle spielt. (Biochem. Ztschr. 56. 59—77. 4/10. [16/8.] Genf. Physiol. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

M. R. Smirnow, *Die Wirkung der Wasseraufnahme auf das Verhalten des Leberfettes bei hungernden Kaninchen.* Hungernde Kaninchen, die kein Wasser erhalten, zeigen vom 4. Hungertage ab eine ausgesprochene fettige Degeneration der Leber, makroskopisch und mikroskopisch nachweisbar. Erhalten die Tiere aber W., so können zwar vom 10. Hungertage ab in vereinzelt Fällen ähnliche Veränderungen in der Leber auftreten, doch ist die Zahl solcher Fälle prozentisch sehr gering und weit unter derjenigen bei durstenden Hungertieren. In der Hälfte der Fälle der mit Wasser versehenen Hungertiere zeigten die Leberzellen mkr. eine Vasculenbildung, die zwar eine gewisse äußere Ähnlichkeit mit der Fettinfiltration hat, sonst aber in keiner Hinsicht mit den Leberveränderungen an durstenden Tiere verglichen werden kann. (Amer. Journ. Physiol. 32. 309—14. 1/10. [Mai.*] New. Haven, Conn., Med. Dept. Yale Univ.)

RIESSER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Arthur Slator, *Das Gärungsverhältnis bei wachsenden Hefezellen.* In einer Zuckerlsg., die mit einer kleinen Menge Hefe versetzt ist und die für das Wachstum der Hefe nötige Nahrung im Überschuß enthält, folgt unter der Voraussetzung, daß das Wachstum in dem Stadium seiner Unbeschränktheit betrachtet wird, dieses dem logarithmischen Gesetz, d. h. der Wachstumszuwachs ist der vorhandenen Menge proportional. Ist N die Anzahl der Hefezellen, so ist das Wachstumsverhältnis der Zellen während einer Zeit t der Zellenanzahl $N + n$ proportional, d. h.: $\frac{dN}{dt} = k(N + n)$, worin n der Zuwachs während der Zeit t u. k die Wachstumskonstante ist. Vf. bestätigte die Gesetzmäßigkeit durch Unterss. mit einer Burtonhefe in einer leicht gehopften Würze vom spez. Gewicht 1,040, und einer Würzelatine, und fand $k = 0,050$, resp. 0,066. (Biochem. Journ. 7. 197—203. März. [16/1.])

FRANCK.

Arthur Harden, *Die Enzyme von gewaschenem Zymon und getrockneter Hefe (Lebedew). I. Carboxylase.* Zymon und getrocknete Hefe (LEBEDEW), die durch Waschen von trägen Coenzymen befreit waren und dadurch die Fähigkeit, Zucker zu vergären, verloren hatten, zersetzten *Brenztraubensäure* leicht in CO_2 und Acetaldehyd, vorausgesetzt, daß die Acidität der Lsg. niedrig gehalten wird. (Biochem. Journ. 7. 214—17. März. [17/2.] LISTER Institute.)

FRANCK.

P. Lindner und G. Wüst, *Zur Assimilation des Harnstoffs durch Hefen und Pilze.* Eine Reihe von Assimilationsverss. in Harnstofflsgg., wobei als C-Quelle Maltose, bezw. Dextrose diente, ergab, daß Hefen den Harnstoff als N-Quelle gut verwerten können. (Wchschr. f. Brauerei 30. 477—79. 6/9. Biolog. Lab. des Inst. für Gärungsgewerbe.)

SCHÖNFELD.

G. Kita, *Die Bedeutung der technischen Anwendung des Oidium lupuli.* Vf. beschreibt den zur Tamari- und Misobereitung mit Erfolg verwendbaren Pilz *Oidium lupuli*. Aus den zahlreichen Verss., welche mit diesem Pilz, sowie mit *A. oryzae*, *Rhizopus Delemar* usw. ausgeführt wurden, geht u. a. hervor, daß der Pilz eine verhältnismäßig hohe Verzuckerungskraft besitzt. Er bildet hauptsächlich Glucose. Bemerkenswert ist, daß das aus *Oidium lupuli* bereitete Enzympräparat

kein maltosespaltendes Enzym enthält, es wird also unmittelbar aus der Stärke Glucose gebildet. Es wurden noch zahlreiche Verss. über das Wachstum in verschiedenen Nährstoffen, über die Assimilierbarkeit des A. usw. ausgeführt, auf deren Besprechung jedoch nicht näher eingegangen werden kann. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 36. 464—65. 18/9. Techn. Inst. der Univ. Tokio.) SCHÖNFELD.

Paul Lindner, *Ein neuer Älchenpilz Rachisia spiralis n. g. n. sp.* Vf. beschreibt einen vor einigen Jahren vom Vf. entdeckten Essigälchenparasiten. Der Pilz umwächst spiralförmig den Älchendarms und ist nicht besonders gefährlich für die Älchen. Obwohl der Pilz zur Gattung *Fusarium* in Beziehung steht, gibt ihm Vf. einen besonderen Namen, und zwar *Rachisia spiralis* oder *Lockenpilz*. Der Aufbau des Pilzes und sein Vordringen in den Älchenorganismus sind durch Abbildungen erläutert. (Dtsch. Essigind. 17. 465—68. 3/10. Biolog. Lab. des Inst. für Gärungsgewerbe.) SCHÖNFELD.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Evelyn Ashley Cooper, *Über die Beziehungen der Phenole und ihrer Derivate zu den Proteinen. Ein Beitrag zu unserer Kenntnis des Mechanismus der Desinfektion.* Teil II. *Eine vergleichende Untersuchung über den Einfluß verschiedener Faktoren auf die keimtötenden und proteinfällenden Kräfte der Phenole.* (Teil I: Biochem. Journ. 6. 362). In Parallelverss. bestimmten die Vff. einmal die kleinsten Konzentrationen der Phenole in W., die eine sichtbare Veränderung im Zustande der Eiweißaggregation hervorriefen, und auf der anderen Seite wurden diese Lsgg. in ihrer baktericiden Wirksamkeit bestimmt, resp. die niedrigste Konzentration ermittelt, die noch eben keimtötend wirkte. Benutzt wurde Gelatine u. dialysiertes Hühnerweiß, sowie *Bacillus typhosus* und *Staphylococcus pyogenes aureus*. Als Resultat ergab sich, daß die keimtötende und eiweißfällende Wrkg. der Phenole in gleicher Weise durch den Eintritt verschiedener Gruppen in ihr Molekül beeinflußt wird. So setzt die Einführung der Hydroxygruppe beide Fähigkeiten herab, während die Nitrogruppe und die Methylgruppe sie verstärken. Die Monohydroxyphenole sind den Alkoholen und dem Aceton an keimtötender und eiweißfällender Kraft überlegen. NaCl steigert beide Fähigkeiten durch seine Löslichkeit in Proteinen. Andererseits setzt der Alkohol durch Verminderung der Proteinlöslichkeit die koagulierende u. baktericide Wrkg. herab. Lsgg. von Phenol in absolutem A. haben weder eiweißfällende, noch keimtötende Kraft. Ebenso verhalten sich Lsgg. von Phenol in Fetten. Sehr kleine Mengen von Alkali ($\frac{1}{100}$ -n. NaOH) vernichten schon die Eiweißfällbarkeit durch Phenol vollständig, während erst bei relativ höheren Konzentrationen ($\frac{1}{25}$ -n. NaOH) eine meßbare Schwächung der germiciden Kraft eintrat. Eine Erklärung für diese Discrepanz kann Vf. nicht geben. SS. setzen die fällende Wrkg. des Phenols herauf. Vf. schließt aus ihren Unterss., daß die Absorption der Phenole durch die Bakterien das Anfangsstadium der Desinfektion darstellt, während die darauf folgende baktericide Einw. nicht von einer typischen chemischen Verb. der Phenole mit dem Bakterienprotoplasma, wie z. B. beim Formaldehyd, herrührt, sondern von einer Deemulsionierung der kolloiden Suspension einiger für das Leben der Mikroorganismen wichtiger Proteine. (Biochem. Journ. 7. 175—85. März. [13/1.] LISTER Institute.) FRANCK.

Evelyn Ashley Cooper, *Über die Beziehungen der Phenole und ihrer Derivate zu den Proteinen. Ein Beitrag zu unserer Kenntnis des Mechanismus der Desinfektion.* Teil III. *Die chemische Einwirkung von Chinon auf Proteine.* Wss.

Lsgg. von *Chinin* geben mit verschiedenen Proteinen und Aminosäuren rote Färbungen. Aus diesen roten Lsgg. konnten die Proteine (Eiweiß, Pferdeserum, Gelatine, WITTES Pepton) durch verschiedene Fällungsmittel, wie z. B. Ammoniumsulfat, als rot gefärbte Körper isoliert werden, ohne daß längeres Kochen mit A. oder W. sie entfärbte. Physikalische Eigenschaften der Proteine, wie Löslichkeit und Fällbarkeit, waren nach der Behandlung mit Chinon in analoger Weise wie nach Formaldehyd verändert. Die Rotfärbung trat nicht ein, wenn Gelatine oder Proteosen in Lsgg. von Chinon in absoluten A. gebracht wurden. Die Zugabe von genügend Formaldehyd zu den Proteinen, Proteosen, Aminosäuren und Iminoverbindungen vor oder gleichzeitig mit der Zugabe von Chinon verhinderte die Farbreaktionen vollständig. Geringere Mengen von Formaldehyd setzten nur ihre Intensität herab. Gelatine, Anilin und NH_3 verhielten sich als Ausnahme, als sie nicht nur in Lsgg. nach Zugabe des Formaldehyds, sondern auch als isolierte Verb. von Anilin und NH_3 mit Formaldehyd die Rk. gaben. Der hemmende Einfluß des HCHO auf die Chinonrk. zeigt an, daß letztere auf einer Einw. auf die NH - oder NH_2 -Gruppe beruht. Mit *Chinondioxim* geben die Proteine, Proteosen u. Alanin keine Farbkr., auch konnte kein Oxim aus den Chinon-Proteinverb. isoliert werden. Dies deutet darauf hin, daß die Proteine, bezw. ihre hydrolytischen Spaltprodukte in ihrer NH -, resp. NH_2 -Gruppe mit den Ketongruppen des Chinons reagieren, analog der Formaldehydeinwirkung. Aceton wirkt nur als Eiweißfällungsmittel (vgl. vorstehendes Referat). Vf. glaubt, die stärkere *baktericide Wrkg. des Chinons* gegenüber Phenolen, Hydrochinon und Aceton mit einer Rk. zwischen dem Chinon und einem für das Leben der Bakterien wichtigen Protein- oder Proteinspaltprodukt erklären zu können. (Biochem. Journ. 7. 186—96. März. [13/1.] LISTER Institute.)

FRANCK.

Casimir Funk, *Ein Versuch, die Vitaminfraktion in Milch zu bestimmen*. Vf. fand den Vitamingehalt der Milch von Londoner Molkereien zu 0,1 bis 0,3 g pro Liter. (Biochem. Journ. 7. 211—13. März. [17/2.] LISTER Institute.) FRANCK.

Pharmazeutische Chemie.

Peters, *Eine Seife für Ärzte und Hebammen*. Vf. empfiehlt die *Afridolseife* den Ärzten und Hebammen zur Händedesinfektion. (Münch. med. Wchschr. 1913. Nr. 30. 1 Seite. Heidelberg; Sep.) DÜSTERBEHN.

W. Zeuner, *Seife zur Tuberkulosebekämpfung*. Ausführlicher Bericht über günstige Erfolge der Tuberkulosebehandlung mit *Molliment* bei intravenöser, stomachaler, rektaler und inhalatorischer Anwendung. (Sep. vom Vf.) DÜSTERBEHN.

Resaldol (*Äthylester der 2,4-Dioxybenzoyl-o-benzoesäure*). (Vgl. S. 1610.) *Resaldol* ist der Handelsname des 2,4-Dioxybenzoyl-o-benzoesäureäthylesters. Die Verb. ist in h. W. 1 : 480 l.; sie wird aus Fluorescein durch Kochen mit Natronlauge und Verestern der resultierenden freien S. gewonnen. Die alkoh. Lsg. wird durch FeCl_3 kirschrot gefärbt. In Sodalsg. löst sich die Verb. mit gelblicher, in konz. H_2SO_4 mit gelber, beim Erwärmen orangegelb werdender Farbe. Die Lsg. in Natronlauge fluoresciert grün. (Pharm. Zentralhalle 54. 1070. 16/10.) DÜSTERBEHN.

Hebestreit, *Über Aspirin-löslich*. Vf. berichtet über günstige Erfahrungen mit Aspirin-löslich bei Neurasthenie, besonders Unfallneurosen. (Allg. Med. Zentralzeitung 1913. Nr. 38. 3 Seiten. Heilanstalt Oberholz; Sep.) DÜSTERBEHN.

G. Maier, *Elarson bei genuiner Epilepsie*. Vf. hat in einem Falle von genuiner Epilepsie nach der Darreichung von Elarson eine ganz auffällige Abnahme der Anfälle verbunden mit einer Zunahme der geistigen Regsamkeit und der Nahrungsaufnahme beobachtet. (Dtsch. med. Wochenschr. 1913. Nr. 35. 3 Seiten. Rostock. Psychiatr. Univ.-Klinik; Sep.) DÜSTERBEHN.

Martin Sussmann, *Elarson bei Epilepsie*. Vf. hat nach Darreichung von Elarson bei einer Epileptikerin einen auffallenden Rückgang der Anfälle, sowie Zunahme der geistigen Regsamkeit und des Appetits beobachtet. (Dtsch. med. Wochenschr. 1913. Nr. 39. 2 Seiten. Berlin. Sep.) DÜSTERBEHN.

Enrico Dosio, *Das Luminal als Hypnoticum*. Nach den Beobachtungen des Vfs. ist das Luminal ein intensiv und schnell wirkendes, dabei relativ unschädliches Hypnoticum. (Annali di Freniatria e Scienze affini del R. Manicomio di Torino 23. Nr. 1. 3 Seiten. Racconigi, Provinzial-Irrenanstalt „Cuneo“; Sep.) DÜSTERBEHN.

E. Bingier, *Adalin und Luminal*. Nach den Beobachtungen des Vfs. eignet sich das Adalin besonders als Einschläferungsmittel bei Agrypnie und zur Bekämpfung der zahlreichen Beschwerden der Neurastheniker. Auch als Sedativum zur Beruhigung aufgeregter Geisteskranker hat sich das Adalin in vielen Fällen bewährt. — Das Luminal scheint in der Neurotherapie der Zukunft als stärkstes Hypnoticum und Sedativum eine hervorragende Rolle zu spielen. Speziell wird über eine auffallend günstige Wrkg. des Luminals bei einem an epileptischen Dämmerzuständen leidenden Kranken berichtet. (Schweiz. Rundschau f. Medizin 1913. Nr. 23. 23/8. 3 Seiten. Kirchdorf [Bern]; Sep.) DÜSTERBEHN.

J. van Reysschoot, *Beitrag zum Studium des Luminals als Hypnoticum, Sedativum und Antiepilepticum*. Vf. bezeichnet das Luminal auf Grund eigener Beobachtungen als ein ausgezeichnetes Hypnoticum, als ein wirksames Sedativum u. als anscheinend das beste Antiepilepticum unseres Arzneischatzes. (Bull. de la Soc. de Méd. mentale de Belgique 1913. Nr. 168. 2 Seiten. Gent; Sep.) DÜSTERBEHN.

Pêcheux und L. Lotte, *Erfolge des Luminals bei der Behandlung der Singultus*. Vf. berichten über antispasmodische Wrkgg. des Luminals und empfehlen, das Mittel auch bei Anfällen von Seekrankheit zu versuchen. (L'Echo médical du Nord 1913. Nr. 28. 1 Seite. Rouen; Sep.) DÜSTERBEHN.

Bodo Slingenberg, *Die Behandlung der Urethritis, Vulvovaginitis und Endometritis gonorrhoeica*. Vf. berichtet über günstige Erfolge, die er bei der Behandlung der sogenannten offenen Gonorrhöe durch Vaccination in Verb. mit Spülungen mit 10%ig. Protargollsg. erzielt hat. (Zentralbl. f. Gynäkologie 37. Nr. 39. 3 Seiten. Amsterdam, Univ.-Frauenklinik; Sep.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Rinne, *Mineralogische Charakteristik des krystallinen Zustandes*. In dem vor der 85. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Wien gehaltenen Demonstrationsvortrage werden die charakteristischen Eigenschaften des krystallinen Zustandes gezeigt und in Gegensatz zu allseitig symm. amorphen Stoffen gebracht. In letzteren können durch gerichtete mechanische Beanspruchungen überraschende Annäherungen an das Krystalline im geometrischen und optischen Verhalten zu-

stande gebracht werden; dadurch aber wird das Amorphe nicht zum Krystall, indem dessen Grundzug, ohne den Zwang äußerer Momente, lediglich unter dem Einfluß innerer Kräfte in allen Teilen homogene Gruppierung der Partikel aufzuweisen, nicht erreicht wird. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 16. 260—61. 1/10. Leipzig.) ETZOLD.

W. Wetzel, *Über Blauquarz und über Kieselsäureringe*. Die Bezeichnung Blauquarz muß enger gefaßt werden, auszuschließen sind die lavendelblauen Chalcedonaggregate der Insel Sylt, die Saphirquarze von Transvaal, die in Mittelnorwegen anstehenden und im nordischen Diluvium verbreiteten Blauquarzte usw. Bei den verbleibenden Quarzen ist zu unterscheiden zwischen dilut blaugefärbten, deren Färbung auf einen Gehalt an TiO_2 , Fe_2O_3 , Mn oder Fe zurückgeführt wird, und solchen, bei denen es sich um Farben trüber Medien handelt. Vf. macht wahrscheinlich, daß die echten Blauquarze durch W. oder Opal verunreinigt sind, und stützt diese Vermutung namentlich auf die bisweilen recht deutliche Verminderung der D. — Bezüglich der Kieselsäureringe, die namentlich bei Fossilien der Kreide (Belemniten, Exogyra) häufig sind und teils aus Chalcedon-, teils aus Quarzinaggregaten bestehen, weist Vf. auf LIESEGANGS Ausführungen über den Austrocknungsrythmus und die Kolloidschichtung von SiO_2 -Gelen hin. Eine mehr oder weniger beschränkte Menge von SiO_2 -Sol ist in die Schalensubstanz und besonders wohl in die organische Grundsubstanz der Schale eingedrungen u. hat dort eine Eindickung und Entwässerung erfahren, ehe sie sich gleichmäßig durch die ganze Schale verbreitete. Am schnellsten schritt diese Entwässerung in größeren Hohlräumen, bezw. in zusammenhängenden Systemen kleiner Hohlräume des Schalengerüsts fort, wobei sich regelmäßige konzentrische Schichten mit abwechselnd verschiedenen Wassergehalten in den einzelnen Gelflocken bildeten, bis schließlich eine gegenseitige Ablösung der Ringschichten stattfand. (N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 117—28. 4/10. Kiel.) ETZOLD.

W. C. Röntgen, *Bestimmung der thermischen linearen Ausdehnungskoeffizienten von Cuprit und Diamant*. Vf. prüft die Unterss. von FIZEAU nach, wonach Rotkupfererz bei $-4,3^\circ$ und Diamant bei $-41,7^\circ$ ein Dichtemaximum besitzen. Beim Rotkupfererz ist dies in der Tat der Fall. Die betreffende Temp. liegt nicht weit unter 0° , ist aber noch nicht genauer bestimmt. Von 0° bis zur Temp. der fl. Luft dehnt sich Cuprit erst wenig, dann aber sehr beträchtlich aus, und zwar stets kontinuierlich. Die darauf folgende Erwärmung führt ihn wieder in den ursprünglichen Zustand zurück. Der Diamant verhält sich aber nicht so, wie FIZEAU meinte. Das von demselben vermutete Maximum der D. zwischen den Temp. $t = 78^\circ$ u. $t = 188^\circ$ existiert nicht. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient des Diamants wird in diesem Temperaturintervall bei abnehmender Temp. beträchtlich kleiner und erreicht eine ungewöhnlich kleine Größe. (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. 1912. 381—87; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 176. 4/10. Ref. BAUER.) ETZOLD.

O. Beyer, *Alaun und Gips als Mineralneubildungen und als Ursachen der chemischen Verwitterung in den Quadersandsteinen des sächsischen Kreidegebiets*. Der krümelige, ganz frische Verwitterungssand des sächsischen Quadersandsteines enthält Alaun, der sich auch vielfach als Ausblüfung in papierdünnen Krusten findet. Solche Ausblühungen enthielten 2,23 NH_3 , 3,39 K, 5,88 Al, 41,60 SO_4 , es liegt also ein Kaliumammoniumalaun vor, ferner ergaben sich Spuren von Kochsalz und anderen Salzen. Der gleiche Alaun findet sich auch im Sandstein selbst, z. B. waren im Sandstein des Wolfsgründels bei Lohmen 0,262% Alaun, im dortigen krümeligen Sand aber 32,89% Alaun enthalten. Neben Alaunausblühungen finden sich auch solche von Gips. Hergeleitet wird der Alaun aus der Verwitterung von

Pyrit und Markasit, zurückgeführt werden auf ihn, bez. die schwefelsäureführenden WW. die charakteristischen Kleinformen im Quadersandstein (Waben, Steingitter, Löcher, Höhlchen). Die Ausscheidung von Gips wirkt zementierend, also konservierend. (Ztsch. Dtsch. Geol. Ges. 63. 427—67; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 246—47. 4/10. Ref. Milch.)

ETZOLD.

H. Lotz, *Die Verwitterung einiger gesteinsbildender Mineralien unter dem Einfluß von schwefliger Säure*. Auf verschiedene Mineralien wurde in luftdicht schließenden Gefäßen unter öfterer Erneuerung ein Gemenge von 80% mit Wasserdampf beladener Luft, 19% CO₂ und 1% SO₂, in einem Vergleichsversuch ein Gemenge von 80% Luft u. 20% CO₂ einwirken gelassen. Von den untersuchten Mineralien wurden 1 cm dicke, rechteckige, mit W. getränkte Platten über Glaszylindern aufgehängt, in welchen nach Beendigung des Vers. die Mineralplatten mit W. ausgelaugt wurden; die wss. Lsgg. wurden dann analysiert (besser würden zu derlei Verss. Gefäße von Quarz oder Platin geeignet sein). Von 17 untersuchten Mineralien seien die Analysen nur von den folgenden fünf wiedergegeben, wobei unter a die durch schweflige S. in Lsg. gegangenen Mengen der verschiedenen Bestandteile in Grammen angeführt werden: 1 Olivin (Dreiser Weiher, Eifel), 2 Augit (Maar bei Lauterbach in Hessen), 3 Hornblende (Liebhards in der Rhön), 4 Orthoklas (Frederiksvärn), 5 Biotit (Rossie, St. Lawrence County, New York). Von Marmor (0,19 SiO₂, 55,94 CaO, 43,85 CO₂) gingen 0,2078 g CaO in Lsg. Die Zers. allein unter dem Einfluß von CO₂ erwies sich als sehr gering bis unmerklich. Vf. schließt, daß die meisten gesteinsbildenden Mineralien der Verwitterung durch schweflige S. unterliegen, am wenigsten die Feldspate, Glimmer, Quarz, Titaneisen, Magneteisen und Roteisenstein. Der Verwitterungsprozeß läuft auf Fortführung fast aller Basen und Anreicherung an SiO₂ (+ TiO₂) hinaus. Eisenoxyd u. Tonerde werden im Gegensatz zur normalen Verwitterung am stärksten gelöst. Die Intensität der Einw. hängt sehr von der Struktur, besonders von dem Vorhandensein capillarer Hohlräume u. Spaltrisse ab. Bei der Verwitterung durch schweflige Säure entstehen sowohl Sulfit als Sulfate.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	H ₂ O	Summe
1.	40,79	—	—	10,05	49,11	—	—	—	—	—	—	99,95
2.	45,88	9,81	5,04	3,43	11,96	23,14	—	—	1,22	0,25	—	100,73
3.	39,51	16,44	12,74	4,87	12,82	12,53	—	—	1,29	0,21	—	100,41
4.	65,14	19,16	0,86	—	—	—	7,73	7,17	—	—	0,37	100,43
5.	43,17	13,43	1,51	—	27,47	—	0,39	8,73	—	Sp.	0,40	101,04 ¹⁾

¹⁾ inkl. 0,53 Li₂O, 5,41 F.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO
1a.	0,0426	—	0,0741	0,0259	0,4847	—	—	—	—
2a.	0,0054	0,1603	0,07	0,0081	0,0316	0,0471	—	—	0,0012
3a.	0,0024	0,0076	0,0072	0,0021	0,006	0,0132	—	—	0,0004
4a.	0,0036	0,0499	0,0245	0,010	—	—	0,0028	0,0026	—
5a.	—	0,0072	—	0,0016	0,0105	—	Sp.	Sp.	0,0007

(Ber. d. Oberhess. Ges. f. Natur- u. Heilkunde N. F. Naturw. Abt. 4. 70—108. 1910—1911; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 180—83. 4/10. Ref. UHLIG.) ETZOLD.

G. F. Herbert Smith, *Über Schwartzembergite*. In der San Rafael-Grube, Sierra Gorda, Caracoles, Chile, verwachsen mit Gips, Percylit und korrodiertem Quarz. Honiggelb, bräunlich oder rötlich. Pseudotetragonale, dünne Krystalle, a : c = 1 : 0,43.

Deutliche Spaltbarkeit nach der Basis. Mittleres Lichtbrechungsvermögen 2,35. Aus der Analyse wird die Formel $3(\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbO}) \cdot \text{PbJ}_2\text{O}_4$ hergeleitet. also die Molekularverbindung eines Bleijodats mit einem Bleioxychlorid von der Zus. des Mendipits.

Pb	Cu	CaO	Cl	J	SO ₃	O u. Verlust
75,07	Sp.	0,67	7,96	8,64	0,47	(7,19)

(Mineral. Mag. 16. 77—83; Ztschr. f. Krystallogr. 53. 193—94. 4/10. Ref. BUSZ.)
ETZOLD.

Analytische Chemie.

Alice R. Thompson, *Über die Bestimmung von Schwefel und Chlor in der Reis-pflanze*. Es werden die Verff. zur Best. von Schwefel und Chlor in der Reis-pflanze, dem Boden u. W. der Reisfelder, weiter die S- und Cl-Gehalte der einzelnen Teile der Reis-pflanze in verschiedenen Stadien des Wachstums angegeben, sowie die Wrkg., welche Düngemittel auf die Schwefel- und Chlorzus. der Pflanze in natürlichem Boden, sowie in Sandkulturen ausüben. Die Reis-pflanze wächst am besten bei Stickstoffdüngung in Form von Ammoniak; es wurde freies Ammoniak im Blattwerk von auf Reisfeldern gewachsenen Reis-pflanzen nachgewiesen. Bezüglich der Einzelheiten, Bestat. und Zahlenwerte, welche sich nicht kurz zusammengefaßt wiedergeben lassen, sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1628—34. Oktober. [4/8.] Agr. Expt. Station, Honolulu, Hawaii.) BLOCH.

Albert E. Parkes, *Die Bestimmung von Chlor in Lumpen*. Um einen Chlor-gehalt in Lumpen zu bestimmen, verdampft man am besten den was. Auszug zur Trockne, zerstört die organische Substanz durch Erhitzen und titriert das Chlor mit Silberlsg. (Chem. News. 108. 177. 10/10. Stepney, E.) JUNG.

H. Holtkamp, *Über Ammoniak- und Stickstoffbestimmung*. Es wird ein App. zur Ammoniakdestillation beschrieben, der statt mit Kugelaufsatz mit Schwänenbals-aufsatz versehen ist. Das Auffanggefäß steht in einem wasserdurchflossenen Blech-kasten, so daß der stets kalte Inhalt sofort nach Beendigung der Dest. titriert werden kann. Mehrere App. können zu Batterien auf einer Grundplatte vereinigt werden. Der App. wird von der Firma C. GERHARDT, Bonn, in den Handel ge-bracht. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 600. 10/10. [8/9.] Oberhausen.) JUNG.

Philip Adolph Kober und **Sara S. Graves**, *Die quantitative Destillation des Ammoniaks mittels Durchlüftung bei Kjeldahl-, Harn- und anderen Stickstoffbestimmungen*. (III. Mitteilung.) (II. Mitt.: KOBER, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 689; C. 1910. II. 41.) Vf. fassen die Ergebnisse ihrer Unters. wie folgt zusammen: Die Menge des Ammoniaks, welche nach 1-stdg. Durchlüftung im Destillations-rückstand verbleibt, ist praktisch zu vernachlässigen. Die Vollständigkeit der Dest. ist unabhängig von der Höhe der Temp. Die Absorption ist bei der Durch-lüftungsmethode vollständig, die Resultate der Methode sind praktisch genau. Lackmuspapier, welches von FOLIN (Journ. of Biol. Chem. 11. 501; C. 1912. II. 760) empfohlen wird, ist zur Best. kleiner Mengen von Ammoniak in Destillaten nicht geeignet. Borsäure, welche WINKLER (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 231) als Ab-sorptionsmittel für NH₃ empfiehlt, kann nach Verss. der Vf. nicht bei der Durch-lüftungsmethode in Betracht kommen. In bezug auf die Einzelheiten sei auf das mit zahlreichen Tabellen versehene Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc.

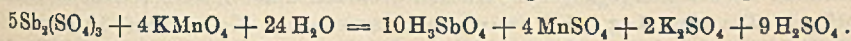
35. 1594—1604. Oktober. [7/7.] New-York, City. HARRIMAN Research Lab. ROOSEVELT Hospital.)

STEINHORST.

Newcomb K. Chaney, *Die elektrolytische Ausfällung von Antimon*. Die Unters. über die elektrolytische Ausfällung des *Antimons* ergeben bei Verwendung nachstehender Elektrolyten folgende Resultate: 1. Bei Verwendung von Ammonium-, Natrium- und Bariumlactat als Elektrolyten wird Sn nicht und Sb nur unvollständig ausgefällt. — 2. Die Tatsache, daß die Ausfällung des Sb aus einem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Bad im Gegensatz zu einem $(\text{Na})_2\text{S}$ -Bad unvollständig ist, ist — wie bisher angenommen — durch die verschiedene Konzentration der Hydroxylionen bedingt. Verss. ergaben, daß metallisches Antimon in farblosem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ l. ist. Diese Fehlerquelle wird durch Arbeiten bei Kochtemp. vermieden, und es werden quantitative Resultate erhalten. In der Lsg. des $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ darf nur so viel S enthalten sein, daß 5 ccm der Lsg. 0,2 g Antimonchloridlsg. lösen. Man erhält die benötigte Polysulfidlsg. wie folgt: Lsg. A.: Eine konz., wss. NH_3 -Lsg. wird mit H_2S in Ggw. von gepulvertem S gesättigt. Der Überschuß von S wird durch Filtration entfernt. — Lsg. B.: Eine konz. NH_3 -Lsg. wird mit H_2S gesättigt. Die Elektrolytlsg. erhält man durch Vermischen von einem Teil Lsg. A. mit 6 Teilen Lsg. B. Die Polysulfidlsg. wird tropfenweise in die Antimonchloridlsg. gegeben, bis eine klare Lsg. erreicht ist. Bei Kochtemp. wird die auf 125 ccm gebrachte Fl. in einer Platinschale elektrolysiert (1 Stde.). Die Anode macht 400 Umdrehungen pro Minute. Ist Zinn zugegen, so erhält man den gesamten Gehalt an Sb und Sn. — 3. Ammonium-, Natrium- und Kaliumtartrat, sowie Weinsäure ergeben als Elektrolyten keine vollständige Ausscheidung des Sb. — 4. Von den alkal. Erdsulfiden ist Calciumsulfid zur elektrolytischen Ausscheidung des Sb geeignet. Die Verwendung rotierender Anoden führt zur Ausscheidung des Sb in Form eines Nd. von platinartigem Aussehen. Die Trennung von Sb und Sn ist in folgender Weise möglich: Die Gemische von Antimon- u. Zinnchloriden, bezw. Sulfiden werden mit überschüssigem, pulverisiertem Kalk gekocht. Mit Kalk gekochtes W. wird mit H_2S versetzt, filtriert und zu der ersten Lsg. gegeben. 10 Minuten wird gekocht und nach dem Abkühlen auf 70° (2,5 Volt, 0,2 Amp.) elektrolysiert. Nach einer Stde. ist Sb quantitativ ausgeschieden, während Sn (unter 2,75 Volt) vollständig in Lsg. bleibt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1482—90. Oktober. [4/8.] Univ of Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab. of Chem.)

STEINHORST.

D. J. Demorest, *Die Analyse von Legierungen aus Blei, Zinn, Antimon und Kupfer*. Vf. behandelt die Legierungen mit sd. konz. H_2SO_4 . Blei bleibt als PbSO_4 ungel., Zinn geht als $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$, Kupfer als CuSO_4 u. Antimon als $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ in Lsg. Im Filtrate titriert man das Antimon mit KMnO_4 gemäß der Gleichung:



Die Lösung wird alsdann mit Eisen reduziert und das gebildete Eisenstannat mit Jodlsg. titriert. (Reduktion und Titration muß in einer Atmosphäre eines inerten Gases, CO_2 oder mit NaOH H_2S -frei gewaschenen Leuchtgases geschehen.) In einem anderen Teile der bleifreien, schwefelsauren Lsg. fällt man das Kupfer als CuCNS u. titriert letzteres entweder mit KMnO_4 oder nach dem Lösen in HNO_3 nach der Jodmethode. Dieser Analysengang erfordert gewisse Vorsichtsmaßregeln, weshalb Vf. eine genaue Arbeitsvorschrift gibt (vgl. Original). Hervorgehoben sei daraus folgendes: Die zur Antimontitration benutzte KMnO_4 -Lsg. wird entweder direkt auf eine frisch hergestellte schwefelsaure Sb-Lsg. eingestellt oder gegen Eisen, wobei man den gefundenen Eisenwert durch Multiplikation mit 1,076 auf Antimon umrechnet. Beim Auflösen von Pb- oder Sn-haltigen Legierungen in h.

konz. H_2SO_4 scheidet sich stets Schwefel ab, der jedoch als nicht störend vernachlässigt werden kann. Die schwefelsaure Lsg. muß einige Minuten gekocht werden, damit sicher alles Zinn in die vierwertige Form übergeführt wird. Das abfiltrierte $PbSO_4$ muß genügend lange bei heller Rotglut (am besten in der Muffel) geblüht werden, da es sehr fest H_2SO_4 zurückhält. Bei der Antimontitration muß ein ziemlicher $KMnO_4$ -Überschuß angewandt werden, da sonst die Oxydation unvollständig ist. Trübungen der Fl. während der Titration können vernachlässigt werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 842—43. Oktober. [2/6.], Columbus. Metallurg. Abteil. der Ohio State Univ.) GRIMME.

Hiram Stanhope Lukens, *Die Elektrolyse von Kaliumchlorid*. Die rotierende Anode, die zur Verwendung gelangt, besteht aus 3 Pt-Netzen, die in 8 mm Entfernung an einem Platindraht befestigt sind. Große Sorgfalt ist auf gute Versilberung zu legen, da sonst das Pt als Anode wirkt und Oxydation des Cl zu Chlorat hervorruft. Als Kathode dient eine 1 cm hohe Hg-Schicht. Das Elektrolysegefäß besteht aus einer Krystallisierschale von 12 cm Durchmesser und 6 cm Höhe, in deren Mitte ein bodenloses Becherglas (6 cm Durchmesser, 49 mm Höhe) auf einem Glasdreieck steht. Die Elektrodenspannung wird konstant gehalten (3,5 Volt). Das untersuchte *Kaliumchlorid* wird auf besondere Weise (vgl. das Original) gereinigt. Die Verss. sind angestellt worden, um die Genauigkeit quantitativer elektrolytischer Prozesse zu zeigen. Die Genauigkeit der Best. ergibt sich aus zwei im Original mitgeteilten Analysen; Lsgg. von KCl, die 0,4709 g Cl enthielten, ergaben 0,4710, bzw. 0,4707 g. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1472—82. Oktober. [4/8.] Univ. of Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab.) STEINHORST.

C. K. Francis und W. B. Connell, *Die colorimetrische Methode zur Bestimmung von Blausäure in Pflanzen mit besonderer Berücksichtigung des Getreides der Kaffern*. Da es sich bei den Unterss. um äußerst geringe Blausäuremengen (0,0018 bis 0,03%) handelt, versagen die meisten Methoden, wie die Silbernitrat-, Ferro-Ferriyanid-, Bleiacetat- und Quecksilbernitratmethode. Vf. haben nach folgender colorimetrischer Methode mit Thiocyanat gearbeitet: 50 g des feinst pulverisierten Materials werden mit 100 ccm W. verrührt und mit 100 ccm W. in einen Literkolben gespült. Es wird mit 50 ccm H_2SO_4 (konz.) versetzt, und werden 150 ccm in 50 ccm einer 4%ig. KOH-Lsg. destilliert. Der Vorstoß des Kühlers muß stets in die alkal. Fl. eintauchen, um ein Entweichen von HCN zu vermeiden. Die alkal. Lsg. wird auf 250 ccm aufgefüllt, ein Fünftel mit 1 ccm gelbem Ammoniumsulfid versetzt und zur Trockene eingedampft. Es wird mit 10—15 ccm h. W. aufgenommen und mäßig mit verd. HCl angesäuert. Die freie Säure wird durch Filtration nach vorhergegangenem Kochen eventuell unter Zusatz von mehr Säure entfernt. Die klare Lsg. wird in einem NESSLERSchen Kolben auf 50 ccm aufgefüllt u. mit 5 ccm einer 5%ig. $FeCl_3$ -Lsg. versetzt. Die Ggw. von Cyanid macht

	Gehalt an KCN	Gehalt an HCN
1. Blätter von abgestorbenen, durch Frost beschädigten Pflanzen (im November gesammelt) lufttrocken . .	0,024%	0,0100%
2. Stengel u. Blätter guter Pflanzen (im August gesammelt) feucht	0,0018%	0,0007%
3. Blätter, unter Frost gelitten (im November gesammelt) feucht	0,0037%	0,0015%
4. Ganze Pflanzen vergifteter Wurzelstöcke (im Juli gesammelt) lufttrocken	0,030%	0,0124%

sich durch Auftreten einer hellkirschroten Färbung bemerkbar. Bei Anwesenheit von zuviel S. ist die Färbung citronengelb. Der genaue Wert von vorhandenem KCN wird durch Vergleich mit einer Standardlsg. im Colorimeter ermittelt. Die Standardlsg. wird so hergestellt, daß 15 g KSCN im Liter W. enthalten sind. Man stellt dieselbe gravimetrisch mit AgNO_3 so ein, daß 1 ccm 14,92 mg KSCN (= 10 mg KCN) entspricht. 50 ccm der Lsg. werden dann im NESSLERSchen Kolben so verdünnt, daß 1 ccm der verd. Thioocyanatlsg. 1 mg KCN entspricht. Die Unters. von Getreidepflanzen der Kaffern ergab den in der Tabelle auf S. 1896 angegebenen Gehalt an HCN.

Aus der Tabelle ergibt sich, daß die gesunden Pflanzen (Nr. 2) den geringsten KCN-Gehalt haben. Der Gehalt an HCN ist ein so geringer, daß es nicht möglich ist, zu entscheiden, ob dadurch eine tödliche Wirkung hervorgerufen werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1624—28. Oktober. [19/8.] Stillwater. Oklahoma. Chem. Dep. of the Oklahoma Agric. Exp. Station.) STEINHORST.

Robert Henry Aders Plimmer und Harold James Page, *Untersuchung von Phytin*. Es wurden die analytischen Angaben früherer Beobachter nachgeprüft und gefunden, daß der Gesamtphosphorgehalt und der Gehalt an Ca größer ist als früher angegeben. Dagegen wurde der Mg-Gehalt durchweg unter 1% gefunden; der C-Gehalt war geringer, während der Gehalt an H mit den älteren Angaben übereinstimmend gefunden wurde. Die Handelsprodukte sind in ihrem Gehalt an P, Ca und Mg ziemlich konstant, doch differieren sie von einem aus Weizenkleie hergestellten Produkt, das das neutrale Ca-Salz der Phytinsäure war. Es enthielt weniger P und mehr Ca, dagegen kein Mg. Der Gehalt an anorgan. Phosphaten kann leicht durch Fällung mit Ammoniummolybdat in halbnormaler salpetersaurer Lsg. bei Zimmertemperatur bestimmt werden. Die Best. des Ca erfolgt als Sulfat, die des Mg als Magnesiumpyrophosphat. Die Darst. der Phytinsäure aus Phytin begegnet erheblichen Schwierigkeiten. Die Ausbeute an *Inosit* bei der Säurehydrolyse der Phytinsäure ist nicht quantitativ; Vf. sind geneigt, die Ggw. noch einer anderen organ. Komponente im Phytin anzunehmen. (Biochem. Journ. 7. 157—73. März. [11/1.] LUDWIG MOND Research Lab. for Biological Chemistry. Univ. College, London.) FRANCK.

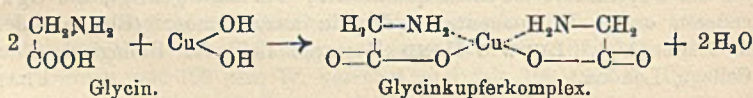
E. W. T. Jones, *Direkte Bestimmung von Speckstein oder Talkschichte in Reis*. Der Reis wird mit Ä. geschüttelt, der Ä. verdampft, dann mehrmals mit k. dest. W. ausgeschüttelt. Diese Waschwässer läßt man über Nacht stehen, Talk setzt sich mit etwas feinem Reis ab. Man dekantiert, bringt den Rückstand in eine Platinschale, trocknet, glüht und wägt. Das Gewicht zeigt den Betrag der Talkschichte an. (Chem. News. 108. 176. 10/10. [16/9.] Wolverhampton.) JUNG.

Philip Adolph Kober, *Nephelometrische Bestimmungen der Proteine, die Bestimmung von Casein, Globulin und Albumin in Milch*. Vf. beschreibt ein Nephelometer, mit welchem die Best. von Proteinen in Milch in 20—30 Min. möglich ist. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 13. 485; Amer. Chem. Journ. 35. 290; C. 1913. I. 1285 und 1522.) Zur völligen Entfernung des in der Milch enthaltenen Fettes, welches die nephelometrischen Bestst. beeinträchtigen würde, werden 5 ccm Milch und 10 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH mit W. auf 250 ccm aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. 10 ccm der alkal. Lsg. werden mit 2 ccm Ä. (der vorher mit 10%ig. NaOH durchgeschüttelt ist) zentrifugiert. 5 ccm der wss. Schicht werden auf 50 ccm verdünnt und 10 ccm dieser Lsg. mit 10 ccm einer 3%ig. sulfosalicylsauren Lsg. versetzt. Es wird eine *Caseinsuspension* erhalten, die einem Gemisch von 5 ccm (0,01%ig. Caseinlsg. und 10 ccm 3%ig. Sulfosalicylsäurelsg. gleichkommt.

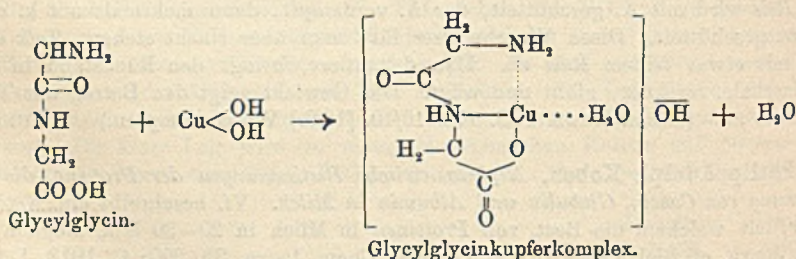
Das mit diesem Reagens erhaltene Casein besteht nicht nur aus Casein, sondern enthält auch andere Proteine, zur Best. des genauen Caseinbetrages ist folgendermaßen zu verfahren: Das Casein wird aus frischer Milch mittels der „offiziellen“ Methode ausgefällt, und die Menge des aus einem aliquoten Teil des Filtrates erhaltenen Nd. (durch Zufügung von 4 Tln. des Reagenses) wird nephelometrisch bestimmt. Diese Fraktion, „Globulin und Albuminfraktion“ genannt, wird von dem „Groß-Casein“ abgezogen und ergibt den Wert des mittels der „offiziellen“ Methode ausgefallenen Caseins. Die Resultate sind in einer Reihe von Tabellen zusammengestellt und sind dieselben im Original nachzulesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1585—93. Oktober. [7/7.] New York. City. HARRIMAN Research Lab. ROOSEVELT Hospital.)

STEINHORST.

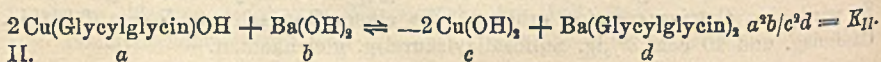
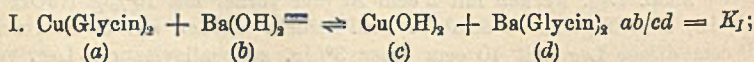
Philip Adolph Kober und Kanematsu Sugiura, *Eine mikrochemische Methode zur Bestimmung der α - und β -Aminosäuren und gewisser Derivate bei Proteolysen, in Blut und in Harn.* (Vgl. Amer. Chem. Journ. 48. 383; C. 1913. I. 152.) Vff. haben die früheren Unterss. über die Kupferkomplexe von Aminosäuren, Peptiden u. Peptonen weiter fortgesetzt und die Methode, Kupferkomplexe in neutraler oder schwach alkalischer Lsg. (Konzentration des Wasserstoffs = $10^{-7,07}$ bis $10^{-8,9}$) zu bilden, so vervollkommenet, daß quantitative Resultate in sehr verdünnten Lsgg. (1 Tl. in 500 000 Tln.) ermöglicht sind. Bei *Leucylprolin*, welches nach E. FISCHER u. ABDERHALDEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3071; C. 1904. II. 1209) ein Oxyamid und kein Peptid ist, versagt die Rk. Es kann geschlossen werden, daß eine Substanz, welche in neutraler Lsg. keinen Kupferkomplex bildet, keine α - oder β -Aminosäure, bzw. kein zugehöriges Polypeptid sein kann. Zur Unters. sind 19 Aminosäuren, 27 Dipeptide, 18 Tripeptide und 4 Tetrapeptide gekommen. Die Aminosäuren u. Polypeptide sind durch ihr verschiedenes Verhalten der Kupferkomplexe gegen Alkali zu unterscheiden. Die B. der Kupferkomplexe verläuft folgendermaßen:



und



Theoretisch sollten diese Rkk. umkehrbar sein, doch ist der Betrag so klein, daß eine praktisch irreversible Rk. vorliegt. Bei der Behandlung mit Alkali existieren praktisch die folgenden Gleichgewichte:



Es muß daher bei der Best. der Aminosäuren in Ggw. der Polypeptide ein Faktor eingeführt werden, der „Ausfällbarkeit“ der Substanz genannt ist, und welcher äquivalent ist dem Prozentgehalt an ausgefälltem Kupfer als $\text{Cu}(\text{OH})_2$ aus einer bestimmten Konzentration des Komplexes, unter Berücksichtigung, daß ein Gleichgewicht mit 0,06-n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ vorliegt.

Die Verb., welche die Best. in neutraler Lsg. (Wasserstoffionenkonzentration = $10^{-8.5}$) beeinträchtigen, sind Milchsäure, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Harnsäure, Ölsäure, Weinsäure, Citronensäure und Oxalsäure. In alkalischer Lsg. [5 ccm 0,360-n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$] in 25 ccm beeinträchtigen die Best. Glucose, Fructose, Lactose, Galaktose, Maltose, Glycerin, Weinsäure, Citronensäure, Milchsäure. Von diesen Substanzen können, ohne die Aminosäuren oder Polypeptide zu beeinflussen, mit ammoniakalischem Bleiacetat (15 ccm konz. NH_3 , D. 0,9, werden mit ca. 25 ccm 10%ig. Bleiacetat versetzt) quantitativ die zweibasischen SS., die Zucker und andere Polyoxyverb. aus sehr verd. Lsgg. (1 : 25 000) ausgefällt werden. Aus Lsgg. 1 : 5000 werden Histidin, Tyrosin und Tryptophan ausgefällt. Durch 2 ccm einer 5%ig. Kupferchloridlsg., die $\frac{1}{2}$ ccm MgSO_4 -Lsg. enthalten, kann Harnsäure als unl. Kupferverb. abgeschieden werden.

Über die Anwendungen bei Unters. physiologischen Materials ist zu erwähnen, daß die Methode in Verb. mit der Nephelometrie (KOBEL, Journ. of Biol. Chem. 13. 485; Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 290; C. 1913. I. 1285. 1522) beim Studium der *Proteasen* gute Resultate ergibt. Mittels des Nephelometers ist die Menge an nicht verbrauchtem Protein zu jeder Zeit bestimmbar. Die Gesamtstickstoffmenge der Aminosäuren, mittels der Kupfermethode erhalten, zeigt den Betrag der Hydrolyse zu jeder Zeit an. Durch Behandlung der Kupferkomplexe mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ erhält man den Betrag an endgültigen Prodd. der Hydrolyse, an freien Aminosäuren. Die Bestst. können mit 5 mg Protein ausgeführt werden. Bei den *Blutunterss.* können, da die Verdünnung sehr groß ist, die Rkk. direkt ausgeführt werden. Bei Harnunterss. (nichtdiabetischer Harn) ist die die Rkk. beeinträchtigte Harnsäure zu entfernen. *Histidin* kann schnell u. genau auf folgende Weise bestimmt werden: Zu einem aliquoten Teil der Histidin enthaltenden Lsg. wird ein geringer Überschuß an 1%ig. n. Aminocaprönsäure (2—5 ccm) hinzugefügt und filtriert. Nach dem Einengen im Vakuum bis auf 15 ccm Kupferhistidinlsg. wird jodometrisch titriert. Das Kupfer des Histidins wird durch diese Behandlung nicht ausgefällt, ein Teil fällt beim Kochen und bei der Behandlung mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ aus. In bezug auf die Einzelheiten muß auf die Ausführungen des Originals, sowie auf die zahlreichen Tabellen verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1546—84. Oktober. [7/7.] New York. City. HARRIMAN Research Lab. ROOSEVELT Hospital.)

STEINHORST.

L. Sobel, *Esterbestimmung in Spirituosen*. Nach Unterss. des Vfs. mit 16 Proben gebrannten Kirschwässers beträgt hierfür die Esterzahl 1,22—4,08 g pro 1 l auf den Alkohol des Branntweins berechnet, resp. 1,80—5,95 g pro 1 l absoluten Alkohol. Diese Zahlen sind nicht in Einklang zu bringen mit den Forderungen der amtlichen Vorschrift. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 51. 613—15. 11/10. Basel. Schützengr. 25. Öffentl. Lab. von Dr. E. u. L. SOBEL.)

GRIMME.

Technische Chemie.

J. F. Liverseege und A. W. Knapp, *Die Wirkung eines natürlichen alkalischen Wassers auf Blei*. Das W. von Birmingham ist etwas alkalisch. Es löst Blei nicht merklich auf, korrodiert aber Bleiplatten. Um diese Einw. zu verhindern, wird dem W. eine geringe Menge pulverisierter Kreide zugesetzt. In der Regel werden Blei-

röhren mit zunehmendem Alter weniger empfindlich gegen die Einw. solchen W. Die Behandlung neuer Röhren mit einer verd. Lsg. von KMnO_4 macht sie widerstandsfähig gegen die korrodierende Wrkg. Verss. mit Bleiplatten haben gezeigt, daß die Erosion von der Ggw. von O im W. abhängt. Die Menge des erodierten Bleis ist abhängig von der Entfernung des Bleis von der Wasseroberfläche und nicht von der Wassermenge. CO_2 bis zu 1% dem W. zugefügt, hat wenig Einfl. auf die Erosion, sind 2% oder mehr zugegen, so geht die Erosion nicht weiter, aber etwas Blei geht dann in Lsg. Anwendung von Kalk erwies sich zur Verhinderung der Erosion nicht als geeignet, dagegen gewähren 4 Teile Calciumcarbonat auf 100000 Teile W. Schutz gegen die Einw., und etwa 2 Teile Calciumbicarbonat auf 100000 Teile W. verhindern den schädlichen Einfl. ganz. Sandfiltration erwies sich als wirkungslos. (Chem. News 108. 176. 10/10. Birmingham.) JUNG.

H. Polz, *Das Kolloidtonreinigungsverfahren für Färbereiabwässer.* Verss. im Großen ergaben die völlige Unbrauchbarkeit des ROHLANDSchen Kolloidtonreinigungsverfahrens (vgl. S. 910) für die kontinuierliche Reinigung größerer Mengen dunkler Färbereiabwässer. Am aussichtsreichsten erschien eine Kombination des BABROWSKISchen Abwasserfilters (zur Beseitigung, bezw. Rückgewinnung der suspendierten Fasern) mit dem PREIBISCHSchen Schlackenfiltrationsverf. (Färber-Ztg. 24. 395—96. 15/9. Sagan.) HÖHN.

Arturo Borotraeger, *Über die Möglichkeit der Verwendung der Frucht von Arbutus Unedo (Meerkirsche) zur technischen Herstellung von Alkohol.* Von der Verarbeitung der Meerkirsche auf Alkohol (vgl. SANI, S. 1176) verspricht Vf. sich keine großen Vorteile. Der Zuckergehalt ist im Vergleich zu vielen anderen pflanzlichen Prodd. Italiens zu gering, um in eine erfolgreiche Konkurrenz treten zu können. Außerdem vertragen die Früchte durchaus keinen Transport. Die Angabe SANIS über den Gehalt an Weinstein und Weinsäure im vergorenen Saft, ist Vf. unverständlich, da er in den Früchten keine Weinsäure nachweisen konnte. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 615—17.) GRIMME.

Otto Meindl, *Die Gersten der Ernte 1913.* Die diesjährigen Gersten sind durch Eiweißarmut und ziemlichen Wasserreichtum charakterisiert. Nähere Daten sind aus der im Original befindlichen Tabelle zu entnehmen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 36. 469—71. 20/9. 521—23. 4/11. Brautechn. Versuchsstation Weihestephan.) SCHÖNFELD.

W. Vaubel, *Der Zusatz von Anilinfarben zu Waschmitteln.* Vf. hat beobachtet, daß Anilinfarben Waschmitteln, und zwar besonders Waschpulver zugemischt werden, um der mit dem Waschmittel behandelten Wäsche das Aussehen von reinem Weiß zu geben. Das Seifenpulver läßt sich mit den geringen Mengen Anilinfarbstoff nur sehr schwer gleichmäßig vermischen, so daß oft in manchen Paketen einer und derselben Sorte Waschpulver einmal Anilinfarbe und einmal keine zu finden ist. Falls Anilinfarbstoffe dem Waschmittel zugesetzt sind, wäre das Publikum dahin aufzuklären, daß nur Waschbrühe zugesetzt und nicht trockenes Pulver aufgestreut werden darf. Denn das Entfernen der Anilinfarbflecke ist nicht so einfach und oft nur auf Kosten der Faser auszuführen; deshalb ist auch Ultramarinblau unter diesen Umständen vorzuziehen. (Seifensieder-Ztg. 40. 898. 20/8.; Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 334—35. 15/9. [11/8.] Darmstadt.) ROTH-Cöthen.

W. Main, *Kleister, Zemente, Kitten und Bindemittel aus Mineralstoffen.* Zusammenstellung kleiner Rezepte zur Herst. von Kleistern und Kitten aus Alkali-

silicaten und Zementen und Kitten, die hauptsächlich aus basischem Zinkchlorid, Kalkphosphat und Eisensulfid bestehen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 268—76. 24/8.)
JUNG.

Fr. Frank und Ed. Marckwald, *Über Mengweresaft*. Der Mengweresaft wird von den Eingeborenen Deutschostafrikas zum Koagulieren von Latex verwandt, und wird behauptet, daß durch seine Anwendung die Kautschukausbeute vergrößert würde. Nach Unterss. der Vff. beruht die koagulierende Wrkg. des Saftes auf Anwesenheit von wenig organischer S., A. und Gerbsäure. Von einer Ausbeutervermehrung kann durchaus keine Rede sein, wohl aber wird der Kautschuk durch die im Saft enthaltenen Schwebestoffe (Fasern) bedeutend verunreinigt und verschlechtert. (Der Pflanze 9. 441—43. September. Berlin.)
GRIMME.

Arthur Herbert Clark und Richard Vernon Wheeler, *Die flüchtigen Bestandteile der Kohle*. Teil III. (Teil II: Journ. Chem. Soc. London 99. 649; C. 1911. II. 61.) Die Einteilung der Bestandteile der Kohle, die bei der trockenen Dest. gasförmige Zersetzungsprodd. liefern, in paraffin- u. wasserstoffgebende (vgl. auch VIGNON, C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1514; C. 1913. I. 669) wird durch das Ergebnis von Extraktionsverss. gestützt. Der in Pyridin unl. Teil der Kohle besteht wahrscheinlich aus den Abbauprodd. der Cellulose; der l. Teil läßt sich durch Chlf. oder Bzl. noch einmal zerlegen, u. zwar ist der nun unl. Anteil der in Pyridin unl. Humussubstanz sehr ähnlich, während vom Chlf. die Harzsubstanz nahezu vollständig gel. wird. Bei der trockenen Dest. geben die so isolierten Harzsubstanzen vergleichsweise die größte Menge an flüchtigen Stoffen u. Paraffinen u. am wenigsten H u. CO; außerdem geben sie bei allen Temp. erhebliche Mengen Teer, der nach vorläufigen Verss. wesentlich aus höheren Paraffinen zu bestehen scheint. Da nach RUSSELL (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 80. 376; C. 1908. II. 1846) Harz auf die photographische Platte wirkt, so wurden in Gemeinschaft mit Claude Bernard Platt Kohle und ihre Extraktionsprodd. auf ihr Verhalten gegen die photographische Platte untersucht; hierbei wurden von Kohlestücken deutlich geschichtete Bilder erhalten; der in Pyridin unl. Teil der Kohle gab ein kaum sichtbares Bild, während der in Chlf. unl. Teil des Pyridinextraktes ohne Wrkg. blieb. Andererseits gab der Pyridinextrakt ein starkes Bild, das beim Chlf.-Extrakt noch von einem großen Hof umgeben war. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1704—15. Sept. Eskmeals.)
FRANZ.

Richard Vernon Wheeler, *Die flüchtigen Bestandteile der Kohle*. Teil IV. *Die relativen Entzündbarkeiten verschiedener Arten von Kohlenstaub*. (Vgl. das vorsteh. Ref.) Die relative Entzündbarkeit verschiedener Kohlenarten wird von der Geschwindigkeit abhängen, mit welcher unter sonst gleichen Bedingungen brennbare Gase aus ihnen entwickelt werden, u. wird durch die Temp. gemessen werden können, bei welcher die entwickelten Gase mit Luft gerade ein entflammendes Gemisch bilden. Da nun die Kohlen schon bei niedrigen Temp. brennbare Gase entwickeln, die hauptsächlich aus den bei 500—750° sich entzündenden Paraffinen bestehen, so wird ein entflammendes Gemisch um so schneller entstehen, je mehr Paraffine entwickelt werden, deren Menge von dem Gehalt der Kohle an paraffingebenden Stoffen, den pyridinlöslichen Harzen, abhängt. Die Menge der letzteren müßte somit ein Maß der Entzündbarkeit sein, was durch Verss. bestätigt wurde, bei denen die Temp. eines elektrisch geheizten Pt.-Drahtes so lange geändert wurde, bis vorübergeblasener Kohlenstaub gerade entflammte. Diese unter praktisch gleichen Bedingungen erhaltenen Entzündungstemp. verschiedener Kohlenarten wachsen nämlich mit abnehmendem Gehalt an l. Stoffen; geringe Abweichungen

von einer genauen Übereinstimmung beider Reihen erklären sich leicht daraus, daß der Pyridinextrakt nicht nur Harze, sondern auch etwas Humussubstanz erhält. Zwischen der Gesamtmenge der flüchtigen Bestandteile der Kohlen und den Entzündungstemp. besteht kein Zusammenhang. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1715—22. Sept. Eskmeals.)

FRANZ.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 266942 vom 22/10. 1912. [6/11. 1913].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Erzeugung echter Färbungen*. Es wurde gefunden, daß Aminoverbb. und Alkylamino-verb. des Carbazols und seiner (N)-substituierten Derivate sich zum Entwickeln diazotierter Färbungen benutzen lassen, und daß hierbei ungemein echte Färbungen erhalten werden. Besonders geeignet als Entwickler sind die Poly-, (Tri- und Tetra-)aminocarbazole und ihre Alkylderivate. *Dimethyl-1-aminocarbazol*, gewonnen durch Erhitzen des *1-Aminocarbazols* mit Jodmethyl in alkoh. Lsg. unter Druck, bildet ein in gelblichweißen Nadeln krystallisierendes Chlorhydrat, in W. ll.; das Sulfat ist schwerer l. Die freie Base bildet weiße Blättchen, welche sich an der Luft und am Licht bald dunkel färben. Ganz analog wie die Aminoverbb. des Carbazols können die Amino- und Polyaminobasen der (N)-Alkylcarbazole hergestellt werden. *Monoamino-(N)-äthylcarbazol*, erhalten durch Nitrieren von *(N)-Äthylcarbazol* in Eg. mit molekularer Menge Salpetersäure und nachfolgende Reduktion, bildet als freie Base weiße, perlmutterglänzende Blättchen in W. unl., leichter l. in A. Chlorhydrat und Sulfat sind in W. wl. *Diamino-(N)-alkylcarbazole* entstehen in nahezu quantitativer Ausbeute aus den (N)-Alkylcarbazolen analog der in der Patentschrift 46438 gegebenen Vorschrift. *Diamino-N-äthylcarbazol* bildet ein in derben Spießen krystallisierendes Chlorhydrat, in W. ll. Eine ähnliche Verb. liefert das *Diamino-(N)-methylcarbazol*. — Tri- und Tetraamino-(N)-alkylcarbazole erhält man aus den (N)-Alkylcarbazolen durch energisches Nitrieren und nachfolgende Reduktion. Ihre salzsauren Salze sind im W. sl., hingegen wl. in überschüssiger konz. Salzsäure. Die freien Basen sind in h. W. l., oxydieren sich aber schnell unter Dunkelfärbung und sind daher für technische Zwecke weniger geeignet als die Salze. — Die mit diesen Körpern entwickelten Färbungen zeichnen sich durch ihre Fülle, ihre sehr gute Waschbarkeit u. durch ungewöhnliche Lichtechtheit aus.

Kl. 8m. Nr. 267078 vom 24/7. 1912. [8/11. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 260507; C. 1913. I. 2008.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln. *Verfahren zur Erzeugung blauer Färbungen auf der Faser*, darin bestehend, daß man behufs Erzeugung von marineblauen Färbungen auf der Faser an Stelle der im Hauptpat. angeführten Farbstoffe solche verwendet, die aus einem Molekül einer auxochromfreien diazotierten Aminoazoverb., einem Molekül *2,2'-Dinaphthylamin-5,5'-dioxy-7,7'-disulfosäure* und einem Molekül diazotierter *2,5,7-* bzw. *2,8,6-Aminonaphtholsulfosäure* oder *1-Chlor-2,5,7-* bzw. *1-Chlor-2,8,6-aminonaphtholsulfosäure* erhältlich sind.

Kl. 12a. Nr. 266825 vom 23/8. 1912. [28/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 265628.)

Graf Botho Schwerin, Frankfurt a. M., *Verfahren und Vorrichtung zur Trennung adsorbierter, kolloidaler, löslicher oder feinverteilter Körper von den ihnen*

als Träger dienenden Stoffen. Es hat sich gezeigt, daß, abgesehen von der Fraktionierung nach der Korngröße, durch Auswahl des Materials für die Diaphragmen auch eine Fraktionierung nach der Höhe der Ladung der zu trennenden Substanzen erzielt werden kann. Die Natur des Diaphragmas kann je nach dem Stoff, aus dem es besteht, in bezug auf seine Ladefähigkeit verschieden sein. Bei Verwendung von Aluminiumoxyd (Korund) z. B. ist das Diaphragma elektropositiv, bei Kieselsäure ausgesprochen negativ, während es bei Carborund zwar ebenfalls, aber weniger stark negativ ist wie bei Kieselsäure. Es kann jede gewünschte Ladefähigkeit, auch die Ladefähigkeit Null gegen W. durch Mischung verschiedener Substanzen erreicht werden. Die zu trennenden Stoffe, die sowohl lösliche als echte Kolloide oder Suspensionskolloide sein können, trennen sich, entsprechend der Höhe der Potentialdifferenz ihrer eigenen Ladung zur Ladung des Diaphragmas, indem die einen von dem Diaphragma zurückgehalten werden, während die anderen hindurchgehen. Der Trennungsvorgang in diesem Sinne läßt sich sowohl an der Anode wie an der Kathodenseite erzeugen. In der Patentschrift ist die Gewinnung von WOLFRAMmetall in hochgereinigter Form erläutert.

Kl. 12a. Nr. 266971 vom 18/7. 1912. [6/11. 1913].

Gesellschaft für Elektro-Osmose m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren und Vorrichtung zur elektroosmotischen Entwässerung pflanzlicher, tierischer oder mineralischer Stoffe unter Druck*. Der zu entwässernde Stoff wird in einem die Elektroden enthaltenden Filterraum gleichbleibenden Volumens unter von dem Stoff selbst ausgeübtem, bezw. übertragenem Über- oder Unterdruck ohne Bewegung des gebildeten Kuchens dem Strom unterworfen.

Kl. 12i. Nr. 266516 vom 27/7. 1912. [28/10. 1913].

Henkel & Co, Düsseldorf, *Verfahren zur kathodischen Darstellung von Wasserstoffsperoxyd in einem Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Gase enthaltenden Elektrolyten*. Man erhält technisch verwendbare Konzentrationen, bis 3%, wenn man unter Druck elektrolysiert, indem man den Elektrolyten unter Druck, z. B. von 100 Atm., mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen sättigt und elektrolysiert. Wenn man Anoden- und Kathodenraum trennt und amalgamierte Goldkathoden benutzt, so arbeitet man mit Stromdichten von 5 Amp./qdm mit etwa 2 Volt, denn die Sättigung des Elektrolyten mit Sauerstoff unter Druck setzt die Zersetzungsspannung herab. Mit 1%ig. H_2SO_4 als Elektrolyt hat man Stromausbeuten bis zu 90%. Auch andere Säuren u. Salze, weniger gut Basen, sind brauchbar, auch andere Kathoden als Gold, ferner kann man stabilisierende Zusätze, wie Borsäure, machen.

Kl. 12i. Nr. 266862 vom 16/1. 1912. [31/10. 1913].

Société Générale des Nitrures, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Aluminiumnitrid aus Gemischen, die Tonerde und Kohle enthalten, und Stickstoff im elektrischen Widerstandsofen*, dadurch gekennzeichnet, daß ein feststehender Ofen verwendet und der Stickstoff in unmittelbare Nähe des Widerstandes geführt wird, so daß sich zwischen dem Widerstand und dem gebildeten Nitrid eine Höhlung bildet, die man mit frischer Beschickung nachfüllen kann.

Kl. 12i. Nr. 266863 vom 9/7. 1911. [1/11. 1913].

Anton Messerschmitt, Stolberg a. Rhein, *Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch abwechselnde Oxydation und Reduktion von Eisen in von außen beheizten, in den Heizräumen angeordneten Zersetzern*, dadurch gekennzeichnet, daß die in die Zersetzer einzuleitenden Reaktionsgase (Wasserdampf, reduzierende Gase),

bezw. die aus den Zersetzern entweichenden Gase durch die als Leitungen selbst ausgebildeten Heizräume hindurchströmen.

Kl. 12i. Nr. 266786 vom 11/1. 1913. [29/10. 1913].

Heldburg, Aktiengesellschaft für Bergbau, bergbauliche und andere industrielle Erzeugnisse, Hildesheim, *Verfahren zur Herstellung von Pottasche durch Umsetzung von Kaliumsulfat mit Natriumcarbonat*. Das Kaliumsulfat wird mit einem großen Überschuß von Soda auf nassem Wege bei einer Temp. von 35 bis 40° zur Rk. gebracht, wodurch einerseits eine auf reine Handelsware gut verarbeitbare Pottaschelsg. und andererseits ein Doppelsalz von Kaliumsulfat und Natriumsulfat entsteht, welches direkt als solches verwertet werden kann.

Kl. 12i. Nr. 266787 vom 20/10. 1912. [30/10. 1913].

Axel Rudolf Lindblad, Ludvika, Schweden, *Verfahren zur Nutzbarmachung von Feldspat und ähnlichen Gesteinen*, dadurch gekennzeichnet, daß der Feldspat mit reduzierend wirkenden Zuschlägen, wie Kohle oder Metalle, im elektrischen Ofen zusammengeschmolzen wird, so daß die Kieselsäure ganz oder teilweise unter Entbindung von Silicium oder B. von Siliciden reduziert und das Alkali des Feldspats in Form von in W. oder Salzsäure l. kieselsäureärmeren Verbb. oder in Form von Aluminaten, gegebenenfalls auch zum Teil in flüchtigem Zustand gewonnen wird.

Kl. 12i. Nr. 266943 vom 2/3. 1912. [1/11. 1913].

William Reginald Ormandy und Jacob William Spensley, Manchester, Engl., *Verfahren zur Herstellung von Natriumcarbonat mit 5 bis 7 Molekülen Krystallwasser und zur Herstellung eines Waschmittels*, dadurch gekennzeichnet, daß man eine die entsprechende Menge W. enthaltende Lsg. von Natriumcarbonat auf eine Temp. zwischen 32 und 35° abkühlt und die Temp. unter ständigem Umrühren bis nach beendigter Krystallisation bei diesem Intervall konstant erhält. Um aus einer Lsg. von Natriumcarbonat und Natriumsilicat mit der entsprechenden Menge W. zur B. des Penta- bis Heptahydrats ein Waschmittel zu gewinnen, erhält man die Krystallisationstemp. des Gemisches auf etwa 29—32° konstant, je nach der Menge des hinzugefügten Natriumsilicats.

Kl. 12i. Nr. 267004 vom 19/6. 1912. [6/11. 1913].

Fried. Krupp Akt.-Ges. Grusonwerk, Magdeburg-Buckau, *Verfahren zur Beseitigung der chlormagnesiumreichen Endlaugen durch Zerstäuben der konz. Lauge und Erstarrenlassen der zerstäubten Laugeteilchen in einem Kühlluftstrom*, dadurch gekennzeichnet, daß der Kühlluftstrom zur Weiterbeförderung der erstarrten Laugeteilchen benutzt wird. Die schwebenden feinen Salzteilchen können durch den Luftstrom mittels einer Rohrleitung sofort in die Grubenbaue geführt werden, wo sie dann durch einen Geschwindigkeitsverminderer (sogenannten Zyklon) zur Ablagerung gebracht werden können.

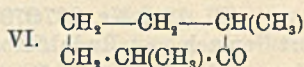
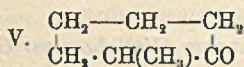
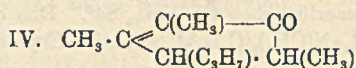
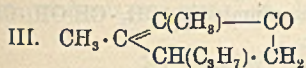
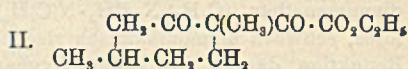
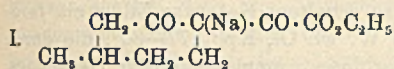
Kl. 12n. Nr. 266973 vom 9/7. 1910. [5/11. 1913].

Paul Jannasch, Heidelberg, und Robert Leiste, Riga, Rußl., *Verfahren zur Gewinnung von Wolframsäure aus wolframhaltigen Mineralien* durch Erhitzen letzterer in einem Dampfstrom von Tetrachlorkohlenstoff und Zersetzen der überdestillierenden Chloride durch Mineralsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß dem wolframhaltigen Mineral ein Zuschlag von Kieselsäure (Quarz, Sand u. dgl.) gegeben wird. Bei dem Destillationsprozeß bleibt das gleichzeitig in dem Ausgangsmaterial enthaltene Blei, Mangan, Calcium, Magnesium und Alkali als Chlorid ohne weiteres

zurück, während das Destillat noch durch Eisenchlorid, wie z. B. bei dem Wolframt, verunreinigt sein kann. Die Zurückhaltung desselben ist aber durch Vorlagen von Glaswolle, Asbest, Glaskügelchen usw. erreichbar, und besonders gute Dienste haben Vorlageschichten von trockenem Kaliumchlorid geleistet, die mit Eisenchlorid ein viel schwerer flüchtiges Doppelsalz bilden. Auch durch Lösen einer etwa eisenhaltigen *Wolframsäure* mit Ammoniak läßt sich dieselbe leicht reinigen, da sich die hierbei gleichzeitig entstehenden Ammoniums Salze durch bloßes Abrauchen mit kleinen Mengen starker Salpetersäure (eventuell unter Zusatz von etwas Salzsäure) quantitativ verflüchtigen.

Kl. 12o. Nr. 266520 vom 25/4. 1912. [27/10. 1913].

Karl Blendermann, Bremen, *Verfahren zur Darstellung von alkylierten Ketonen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxalesterkondensationsprodd. von Ketonen in Form ihrer Alkaliverbb. alkyliert und aus den Reaktionsprodd. den Oxalesterrest durch Einw. verseifender Mittel abspaltet. — Die aus *m-Methylcyclohexanon* und Oxalester dargestellte Natriumverb. I. gibt mit Jodmethyl den Ester II., der beim



Verseifen mit verd. Natronlauge *Dimethylcyclohexanon* liefert. — In analoger Weise wird *Methyläthylketon*, Kp. 81°, aus Aceton über die Natriumverb. des Acetonoxal-esters, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, dargestellt. — Aus *Isothujon* (III.) wird durch Einw. von Jodmethyl auf das Natriumsalz der Oxalesterverb. *Methylisothujon* (IV.) gewonnen. — *o-Methylcyclohexanon* (V.) liefert *1,3-Dimethylcyclohexanon* (VI.).

Kl. 12o. Nr. 266944 vom 17/11. 1911. [1/11. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Dinitrophenylarsinsäure*. Es wurde gefunden, daß aus dem diazotierten Dinitranilin, $\text{NH}_2 : \text{NO}_2 : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 4$ in alkal. oder neutraler Lsg. durch Umsetzung mit arseniger S. keine Arsinsäure gewonnen werden kann, daß aber die B. der *Dinitrophenylarsinsäure* mit sehr guter Ausbeute erfolgt wenn man jene Diazoverb. in Ggw. eines Überschusses von S. mit arseniger S. behandelt. Die S. bildet verfilzte Nadelchen, F. 199—200°; all. in h. W., zll. in k. W., die wss. Lsg. färbt Kongo violett; spielend l. in Alkalien, Soda, Acetat, Eg., Methylalkohol, Äthylalkohol; unl. in Ä.

Kl. 12o. Nr. 267040 vom 21/6. 1912. [8/11. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 247145; C. 1912. II. 72.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Erythren und Isopren*, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle der nach dem Hauptpat. benutzten Halogenammoniumhalogenide analog konstituierte Halogenammoniumhalogenide, in denen die mit dem Stickstoff verbundenen Methylgruppen ganz oder zum Teil durch die Äthylgruppe ersetzt sind, der Dest. mit ätzenden Alkalien oder Erdalkalien unterwirft. — Das aus der Oxybase $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ und Jodäthyl dargestellte Ammoniumjodid gibt mit Chlorwasserstoff das Chlorammoniumjodid, $\text{CH}_3 \cdot$

$\text{CHCl} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{J}$, einen braunen Sirup, der bei der Dest. mit Kalk oder Barythydrat neben Dimethyläthylamin *Isopren* liefert. In analoger Weise läßt sich *Isopren* gewinnen aus den quaternären Ammoniumjodiden, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{J}$ und $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$, oder den entsprechenden Ammoniumbromiden oder -chloriden, indem man diese durch 24-stdg. Erhitzen mit konz. Chlor- oder Bromwasserstoffsäure in Halogenammoniumhalogenide (braune, zähe Sirupe) verwandelt und letztere mit Ätzalkalien oder Erdalkalien erhitzt. Die Ammoniumjodide erhält man z. B., indem man die Oxybase $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit Jodmethyl, bezw. Jodäthyl in methylalkoh. Lsg. längere Zeit kocht, oder besser, da die Vereinigung der Komponenten unter diesen Bedingungen träge erfolgt, indem man die Base mit dem Jodalkyl mehrere Stunden lang im Einschmelzrohr auf 120° erhitzt. Die Oxybase $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ gewinnt man durch Reduktion der Ketobase $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, und die letztere selbst durch Vereinigung von Diäthylamin mit Methyleneäthylmethylketon oder einfacher durch Kondensation von Methyläthylketon mit Diäthylaminooxymethan, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$, oder Tetraäthyl-diaminomethan, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Die so erhaltene Ketobase bildet ein farbloses, schwach ammoniakalisch riechendes, in W. wl. Öl, Kp._{16} $77-80^\circ$, die durch Reduktion daraus gewonnene Oxybase ein farbloses, ammoniakalisch riechendes, wasserlösliches Öl, Kp._{18} 84° . Das quaternäre Ammoniumjodid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{J}$, wird in *Erythren* übergeführt.

Kl. 12o. Nr. 267079 vom 24/9. 1912. [8/11. 1913].

Albert Gerlach und Rudolf Koetschau, Hannover, *Verfahren zur Gewinnung von Erythren und anderen ungesättigten Verbindungen*, welche niedriger sieden als das Ausgangsmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß man Ölsäure, ihre Isomeren u. Homologen oder die Öle, Fette und Wachse, welche sich von den SS. der Ölsäurereihe ableiten oder derartige Verb. enthalten, bei Ggw. oder Abwesenheit von die Zers. befördernden Mitteln in Reaktionsgefäßen dem innigen Kontakt einer Wärmequelle derart aussetzt, daß das Reaktionsgefäß außen nur bis ungefähr zum Kp. der M., die innere Wärmequelle jedoch auf eine im Verhältnis dazu höhere Temp. gebracht wird. Zur Ausführung der Rk. hängt man z. B. im Dampfraum einen elektrisch auf helle Rotglut erhitzten Metalldraht auf, der in die Fl. hinabtaucht; die entstehenden Flüssigkeits- oder Gasgemische werden auf physikalischem oder chemischem Wege voneinander getrennt.

Kl. 12o. Nr. 267080 vom 26/9. 1912. [8/11. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 267079; s. vorst. Ref.).

Albert Gerlach und Rudolf Koetschau, Hannover, *Verfahren zur Gewinnung von Erythren und anderen ungesättigten Verbindungen*. Es wurde beobachtet, daß Wollfett (Lanolin, *Adeps lanae*), bezw. Cholesterin oder seine Derivate u. verwandte Substanzen in *Erythren* u. andere im Verhältnis zum Ausgangsmaterial niedrig sd. Verb. übergehen, wenn man das Material bei Ggw. oder Abwesenheit von die Zers. fördernden Mitteln in Reaktionsgefäßen dem innigen Kontakt einer inneren Wärmequelle aussetzt, derart, daß das Reaktionsgefäß außen nur bis etwa zum Kp. der M., die innere Wärmequelle jedoch auf eine im Verhältnis dazu höhere Temp. gebracht wird.

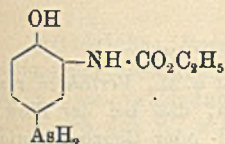
Kl. 12o. Nr. 267081 vom 29/10. 1912. [6/11. 1913].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der Anthrachinonreihe*. Es wurde gefunden, daß man Anthrachinonaldehyde direkt aus den entsprechenden Methylanthrachinonen durch

Oxydation mit Braunstein in schwefelsaurer Lsg. erhalten kann. Hierbei findet keine B. von Carbonsäuren in erheblichem Maße statt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Überführung von 4-Chlor-1-methylanthrachinon in 4-Chlor-1-anthrachinonaldehyd (F. 210°; Lsg. in Schwefelsäure gelb, beim Erwärmen blau) u. von 2-Methylanthrachinon in 2-Anthrachinonaldehyd.

Kl. 12o. Nr. 267082 vom 26/3. 1912. [8/11. 1913].

Heinrich Bart, Bad Dürkheim, Verfahren zur Darstellung von organischen Arsenverbindungen. Es wurde gefunden, daß durch elektrolytische Reduktion dargestellte organische Arsine bei der Behandlung mit schwefliger S. in Körper umgewandelt werden, welche sich teils zu chemotherapeutischen Zwecken, teils als Ausgangsstoffe zur Darst. neuer therapeutisch wirksamer Verbb. als wertvoll erwiesen haben. — Das aus *o*-Carboxäthylaminophenol-*p*-arsinsäure dargestellte *o*-Carboxäthylaminophenolarsin (siehe nebenst. Formel) ist ein fein krystallinisches, weißes Pulver, das bei etwa 155—160° schm. Der durch Behandlung mit schwefliger S. gewonnene Körper ist unl. in W., ll. in Methyl- und Äthylalkohol sowie in verd. Salzsäure. Durch konz. Salzsäure wird eine Fällung erhalten. Mit verd. Schwefelsäure wird aus der wss. Lsg. des Chlorhydrats das weiße Sulfat gefällt.



Kl. 12p. Nr. 266945 vom 8/2. 1912. [1/11. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon-*N*-1,1'-oxazinen. Es wurde gefunden, daß Gemische von 2-Halogen-1-aminoanthrachinonen und 1-Halogenanthrachinonen mit freier 2-Stellung beim Erhitzen in Nitrobenzollsg., mit einem säurebindenden Mittel und einem Katalysator neue halogenfreie alkaliunl. Körper liefern, welche als die bisher unbekanntenen Anthrachinon-*N*-1,1'-oxazine zu betrachten sind. Diese sind wertvolle Ausgangsstoffe zur Darstellung von Farbstoffen. Anthrachinon-*N*-1,1'-oxazin, $C_{18}H_{13}NO_5$, entsteht beim Erhitzen eines Gemisches von 1-Chloranthrachinon, 2-Brom-1-aminoanthrachinon, in Nitrobenzol bei Ggw. von Natriumacetat u. Kupferacetat, Krystalle aus Chinolin, swl. in anderen organischen Fl. Die Lsg. in H_2SO_4 ist grün. Aus 1,5-Diamino-2,6-dibromanthrachinon und 1-Chloranthrachinon erhält man eine, den Oxazining zweimal enthaltende Verb. als braunschwarzes Pulver, die sich in H_2SO_4 grün löst.

Kl. 12p. Nr. 266946 vom 5/6. 1912. [1/11. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon-*N*-1,1'-oxazin, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch von 1-Nitro-2-oxyanthrachinon und 1-Halogenanthrachinon in Ggw. von metallischem Kupfer u. Nitrobenzol erhitzt. 1-Nitro-2-oxyanthrachinon liefert beim Erhitzen mit 1-Chloranthrachinon in Nitrobenzol bei Ggw. von Kupferpulver das Anthrachinon-*N*-1,1'-oxazin des Pat. 266945 (s. vorst. Ref.).

Kl. 16. Nr. 266935 vom 20/12. 1910. [8/11. 1913].

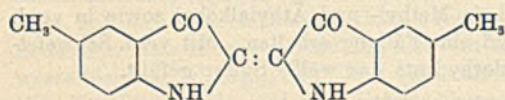
Lothringer Portland-Cement-Werke, Straßburg i. E., Vorrichtung zur Überführung von Mineral- und künstlichen Phosphaten in für Düngezwecke geeignete citronensäurelösliche Produkte. Die Vorrichtung besteht aus einem gebräuchlichen Drehrohrofen, der an seinem Auslaufende mit einem Schachtofen verbunden ist, dessen in einer Einschnürung liegende Schmelzzone möglichst nahe dem Auslauf des Drehrohrofens gelagert ist.

Kl. 18a. Nr. 266710 vom 10/10. 1912. [5/11. 1913].

Albert Hiorth, Kristiania, *Verfahren zur Gewinnung von Eisen und Stahl direkt aus den Erzen*, bei welchem ein im Prozesse zirkulierendes, gasförmiges Reduktionsmittel verwendet wird, dem Wärme durch elektrische Flammenbogenöfen zugeführt wird. Das auf elektrischem Wege erhitzte Gas wird in solcher Weise geleitet, daß es durch direkte Wärmeabgabe die Temp. des ausgeschmolzenen Eisens auch während der Schlußbehandlung genügend hoch erhält, während gleichzeitig die Wärmeverluste durch Strahlung in den Öfen für die Vorerhitzung des zirkulierenden Gases ausgenutzt werden, wobei durch besonders zugeleitete Oberwärme zum oberen Ende des Schachtes eine möglichst ökonomische Kombination von Feuerungs- und elektrischer Erhitzung erzielt wird.

Kl. 22e. Nr. 266875 vom 22/2. 1911. [31/10. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines gelben Küpenfarbstoffs*. Es wurde gefunden, daß bei der Einw. von Benzotrichlorid, zweckmäßig in Verdünnung mit Benzyl- oder Benzoylchlorid und in Ggw. von Kondensationsmitteln, wie z. B. Chlorzink, bei höherer Temp.



auf 5,5'-Dimethylindigo nebensteh. Formel ein gelber, schön krystallisierender Körper entsteht, welcher aus alkal. Küpe auf Baumwolle, Wolle u. Seide

rein gelbe Töne von bedeutender Echtheit erzeugt. Der Farbstoff ist unl. in W., wenig l. in den niedrigsd. organ. Lösungsmitteln, reichlich l. in sd. Xylol, Nitrobenzol, Anilin, Chinolin usw.; konz. Schwefelsäure l. mit orangeroter Farbe, beim Eingießen dieser Lsg. in W. wird der unveränderte Farbstoff in Form leuchtend gelber Flocken ausgefällt.

Kl. 22h. Nr. 266781 vom 14/2. 1912. [28/10. 1913].

(Die Priorität der britischen Anmeldung vom 25/2. 1911 ist anerkannt.)

Gustav Koller, Forest Gate, Engl., *Verfahren zur Herstellung von Celluloseprodukten*, dadurch gekennzeichnet, daß man acetylierte Cellulose oder Gemische von Celluloseacetaten mit anderen Celluloseestern in Ggw. von ein- oder mehrwertigen Phenolen mit Trichloräthylen und, bezw. oder Perchloräthylen behandelt. Die Lsgg. und die daraus gewonnenen plastischen Prodd. sind besonders zur Herst. von Firnissen, zum Imprägnieren von Fasern, Stoffen und zum Überziehen von Metallen oder dergl. geeignet. Auch kann man sie zum Überziehen von Geweben, Leder, Holz Papier, Stroh u. dergl. mit einem undurchdringlichen, wasserdichten und glänzenden Überzug, behufs Herst. künstlicher Seide, Films, Glühkörper und gepreßten oder geformten Cellulosemassen benutzen. Schließlich kann man sie auch als einen geschmeidigen Zement und als Isolier- und Verkittungsmaterial verwenden, welches der Einw. starker Chemikalien und ätzender Gase widersteht.

Kl. 26a. Nr. 266663 vom 30/11. 1912. [29/10. 1913].

James A'Hmuty Fearon, London, *Verfahren zum Entschwefeln von Gasen, die durch trockene Destillation von Mineralölen gewonnen sind*. Die Gase werden in einem beheizten Kessel mit Wasserstoff und Stickstoffoxydul innig vermischt und dann durch geeignete Kondensations- und Absorptionsapparate geleitet. Das Stickstoffoxydul kann in dem Reaktionskessel durch Einleiten von Ammoniumnitratlösung erzeugt werden.