

Apparate.

Lenhard, *Formelbilder für die Vorlesung*. Der Vf. empfiehlt die Anwendung von *Formelbildern*, die durch einen leichten Druck an jeder hölzernen Tafel befestigt werden können. Die Modelle bestehen aus schmalen Aluminiumblechstreifen, die an ihrer Oberseite mit weißem Emaillelack überzogen sind. Mit Hilfe kleiner Messingschrauben lassen sich die Einzelstreifen zu allen möglichen stabilen Formelbildern zusammenschrauben. O-, N- oder S-Atome lassen sich an diesen Modellen dadurch kennzeichnen, daß am Schnittpunkt zweier Blechstreifen ein rundes in greller Farbe gestrichenes Metallscheibchen eingesetzt wird. Es werden von der Fabrik ferner feststehende Formelbilder für alle gewünschten cyclischen Verbb. geliefert. Die Formelbilder werden von der Firma FRANZ HUGERSHOFF in Leipzig hergestellt. (*Ztschr. f. angew. Ch.* 26. 636. 24/10. [10/9.] Freiburg i. Br.) JUNG.

W. P. Jorissen, *Ein sicherer Thermostat unter Benutzung von Leuchtgas*. Der Thermostat, ein Gefäß von Kupfer oder Zink, enthält einen Temperaturregulator, einen Rührer, welcher von einem kleinen Heißluftmotor gedreht wird, und eine Bleiröhre zur eventuellen Durchströmung von k. W. In der Wand sind zwei gläserne Fenster eingekittet. Der Rest der Wand ist von Asbestpappe bekleidet. Kautschukschläuche sind ganz vermieden, statt dieser werden Bleiröhren benutzt. Zum Einstellen der Temp. ist eine modifizierte Form des OSTWALDSchen Toluolregulators verwendet worden mit Einstellhahn zum bequemen Einfüllen und Absaugen des Hg. Die Flämmchen unter dem Thermostat und dem Heißluftmotor sind vollständig von einem Messingdrahtnetz beschirmt, das eine Öffnung zum Anzünden der Flämmchen hat, die nachher mittels eines genau schließenden Schubtürchens abgeschlossen wird. Ferner ist ein Sicherheitsgasmesser nach RUTTEN angebracht. In der Nähe der Gaseintrittsstelle ist ein Heber, hinter dem sich die Aufschrift „Tag“ und „Nacht“ befindet. Zieht man den Heber auf „Nacht“, so kann nur eine bestimmte Menge Gas den Gasmesser während der Nacht passieren, ist diese Menge verbraucht, so schließt sich der Gasmesser automatisch. Entsteht also ein Leck, so kann nur diese bestimmte Gasmenge ausströmen, die nicht genügt, um eine Explosion zu bewirken. Zum Schluß wird ein Glasturm beschrieben, in welchem eine Anzahl Scheiben Kupferdrahtnetz an einem Glasstabe befestigt ist. Auf diese Drahtnetze und auf dem Boden ist Eisenoxydhydrat und mit Alkali behandelte Cellulose gelegt. Die erste Substanz dient zur Beseitigung von vielleicht anwesenden Spuren H_2S im Leuchtgas, die letztgenannte nimmt den CS_2 auf. (*Ztschr. f. angew. Ch.* 26. 637—38. 24/10. [8/9.] Leiden [Holland].) JUNG.

O. Rammstedt, *Ein neuer Destillationsaufsatz mit Zuflußtrichter*. Der neue *Destillationsaufsatz mit Tropftrichter* besitzt unterhalb der großen Hohlkugel und unterhalb des Zuflußtrichters je eine kleine Hohlkugel, wodurch ein Einsteigen der Zuflußfl. während der Dest. in die große Kugel des Destillationsaufsatzes verhindert wird. Eine Einschmelzung, welche vom Zuflußtrichter aus in die zugehörige

Hohlkugel hineinragt, gestattet ein starkes Zufießenlassen während der Dest. Die Konstruktion eignet sich zur Pentosanbest., zur Dest. des Ammoniaks nach KJELDAHL und den verschiedensten präparativen Arbeiten. Der Destillationsaufsatz wird von den Glastechn. Werkstätten von CARL WIEGAND, Dresden-N. Hauptstr. 32 in den Handel gebracht. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 640. 24/10. [27/9.]) JUNG.

M. von Schwarz, *Zwei neue Modelle der Dichtebestimmungswage*. Die früher (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1910. 447; C. 1910. II. 938) vom Vf. beschriebene Wage hatte einen Meßbereich bis zu 10 g, jetzt wurde ein Modell konstruiert, dessen Skala bis 100 g reicht. Letztere hat einen äußeren bis 33 u. einen inneren von 30—100 g reichenden Kreis, bei dessen Benutzung die Wagschalen an einen 2. Haken gehängt werden. Diese Wage ist für den Petrographen, für Halbedelsteinfabrikate und für die zolltechnische Praxis bestimmt. — Bei einem zweiten, für den Edelsteinhändler, den Mineralogen u. Krystallographen geeigneten Modelle, dessen Meßbereich sich bis 800 mg erstreckt, sind gleichfalls zwei Skalen angebracht, doch ist hier die Anordnung des Skalabogens eine von dem früher beschriebenen Modell verschiedene. Sie ist nämlich um 45° davon verdreht angebracht, was durch die kleinen in Frage kommenden Gewichte bedingt ist. An einer umfangreichen Tabelle werden die mit den beiden Wagen gewonnenen Resultate gezeigt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 565—70. 15/9. München.) ETZOLD.

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Briner, *Über die Dissoziation der Moleküle als einer der Faktoren der Reaktionsgeschwindigkeit*. Richtigstellungen zu der Abhandlung, über welche S. 1354 referiert ist. Dort ist im letzten Abschnitt zu lesen von 500° , so hat $\frac{1}{10}$ (statt $\frac{1}{100}$) der vorhandenen Moleküle eine Temp. von mehr als 1300° , $\frac{3}{100}$ (statt $\frac{1}{1000}$) eine solche von mehr als 1800° . (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 664. [20/10.*]) BLOCH.

H. Freundlich, *Die Adsorption und ihre Bedeutung für chemische und biologische Probleme*. Der Vf. bespricht in einem Vortrag die experimentellen Grundlagen des Begriffes „Adsorption“ und die Rolle der Adsorptionsercheinungen in der Chemie, Physiologie, Biologie usw. (Chemisch Weekblad 10. 772—795. 6/9.) SCHÖNFELD.

France Girard, *Über einige Vorgänge, von denen die Antwortströme (courants de réponse) abhängen*. Wenn man zwei Metalldrähte, die mit einem Galvanometer verbunden sind, in einen Elektrolyten taucht und nun den einen Draht tordiert oder erschüttert, so schlägt das Galvanometer aus. Der bewegte Draht wird in bezug auf den ruhenden negativ. Die EMK. wächst mit der Frequenz und Amplitude der Bewegung und hängt auch von der Natur des Elektrolyten ab. Die Richtung des Stromes ist aber in allen Elektrolyten dieselbe und soll, wenn sie wie oben angegeben verläuft, als normale Antwort auf die Erregung bezeichnet werden. Unter gewissen Umständen aber wird der bewegte Draht positiv, so daß eine anomale Antwort vorliegt, die erst unter dem Einflusse mehrfacher Erschütterungen wieder normal wird.

Anomale Antworten erhält man bei Anwendung eines sorgfältig polierten Kupferdrahtes, der in Lsgg. von Gold, Silber, Kaliumpermanganat, Jod oder Wasserstoffsuperoxyd taucht. Lsgg. von SS., Alkalien, ferner solche, die K, Ca, Zn, Ni usw. enthalten, liefern normale Antworten und stören die anomalen in Goldlsgg.

Wenn die Drähte sehr sauber sind, kann man anomale Antworten bei Lsgg.

erhalten, die nur 3—4 Millionstel Gold und 2—3 Millionstel Silber enthalten. Beim freien Jod, Permanganat und H_2O_2 kann man sogar bis zu einer Verdünnung von 10 Millionstel herabgehen.

An Stelle des Galvanometers läßt sich auch ein Quecksilbercapillarelektrometer verwenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 586—87. [13/10.*]) MEYER.

Kôtarô Honda und Také Soné, *Die magnetische Suszeptibilität der binären Legierungen*. Erste Mitteilung. (Vgl. HONDA, Ann. der Physik [4] 32. 1027; C. 1910. I. 857; HONDA u. TAKAGI, The science reports of the Tôhoku imperial university [1] 1. 1. 229; C. 1913. I. 886. 1811; OWEN, Ann. der Physik [4] 37. 657; C. 1912. I. 1956.) Die Unters. der magnetischen Suszeptibilitäten der Systeme Antimon-Wismut, Antimon-Zink, Antimon-Aluminium, Antimon-Tellur, Zinn-Tellur, Zinn-Blei, Wismut-Tellur ergab, daß die Verb. einen eigenen Suszeptibilitätswert hat, den man aus denen der Komponenten nicht schließen kann. In der Suszeptibilitätskonzentrationskurve kommt die Verb. als besonderer Punkt zum Vorschein. Die Kurve zwischen den Verb. und den Komponenten ist bei Nichtmischbarkeit im festen Zustand eine Gerade, bei Mischbarkeit im allgemeinen eine Kurve. Die Best. der Suszeptibilität der Legierungen ist geeignet in vielen Fällen zur Stütze des metallo-graphisch gefundenen Zustandsdiagramms zu dienen, und zwar besser als die Best. des elektrischen Leitvermögens und der thermoelektrischen Kraft. (The science reports of the Tôhoku imperial university [1] 2. 1—14.) GROSCHUFF.

Kôtarô Honda und Také Soné, *Thermomagnetische Eigenschaften einiger Elemente*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Vff. teilen zunächst die magnetischen Suszeptibilitäten einiger Elemente bei gewöhnlicher Temp. mit. Für Diamant, Graphit, Schwefel, Mangan und Osmium waren die Suszeptibilitäten von der Feldstärke unabhängig, für Erbium, Rubidium, Selen dagegen nicht. — Das Verhalten der Suszeptibilität des Mn in Abhängigkeit von der Temp. ist sehr kompliziert und bei verschiedenen Proben verschieden. Vff. erklären dies damit, daß die Manganproben mit ungleichmäßig verteiltem Eisen, welches mit dem Mn eisenreiche Mischkristalle bildet, verunreinigt sind; diese Mischkristalle lösen sich mit steigender Temp. zunächst, zerfallen bei höherer (ca. 500°) und bilden sich beim Abkühlen nicht wieder zurück. Die Suszeptibilität von reinem Mn dürfte mit steigender Temp. zunächst fast konstant bleiben und (gegen etwa 800—1000°) beträchtlich zunehmen. — Die magnetische Suszeptibilität des Ceylonthronit nimmt mit steigender Temp. bei einmaligem Erhitzen (bei wiederholtem zeigen sich ähnliche Erscheinungen, wie bei Mn, die ebenfalls auf die Ggw. von Fe zurückgeführt werden) stetig ab; bei 1200° ist sie nur $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Wertes. (The science reports of the Tôhoku imperial university [1] 2. 25—31.) GROSCHUFF.

Kôtarô Honda, *Über die Wärmeerscheinungen und Magnetisierungsänderungen ferromagnetischer Körper bei höheren Temperaturen*. (Vgl. HONDA und TAKAGI, The science reports of the Tôhoku imperial university [1] 1. 1 u. 229; C. 1913. I. 886. 1811.) Neue nach einer feineren Meßmethode (Beschreibung s. im Original) ausgeführte Verss. hatten folgende Ergebnisse: In Eisen (reines Eisen von KAHLBAUM), Nickel (von KAHLBAUM) u. Kobalt (von JOHNSON u. MATTHEY) beobachtet man bei der magnetischen Umwandlung eine deutliche Wärmeerscheinung. In Fe, Ni und gegossenem Co ist die Wärmetönung von annähernd gleicher Ordnung, bei ausgeglühtem Co dagegen viel kleiner. Die Wärmeerscheinungen vollziehen sich nicht bei einer bestimmten Temp., sondern in einem weiten Temperaturintervall. In Fe (schwedisch) u. Ni fallen die Anfangstemp. der magnetischen Umwandlung beim Abkühlen und ihre Endtemp. beim Erhitzen mit den entsprechenden Temp. der Wärmeerscheinungen zusammen. Beim Abkühlen endet die Wärmetw.

bei viel niedrigerer Temp. als die magnetische Umwandlung; beim Erhitzen fängt die erstere Erscheinung bei beträchtlich tieferer Temp. als die zweite an.

Bei konstanter Feldstärke erfolgt die magnetische Umwandlung nicht bei einer bestimmten Temp., sondern in einem bestimmten Temperaturintervall. Die Wärmeerscheinungen bei der magnetischen Umwandlung sind von der Feldstärke unabhängig. Bei niedriger Feldstärke vollzieht sich die magnetische Umwandlung in Eisen, Stahl, Nickel in einem kleinen Temperaturintervall. Mit zunehmender Feldstärke wird das Intervall stark vergrößert. Je höher die Temp. steigt, um so schneller fällt die Magnetisierung ab. In Stählen wird die Temperaturkurve der Magnetisierung durch die eutektoiden Umwandlung diskontinuierlich unterbrochen; die diskontinuierliche Änderung nimmt mit steigender Menge des Eutektoids immer mehr zu. In reinem Eisen geht die β - γ -Umwandlung bei einer bestimmten Temp., in Stählen in einem Intervall vor sich. Die Anfangstemp. dieser Umwandlung bei der Abkühlung nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt schnell ab; das Intervall dieser Umwandlung erstreckt sich bis zur Temp. der eutektoiden Ausscheidung. Die eutektoiden Temp. bei der Abkühlung nehmen mit steigender Kohlenstoffkonzentration ein wenig zu; das Umgekehrte gilt bei der Erhitzung. Die Wärmeerscheinung bei der α - β -Umwandlung fängt für alle Stähle bei einer annähernd konstanten Temp. an u. erstreckt sich wenigstens bis zur eutektoiden Ausscheidung.

Nach Ansicht des Vfs. gibt es von reinem Eisen nur zwei Zustände α und γ . Die magnetische Umwandlung (sogen. α - β -Umwandlung) ist nicht eigentlich eine Phasenumwandlung, sondern die Änderung der Eigenschaft infolge der Temp. Ebenso existieren nach Vf. von Ni und Co nicht zwei feste Zustände, sondern nur ein einziger. (The science reports of the Tôhoku imperial university [1] 2. 69—94. Aug. [6/6.*] Tôkiô.)

GROSCHUFF.

Hiromu Takagi, *Über die Suszeptibilität von Erde und Sand*. (Vgl. HONDA u. TAKAGI, The science reports of the Tôhoku imperial university [1] 1. 1 u. 229; C. 1913. I. 886 u. 1811.) Vf. teilt die Ergebnisse einer magnetischen Unters. an 64 japanischen Sand- und Erdproben mit. Mit wachsender Feldstärke nimmt die Suszeptibilität im starken magnetischen Feld in allen Fällen ab, im schwachen in einigen Fällen zunächst bis zu einem Maximum zu. Bei 10 Proben wurde auch die Temperaturabhängigkeit untersucht; die Suszeptibilität sinkt mit wachsender Temp. rasch. (The science reports of the Tôhoku imperial university [1] 2. 15—24.)

GROSCHUFF.

E. G. Bryant, *Die chemischen Wirkungen polarisierten Lichtes*. In tropischen Gegenden ist die Ansicht weit verbreitet, daß der Genuß von *Fleisch* (insbesondere von *Fischen*), das dem Mondlicht ausgesetzt war, zu Vergiftungen Anlaß gibt. Vf. führt die schädliche Wrkg. des Mondlichtes darauf zurück, daß es polarisiert ist. Verss., bei denen Fischfleisch polarisiertem u. nicht polarisiertem Licht ausgesetzt wurde, ergaben, daß unter dem Einfluß des ersteren eine Zers. stets rascher eintritt als unter der Wrkg. des letzteren. *Zuckerlsgg.* veränderten sich weder im polarisierten, noch im nicht polarisierten Licht. (Chem. News 108. 177—78. 10/10. Port Elizabeth (Südafrika) GREY-Inst.)

BUGGE.

Erich Regener, *Die Sichtbarmachung der Bahnen radioaktiver Strahlen*. Kurzer Bericht darüber. (Umschau 17. 806—9. 20/9.)

BLOCH.

Thadée Peczalski, *Beziehungen zwischen Ausdehnungs- und thermodynamischen Koeffizienten*. (Vgl. S. 926.) Eine Unters. der bekannten Differentialgleichung

$$dt = \frac{dv}{v \cdot \alpha} + \frac{dp}{p \cdot \beta}, \text{ wo } t \text{ die Temp., } v \text{ das Volumen, } p \text{ der Druck, } \alpha \text{ und } \beta \text{ die}$$

Ausdehnungskoeffizienten bei konstantem Volumen, bezw. bei konstantem Drucke sind, ermöglicht es, alle thermodynamischen Koeffizienten durch v , p , α , β und irgend zwei andere Größen, z. B. durch die *spezifischen Wärmen* C und c bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen auszudrücken. Es ergibt sich so z. B.:

$$dQ = C \cdot dt - \frac{C-c}{\beta \cdot p} \cdot dp = C \cdot dt - \frac{C-c}{\frac{dp}{dt}} dp,$$

und hieraus für eine adiabatische Zustandsänderung: $t - t_0 = \frac{C-c}{C \cdot \beta} \lg \frac{p}{p_0}$. Ganz

analog erhält man auch noch $t - t_0 = -\frac{C-c}{c \cdot \alpha} \lg \frac{v}{v_0}$ und $p \cdot v^{\frac{C-c}{c \cdot \alpha}} = \text{konst.}$

Diese letzten drei Gleichungen lassen sich stets anwenden, wenn die Abhängigkeit von α , β , C und c von t , v und p zu vernachlässigen ist.

Unter Heranziehung der Formel für die Schallgeschwindigkeit erhält man ferner diese Geschwindigkeit zu $V = \sqrt{\frac{C}{c} \cdot \frac{\beta}{\alpha} \cdot \frac{p}{\rho}}$, die sich für Gase von der LAPLACESchen Formel nur wenig unterscheidet, da $\frac{\beta}{\alpha}$ meistens dicht bei 1 liegt.

Um das Verhältnis $\frac{\beta}{\alpha}$ zu finden, kann man die erste, oben erwähnte Gleichung unter der Annahme integrieren, daß dieses Verhältnis in einem gewissen Intervalle konstant bleibt, worauf man eine schon früher von KUHN gefundene

Formel erhält: $p \cdot v^{\frac{\beta}{\alpha}} = \text{konst.}$, aus der sich dann $\frac{\beta}{\alpha} = \frac{\lg v - \lg v_0}{\lg p_0 - \lg p}$ ergibt.

Eine Berechnung der Werte für *Wasser und Äther* führte zu folgenden Zahlen:

	t	V	p	ρ	$\frac{\beta}{\alpha}$	β	$\frac{C}{c}$
Wasser . . .	13°	1441·10 ²	1 Atm.	1	2705	0,398	7,92
Äther	15°	1032·10 ²	1 „	0,736	452	0,732	17,89.

$\frac{\beta}{\alpha}$ ist hier der Mittelwert zwischen 1 und 25 Atm. für W., zwischen 1 und 50 Atm. für Ä. Die Umrechnung auf 1 Atm. läßt sich nach der früher (S. 563) entwickelten Gleichung $v = A \cdot p^a \cdot C^{b \cdot p}$ ausführen, nach der $\frac{\beta}{\alpha} = -a p - b \beta^2$ wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 584—86. [13/10.*] 811. [3/11.*].) MEYER.

Taffanel und Le Floch, *Über die Verbrennung gasförmiger Gemische*. In Fortsetzung der früheren Unterss. (S 218 u. 1546) wird die *Verbrennungsgeschwindigkeit einiger Gasgemische* unterhalb der Entflammungstemp. gemessen, wobei dieselbe Versuchsanordnung wie früher benutzt wurde, nur wurde nach bestimmten Zeiten die Menge des gebildeten Kohlendioxyds festgestellt. Bei einer 6,5%ig. *Grubengas-Luftmischung* wurden in der Sekunde von 100 Teilen Mischung an Methan verbrannt:

bei 535° 0,00075 Teile	bei 600° 0,0037 Teile	bei 630° 0,017 Teile
„ 560° 0,0016 „	„ 615° 0,0075 „	„ 635° 0,021 „
„ 575° 0,0025 „	„ 620° 0,0145 „	„ 640° 0,050 „

Die umgesetzte Menge verzehnfacht sich bei einer Temperaturerhöhung von 70°.

Die Abhängigkeit der umgesetzten Menge α von der Temp. t läßt sich durch die Gleichung $\lg \frac{d\alpha}{dt} = \frac{t-890}{70}$ wiedergeben. Bei Gasmischungen von 9 und 12%, nimmt diese Gleichung zwischen 550 und 680° die Form an: $\lg \frac{d\alpha}{dt} = \frac{t-870}{60}$, bzw. $= \frac{t-830}{50}$.

Für Gemische von 25 und 50% Kohlenmonoxyd mit Luft erhält man zwischen 400 und 500° die Gleichungen: $\lg \frac{d\alpha}{dt} = \frac{t-1020}{120}$ und $\frac{t-950}{110}$. Bei höheren Temp. verlieren sie ihre Gültigkeit.

Es wurden dann noch die Grenzen der Entflammbarkeit untersucht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 595—97. [13/10.*]) MEYER.

Bror Holmberg, *Über Kationkatalyse*. (III. Mitteilung.) 1. α -Brombuttersäure. (Forts. von Ztschr. f. physik. Ch. 80. 573; C. 1913. I. 93.) Es werden noch einige Verss. mit dem Natriumsalz allein, bzw. unter Zusatz von NaBr, NaNO₃ u. Natron, ferner mit dem Bariumsals unter Barytzusatz mitgeteilt.

2. *Acetylglykolsäure*. Die alkal. Verseifung ist eine rein bimolekulare Rk. Die Geschwindigkeitskonstanten sind proportional der siebenten Wurzel aus der Konzentration des anwesenden Kations. Katalysekonstanten bei 25°: $C_{Na} = 5,48$ u. $C_{ba} = 7,05$. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natrium- u. Bariumionen läßt sich der katalytische Effekt gut durch die Gleichung: $C = \sqrt[7]{C_{Na} [Na] + C_{ba} [ba]}$ wiedergeben. Bei der sauren Verseifung folgt die Rk. dem monomolekularen Zeitgesetz, wenn so viel Katalysatorsäure anwesend ist, daß die Wasserstoffionkonzentration während der Rk. nicht merkbar vermindert wird. Bei 25° wird der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante und H⁺-Ionenkonzentration durch die Gleichung: $C = 0,00044 + 0,108 [H^+]$ wiedergegeben unter der Voraussetzung, daß das Anion der Acetylglykolsäure bedeutend schneller als die undissoziierte S. verseift wird. — Affinitätskonstante der Acetylglykolsäure bei 25° $k = 0,00122$.

3. Theoretisches über die Kationkatalyse. Vf. unterzieht seine bisherigen Beobachtungen (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 147; 80. 573; C. 1912. I. 1603; 1913. I. 93; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2997; C. 1912. II. 2061) und die seiner Mitarbeiter (JOHANNSEN, Ztschr. f. physik. Ch. 79. 621; 81. 573; C. 1912. I. 1986; 1913. I. 1187; SMITH, Ztschr. f. physik. Ch. 81. 339; C. 1913. I. 509) einer vorläufigen theoretischen Bearbeitung, wobei auch die von anderen Autoren geäußerten Ansichten besprochen und der Zusammenhang zwischen Kationkonzentration und Geschwindigkeitskonstanten diskutiert werden. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 451—74. 26/8. [27/6.] Lund. Mediz.-chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Anorganische Chemie.

Tetta Polak-van der Goot, *Heterogene Gleichgewichte in Systemen Schwefeldioxyd-Halogen*. (Vgl. Diss. Amsterdam, Okt. 1911.) A. *Gleichgewichte zwischen Chlor, Schwefeldioxyd und Sulfurylchlorid*. (Forts. von SMITS und DE MOOY, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 293; C. 1910. II. 1112.) Vf. diskutiert zunächst die Literatur, schildert die *Reindarstellung von Schwefeldioxyd* (F. — 75,1°), *Chlor* (F. — 100,9°) und *Sulfurylchlorid* (F. — 54,1°) u.

beschreibt die zur Unters. der Gleichgewichte im System $\text{SO}_2\text{-Cl}_2\text{-SO}_2\text{Cl}$ bei niedrigen Temp. angewendete Methode, besonders eine Verbesserung des Apparates von RUFF und FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 429; C. 1913. I. 555) zur Erzielung einer langsamen Abkühlung auf niedrige Temperaturen (bis ca. -150°). Bei der Unters. des binären Systems $\text{Cl}_2\text{-SO}_2$ macht sich die B. von SO_2Cl_2 , auch bei Lichtabschluß, störend bemerkbar; durch schnelles Arbeiten wurde diese Schwierigkeit größtenteils beseitigt. Bei den chlorreicheren Mischungen (bis etwa 1 Mol-% SO_2) treten Mischkristalle auf, welche mit SO_2 bei $-102,2^\circ$ u. ca. 3 Mol-% SO_2 eutektisch kristallisieren. Der SO_2 -Arm der Schmelzkurve zeigt S-Form mit einem horizontalen Teil bei etwa -88° von ca. 30–70% SO_2 . — System $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-SO}_2$. Die Erstarrungskurve besteht aus zwei nahezu geraden Ästen; Eutektikum bei $-84,5^\circ$ und 28,5 Mol-% SO_2Cl_2 . Falls SO_2Cl_2 und SO_2 monomolekular sind und keine Mischkristalle miteinander bilden, berechnet sich aus der Schmelzkurve für die molekulare Schmelzwärme von SO_2 2398 cal., von SO_2Cl_2 1936 cal. — System $\text{Cl}_2\text{-SO}_2\text{Cl}_2$. Der Cl_2 -Ast der Schmelzkurve zeigt eine gerade Linie, der SO_2 -Ast ist schwach gekrümmt; Eutektikum bei $-109,1^\circ$ und 22,7 Mol-% SO_2Cl_2 . Für Mischkristalle finden sich keine Anhaltspunkte. Die molekulare Schmelzwärme von Cl_2 berechnet sich zu 1625 cal., von SO_2Cl_2 zu 2074 cal. — Ternäres System $\text{SO}_2\text{-Cl}_2\text{-SO}_2\text{Cl}_2$. Eutektikum bei $-111,6^\circ$ und 76% Cl_2 , 16% SO_2Cl_2 und 8% SO_2 . Unterhalb -54° liegt das innere Gleichgewicht in der fl. Phase praktisch bei 100% SO_2Cl_2 . Als ausgezeichneter Katalysator erwies sich Campher. Durch Einw. des Lichtes konnte in absehbarer Zeit kein Gleichgewichtszustand erreicht werden.

B. Das System $\text{SO}_2\text{-Br}_2$. Brom (F. $-7,1^\circ$; Kp. $58,7^\circ$) und SO_2 geben eine ähnliche Erstarrungskurve wie $\text{Cl}_2\text{-SO}_2$; doch liegt das horizontale Stück auf dem Br_2 -Ast (bei etwa -14° und 30–70 Mol-% Br_2); Eutektikum bei $-75,5^\circ$ u. 1% Br_2 . Schmelzwärme von Brom 17,853 cal. für 1 g. Eine B. von Sulfurylbromid, SO_2Br_2 , ließ sich weder durch Belichtung, noch unter dem Einfluß von Campher, Al oder Fe nachweisen. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 419–50. 26/8. [28/6.] Amsterdam u. Leiden. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

G. A. Dima, Über den photoelektrischen Effekt der Metallverbindungen. Der Vf. hat früher gezeigt (vgl. S. 220), daß von analogen Verb. eines Metalls mit verschiedener Valenz diejenige Verb. den größeren photoelektrischen Effekt aufweist, in der das Metall die niedrigere Valenz hat. So emittieren z. B. die Manganoxyde MnO , Mn_2O_4 , Mn_2O_5 und MnO_2 unter der Einw. von ultraviolettem Licht negative Ladungen, die den Zahlen 400, 240, 176 und 37 (in willkürlichen Einheiten) entsprechen. Hydrate eignen sich für diese Unterss. nicht, da ihre Emission im Gegensatz zu derjenigen der wasserfreien Oxyde sehr gering ist. Dies wurde durch Vergleichsverss. mit Oxyden und Hydraten folgender Metalle festgestellt: Wismut, Eisen, Aluminium, Mangan, Kupfer u. Cadmium. Bleioxyd, Stannooxyd, Manganooxyd und Mercurioxyd zeigen, im Gegensatz zu Bleidioxyd, Stannioxyd, Manganoxyd und Mercurioxyd sehr rasch die Erscheinung der Ermüdung. Die höheren Oxyde des Eisens ermüden sehr wenig. Molybdändioxyd zeigte nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. eine Ermüdung von 20%, während die Emission von Molybdäntrioxyd unter gleichen Bedingungen um 25% zunahm; die gelbliche Farbe des Trioxyds ging an den Stellen, die dem Licht ausgesetzt waren, in Hellviolett über, was auf eine Reduktionswrkg. des ultravioletten Lichtes schließen läßt. Die Unters. der Chloride, Bromide und Jodide von Kalium, Blei, Quecksilber, Silber und Cadmium ergab hinsichtlich der Intensität des photoelektrischen Effekts eine deutliche Zunahme vom Chlorid über das Bromid zum Jodid (eine Ausnahme bildeten die Halogenide des Cadmiums.) (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 590–93. [13/10.*]; 736. [27/10.*]) BUGGE.

Jules Robart, *Über die Löslichkeit von Calciumsulfid*. (Vgl. S. 724.) Die Löslichkeit von Calciumsulfid in reinem Wasser bei 15° beträgt etwa 78 mg per Liter, ausgedrückt als CaO, bei 50° 80 mg, bei 100° 74 mg. Die Löslichkeit wird vermindert durch die Ggw. von Zucker und beträgt etwa 37 mg CaO per Liter in 12%ig. Zuckerlsgg. Bei gleichzeitigem Vorhandensein von Calciumcarbonat wird die Löslichkeit sowohl in reinem W. als auch in Zuckerlsgg. ein wenig erhöht. Die Ggw. von Alkalien, Alkalicarbonaten und Alkalisulfiten vermindert die Löslichkeit des Calciumsulfids, bis diese praktisch Null wird. Für die Zuckerfabrikation folgt daraus, daß es nicht unbedingt nötig ist, die geschwefelten Säfte vor der Filtration zum Kochen zu bringen, da die Differenz der Löslichkeit zwischen den im allgemeinen zur Erleichterung der Filtration eingehaltenen und den Kochtemp. nur gering ist. Es ist im Gegenteil unerlässlich, bei der Temp. zu filtrieren, auf welche der Saft gebracht worden ist, um möglichst seine Abkühlung vor der Filtration zu vermeiden, denn das Sinken der Temp. vermehrt die Löslichkeit des schwefeligen Kalks beträchtlich. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 108—11. Sept.)
BLOCH.

Alexander Fleck, *Die Chemie der Radioelemente*. Die in früheren Abhandlungen schon mitgeteilten Resultate (vgl. S. 417, 847 u. 1651) werden im Zusammenhang wiedergegeben. (Chem. News 108. 175—76. 10/10. Glasgow. Univ. Department of Phys. Chem.)
BUGGE.

D. J. de Jong, *Die Verarbeitung von Platinresten*. Die Lsg. der Pt-Reste wird bis auf ca. 100 g Pt in 700 ccm eingedampft, mit NaOH alkal. gemacht und 50 g Natriumformiat auf 100 g Pt auf dem sd. Wasserbade zugesetzt. Das Schäumen (CO₂) wird durch NaOH-Zusatz verhindert. Dann wird mit 25%iger HCl angesäuert und 1 Std. auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird abgesaugt, zweimal mit h. HCl und darauf mit W. dekantiert, wieder abgesaugt und mit W. nachgewaschen. Das geglühte Pt wird im Kolben mit 25%iger HCl, dann mit W. erwärmt. Darauf wird 50%ige HNO₃ bis zum Aufhören der Gasentw. zugesetzt. Die HNO₃ wird durch Verdampfen mit HCl entfernt. Zur Entfernung der HCl wird mit W. verdampft, das Pt abgesaugt und mit W. nachgewaschen. Man erhält so ein K-freies, orangegelbes Präparat. (Chemisch Weekblad 10. 833—34. 20/9. [3/9.] Groningen. Reichslandwirtschaftliche Versuchsstation.)
SCHÖNFELD.

A. Gutbier und A. Rausch, *Über Hexabromoplatineate*. In vorliegender Mitteilung ergänzen Vff. die früheren (vgl. GUTBIER, BAURIEDEL und OBERMAIER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3228; C. 1911. I. 57) über Bromosalze des Pt. — Infolge ihrer meist großen Schwerlöslichkeit und ihres ausgeprägten Krystallisationsvermögens sind diese Salze unter Umständen dazu geeignet, die Charakterisierung von organ. Ammoniumverbb. in allen denjenigen Fällen zu erleichtern, in welchen die Hexachloroplatineate sich durch zu große Löslichkeit oder durch zu geringes Krystallisationsvermögens auszeichnen. — Das Wasserstoffplatinebromid kann man nach Beobachtung von A. RAUSCH leicht durch Lösen von wasser- und HCl-freiem Platinechlorid in ca. der 20—30-fachen Menge konz. HBr (D. 1,49) und Eindampfen auf ca. die Hälfte erhalten. Die Darst. der Anlagerungsverbb. erfolgte allgemein so, daß die Lsg. des reinen Ammoniumbromids zu der des Wasserstoffplatinebromids tropfenweise hinzugefügt, und die Ndd. aus verd. HBr umkrystallisiert wurden. Durch Anwendung von verd. alkohol. Lsgg. konnte meist Verharzung vermieden werden. — Alle Bromosalze sind lebhaft hell- bis dunkelrot, meist prachtvoll glänzend und liefern beim Verreiben gelbliche bis rötlichgelbe Pulver. — Die kristallographische Unters. (A. RAUSCH) zeigte, daß ein großer Teil der Verbb. schiefe, wenige Präparate parallele Auslöschung aufweisen; Weiteres s. u. — Die

Verbb. zeigten im allgemeinen keine scharfen FF., da sie sich erst bei sehr hohen Temp. verflüssigen und lange vorher schon unter Dunkelfärbung zusammengesintert sind. — Die Derivate aliphatischer NH_4 -Verbb. sind im W. meist schon bei gewöhnlicher Temp. zu prächtig roten Fll. l., die aromat. NH_4 -Verbb. dagegen in k. W. meist nur swl. mit gelber Farbe, in w. W. etwas mehr mit gelbroter bis roter Färbung; durch Kochen mit viel W. werden sie fast ausnahmslos zers. — In verd. HBr sind sie bei gewöhnlicher Temp. zwl. unter B. gelber Fll., beim Erhitzen aber mit roter Farbe gut l.; sie sind swl. in sd. absol. A.; aus sd., mit verd. HBr vermischtem A. lassen sie sich leicht umkrystallisieren. Alle Lsgg. nehmen beim Verd. eine rein gelbe Farbe an; fast unl. sind sie in Toluol. — Konz. Laugen setzen die Basen in Freiheit und liefern beim Erhitzen farblose bis gelbe Lsgg.; NH_3 erzeugt bei gewöhnlicher Temp. rein gelbe Fll., die sich beim Erwärmen vollständig entfärben; Hydrazinhydrat entfärbt die Lsgg. schon in der Kälte, schneller bei höherer Temp. unter Abscheidung von met. Pt und Entw. von N.

Experimenteller Teil. (Bearbeitet von A. RAUSCH.) *Tetramethylammoniumhexabromoplatineat*, $[(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{N}]_2 \text{PtBr}_6$; oktaetrisch; Farbe: 28. Carmin g. (Alle Farben sind nach RADDLE bestimmt worden). — *Tetraäthylammoniumhexabromoplatineat*, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \cdot \text{N}]_2 \text{PtBr}_6$; Farbe: 29. Carmin g. — *Tripropylammoniumhexabromoplatineat*, $[(\text{C}_3\text{H}_7)_3 \cdot \text{NH}]_2 \text{PtBr}_6$; anscheinend rhombische Doppelpyramiden; Farbe: 25. Purpur g. — *Di-i-butylammoniumhexabromoplatineat*, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2 \cdot \text{NH}]_2 \text{PtBr}_6$; Prismen; Farbe: 25. Purpur g. — *Tri-i-butylammoniumhexabromoplatineat*, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3 \cdot \text{NH}]_2 \text{PtBr}_6$; Farbe: 30. Carmin i. — *i-Amylammoniumhexabromoplatineat*, $[\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{NH}]_2 \text{PtBr}_6$; Farbe: 25. Purpur g. — *Di-i-amylammoniumhexabromoplatineat*, $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2 \cdot \text{NH}]_2 \text{PtBr}_6$; tafelförmig; Farbe: 28. Carmin i. — *Tri-i-amylammoniumhexabromoplatineat*, $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3 \cdot \text{NH}]_2 \text{PtBr}_6$; schiefe auslöschende Prismen mit deutlichen Spaltflächen; Farbe: 2. Zinnober m. — *Allylammoniumhexabromoplatineat*, $[\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}]_2 \text{PtBr}_6$; Farbe: 29. Carmin k. — *Guanidiniumhexabromoplatineat*, $[\text{NH} : \text{C}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}]_2 \text{PtBr}_6$; Farbe: 29. Carmin k. — *Triphenylguanidiniumhexabromoplatineat*, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}]_2 \text{PtBr}_6$; Nadelchen; Farbe: 5. Orange o. — *Nitrosodimethylammoniumhexabromoplatineat*, $[(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N} \cdot (\text{NO}) \cdot \text{H}]_2 \text{PtBr}_6$; nadelförmige Prismen; Farbe: 30. Carmin k. — *Nitrosodiäthylammoniumhexabromoplatineat*, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{N} \cdot (\text{NO}) \cdot \text{H}]_2 \text{PtBr}_6$; faserige Krystalle; Farbe: 26. Purpur b. — *Nitrosodipropylammoniumhexabromoplatineat*, $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \cdot \text{N} \cdot (\text{NO}) \cdot \text{H}]_2 \text{PtBr}_6$; Prismen; Farbe: 28. Carmin g. — *Nitrosodi-i-butylammoniumhexabromoplatineat*, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2 \cdot \text{N} \cdot (\text{NO}) \cdot \text{H}]_2 \text{PtBr}_6$; Farbe: 25. Purpur c. — *m-Chloraniliniumhexabromoplatineat*, $[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl} \cdot \text{NH}_2]_2 \text{PtBr}_6$; Tafelchen; Farbe: 3. Zinnober o. — *p-Chloraniliniumhexabromoplatineat*; Prismen; Farbe: 3. Zinnober w. — *Dichloranilinium(1,2,4)-hexabromoplatineat*, $[\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_2]_2 \text{PtBr}_6$; Tafelchen; Farbe: 1. Zinnober l. — *o-Bromaniliniumhexabromoplatineat*, $[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br} \cdot \text{NH}_2]_2 \text{PtBr}_6$; Prismen, mit Pyramiden kombiniert; Farbe: 28. Carmin e. — *m-Bromaniliniumhexabromoplatineat*; Farbe: 26. Purpur h. — *p-Bromaniliniumhexabromoplatineat*; faserige Krystalle; Farbe: 2. Zinnober i. — *m-Nitraniliniumhexabromoplatineat*, $[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2]_2 \text{PtBr}_6$; Prismen; Farbe: 2. Zinnober m. — *p-Nitraniliniumhexabromoplatineat*; viel schwerer l. als die m-Verb.; Strahlenförmige Krystalldrusen u. Prismen mit faseriger Struktur; Farbe: 2. Zinnober k. — *p-Nitrosodimethylaniliniumhexabromoplatineat*, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}]_2 \text{PtBr}_6$; Farbe: 26. Purpur f. — *Dimethyl-o-toluidiniumhexabromoplatineat*, $[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}]_2 \text{PtBr}_6$; Tafelchen, sehr empfindlich gegen Erwärmen in Lsg., auch in A.; Farbe: 28. Carmin i. — *Dimethyl-p-toluidiniumhexabromoplatineat*; Tafelchen; beständiger als die vorige Verb. — *Toluyldiammonium(1,2,4)hexabromoplatineat*, $[\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot (\text{NH}_2)_2]_2 \text{PtBr}_6$; Prismen; Farbe: 25. Purpur g. — *Toluyldiammonium(1,3,4)hexabromoplatineat*; Prismen; Farbe: 28. Carmin f. — *o-Anisidiniumhexabromoplatineat*, $[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2]_2 \text{PtBr}_6$; monokline Prismen; Farbe: 2. Zinnober m. — *p-Anisidiniumhexabromoplatineat*; oben

und unten eben begrenzte Prismen; Farbe: 1. Zinnober l. — *o*-Phenetidiniumhexabromoplatineat, $[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2]_2\text{PtBr}_6$; Scheibchen, u. Mk. Prismen mit Faserstruktur; Farbe: 1. Zinnober i. — *p*-Phenetidiniumhexabromoplatineat; faserige Kristalle; Farbe: 3. Zinnober k. — Tribenzylammoniumhexabromoplatineat, $[(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH}]_3\text{PtBr}_6$; Farbe: 26. Purpur e. — Sek. Benzylmethylammoniumhexabromoplatineat, $[(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3]_2\text{PtBr}_6$; Prismen; Farbe: 26. Purpur h. — Benzalmethylammoniumhexabromoplatineat, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{NH} \cdot \text{CH}_3]_2\text{PtBr}_6$; Farbe: 1. Zinnober h. — Benzaläthylammoniumhexabromoplatineat, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2\text{PtBr}_6$; Blättchen; Farbe: 2. Zinnober k. — Benzylaniliniumhexabromoplatineat, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5]_2\text{PtBr}_6$; Farbe: 25. Purpur g. — Methylbenzylaniliniumhexabromoplatineat, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5]_2\text{PtBr}_6$; Farbe: 30. Carmin k. — Benzalaniliniumhexabromoplatineat, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5]_2\text{PtBr}_6$; Prismen; Farbe: 2. Zinnober m. — Pseudocumidiniumhexabromoplatineat, $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NH}_2]_2\text{PtBr}_6$; Prismen; Farbe: 4. Orange n. — β -Picoliniumhexabromoplatineat, $[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}]_2\text{PtBr}_6$; reguläre Kristalle; swl. in A.; Farbe: 25. Purpur g. — Lutidiniumhexabromoplatineat, $[\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}]_2\text{PtBr}_6$; wl. in A.; Farbe: 25. Purpur h. — Collidiniumhexabromoplatineat, $[\text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NH}]_2\text{PtBr}_6$; Farbe: 25. Purpur d. — Piperidiniumhexabromoplatineat, $[\text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{NH}_2]_2\text{PtBr}_6$; Prismen; Farbe: 29. Carmin k. — *i*-Chinoliniumhexabromoplatineat, $[\text{C}_8\text{H}_7 \cdot \text{NH}]_2\text{PtBr}_6$; prismenartiger Charakter und faserige Struktur. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 409—24. 17/9. [Juni]. Stuttgart. Lab. für Elektrochemie und Techn. Chemie der Techn. Hochschule.)

BUSCH.

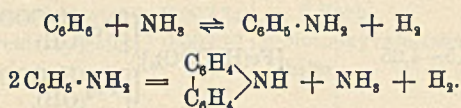
Organische Chemie.

W. Ipatjew und O. Rontala, *Polymerisation des Äthylens bei hoher Temperatur und Druck in Gegenwart von Katalysatoren.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 995—1003. — C. 1913. I. 234.)

FRÖHLICH.

Richard Meyer und August Tanzen, *Pyrogene Acetylenkondensationen.* (Vgl. R. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1609; C. 1912. II. 181.) Mit Hilfe einer vergrößerten, gegen früher beträchtlich vereinfachten Apparatur wurden bei der Kondensation des Acetylen (Mischgas) ca. 6 kg Teer gewonnen. Bei seiner Aufarbeitung ließen sich außer den bereits früher beschriebenen Verb. Phenanthren und Acenaphthen, ferner kleine Mengen Styrol u. Hexylen isolieren. Während die drei ersteren als Bestandteile des Steinkohlenteers bekannt ist, war ein Hexylen nur in den Destillaten der Bogheadkohle u. der bituminösen Schiefer nachgewiesen. Die Verss. wurden ferner auf die Synthese stickstoff- und sauerstoffhaltiger Verb. ausgedehnt. Erhitzt man ein Gemisch von Acetylen (Mischgas) und Blausäuredämpfen auf ca. 800°, so erhält man einen Teer, aus dem sich in ziemlich reichlicher Menge Pyridin gewinnen läßt. Wird das Acetylen statt mit Wasserstoff mit dem an Methan reichen Leuchtgas verdünnt, so entsteht bei der Kondensation mit Blausäure ein Gemenge von Pyridin homologen, deren Trennung bisher nicht gelungen ist. Beim Durchleiten eines Gemisches von NH_3 und Benzoldampf durch einen elektrisch geheizten Röhrenofen erhält man bei 550° Anilin; zugleich entsteht durch weitere Kondensation des zuerst gebildeten Anilins Carbazol, sowie Benzotritil. Verss. aus Acetylen oder Bzl. und W., sowie aus Anilin u. W. Phenol zu erhalten, hatten bisher keinen Erfolg. Von den 17 bisher als Prodd. der pyrogenen Acetylenkondensation erhaltenen Verb. sind sämtliche, mit Ausnahme des Hexylens, schon früher als Bestandteile des Steinkohlenteers nachgewiesen worden. Der von den Vf. früher gezogene Schluß, daß die Acetylenkondensation eine wesentliche Quelle der B. von Benzolkörpern in der Gasretorte ist, gewinnt eine erhöhte Sicher-

heit. Die B. des Styrols ist durch direkte Polymerisation von 4 Mol. Acetylen zu erklären. Der B. des Phenanthrens geht vermutlich die Kondensation von zwei Benzolmolekeln zu Biphenyl voraus, welches sich dann weiter mit Acetylen kondensiert. Acenaphthen geht aus der Anlagerung von Acetylen an Naphthalin in Peristellung hervor. Die B. von Hexylen erfolgt unter Aufnahme von Wasserstoff: $3C_2H_2 + 3H_2 = C_6H_{12}$. Die Eigenschaften des Hexylens aus Acetylen stimmen mit den des Hexylens aus Mannit; es liegt jedenfalls ein n. Hexylen vor. Unsicher bleibt nur die Stellung der Doppelbindung. Das Pyridin entsteht durch Zusammenschluß von 2 Mol. Acetylen mit 1 Mol. Blausäure. Die B. von Anilin u. Carbazol erklärt sich nach folgenden Gleichungen:



Der erste Vorgang ist umkehrbar. Beim Durchleiten eines Gemisches von Wasserstoff und Anilindampf durch einen glühenden Röhrenöfen entsteht Bzl. und NH_3 neben Carbazol. Die Umkehrbarkeit ist wohl die Ursache, daß sich im Steinkohlenteer nur so geringe Mengen Anilin finden. Die B. von Thiophen u. seinen Homologen bei der Steinkohlendestillation ist wohl auf die Ggw. von Pyrit in den Steinkohlen zurückzuführen. — Näheres über Apparatur, sowie Gewinnung u. Verarbeitung des Teers s. Original. — *Hexylen*, C_6H_{12} , Kp. ca. 70° , D. 15 0,6999. — *Dibromid*, $C_6H_{12}Br_2$. Öl. Kp. ca. 160° . — *PtCl₄-Salz des Pyridins*. Rotgelbe Nadeln, F. $262-264^\circ$ (Zers.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3183—99. 25/10. [13/10.] Braunschweig. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

R. F. Weinland und Hans Reihlen, Über Ferri- und Chromiformiate. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 250; C. 1910 II. 633.) Fügt man zu einer Fe-Salzlsg. ca. die äquivalente Menge (3 Mol.) Natriumformiatlsg., so entsteht eine rote Lsg., welche das Kation der *Hexaformiatotriferribase*, $[Fe_3(H \cdot COO)_6](OH)_3$, enthält. Fügt man festes Natriumformiat hinzu, so scheidet sich das blaßgrüne Natriumsalz einer *Hexaformiatoferrisäure*, $[Fe(H \cdot COO)_6]Na_3$, aus. Bei Ggw. von sehr viel Natriumformiat also bildet sich das komplexe, hellgrüne Anion der Hexaformiatoferrisäure, $[Fe(H \cdot COO)_6]^-$; bei weniger großem Überschuß oder überhaupt in verdünnteren Lsgg. das komplexe, rote Kation der Hexaformiatotriferribase, $[Fe_3(H \cdot COO)_6]^+$. Auch die grüne Lsg. wird auf Zusatz von W. rot, und ebenso färbt sich das feste grüne Salz an feuchter Luft oberflächlich rot und löst sich mit roter Farbe in W. Die Zus. des grünen Natriumformiatoferrisalts ist analog der des Kaliumferricyanids (Koordinationszahl = 6), die Farbe erinnert an die des Trioxalatoferrianions (Ähnlichkeit der Ameisensäure mit der Oxalsäure). Die aus den Lsgg. sich abscheidenden roten Formiate zeigen je nach den relativen Mengenverhältnissen von Formiat und Ferrisalz wechselnde Zus. Da in den formiat-reicheren Lsgg. das blaßgrüne Anion der Hexaformiatoferrisäure enthalten ist, so sind die aus solchen Lsgg. auskrystallisierenden roten Salze als Salze der grünen Hexaformiatoferrisäure mit der roten Hexaformiatotriferribase anzusehen. Aber auch die aus Lsgg. der äquivalenten Mengen beider Komponenten gewonnenen Salze enthalten wahrscheinlich die grüne S. Über die bei verschiedenen Mol.-Verhältnissen von Natriumformiat zu Ferrisalz (bei gewöhnlicher Temp.) zu erwartenden Salze gibt die unten folgende Tabelle Aufschluß.

Analoge Verss. mit 3-wertigem Chrom ergaben bei großem Formiatüberschuß (Cr: $H \cdot CO_2Na = 1 : 50-80$) Abscheidung eines in grünen Nadeln krystallisierenden Körpers, über den später berichtet werden soll, bei einem Mol.-Verhältnis $1 : 30$

dagegen schied sich grünviolett *Trinatriumhexaformiatochromiat*, $[\text{Cr}(\text{H}\cdot\text{COO})_6]\text{Na}_3\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, ab (zur Darst. eines reinen Prod. ist ein Mol.-Verhältnis von ca. 1:14 notwendig). Beim Mol.-Verhältnis 1:7, bzw. 1:3,5 entsteht ein verschiedene Verb. enthaltendes violettes, krystallinisches Pulver.

Ferrisalz Mol.	Natriumformiat Mol.	ausgeschiedene Verb.
1 (Nitrat)	12,5—20	$[\text{Fe}(\text{H}\cdot\text{COO})_6]\text{Na}_3$, blaßgrün
1 (Chlorid)	6	$[\text{Fe}(\text{H}\cdot\text{COO})_6][\text{Fe}_2(\text{H}\cdot\text{COO})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (I.), rot
1 „	3,5—4,65	$[\text{Fe}(\text{H}\cdot\text{COO})_6] \left\{ \begin{array}{l} [\text{Fe}_3(\text{H}\cdot\text{COO})_6] \\ [\text{Fe}_3(\text{OH})] \end{array} \right\} ?$ (II.), rot
1 „	2,4	$[\text{Fe}(\text{H}\cdot\text{COO})_6][\text{Fe}(\text{H}\cdot\text{COO})_6]_3 + 14\text{H}_2\text{O}$ (III.), rot

Experimenteller Teil. *Trinatriumhexaformiatoferriat*, $[\text{Fe}(\text{H}\cdot\text{COO})_6]\text{Na}_3$, blaßgrünes, krystallinisches Pulver, rechtwinklige Tafeln u. Mk., läßt sich aus wenig sd. W. unzers. umkrystallisieren, die h. Lsg. ist tief rot, verd. Lsgg. zers. sich beim Erwärmen unter Abscheidung basischer Salze. — *Rote Ferriformiate* (Formeln I—III.), bilden ziegelrote, krystallinische Pulver, u. Mk. Nadeln. — *Trinatriumhexaformiatochromiat*, $[\text{Cr}(\text{H}\cdot\text{COO})_6]\text{Na}_3\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, grünviolette Krystalle von rhombischem Habitus; ziemlich beständig, NH_3 fällt die wss. Lsg. erst beim Kochen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3144—50. 25/10. [8/10.] Tübingen.) CZENSNY.

W. Ipatjew, *Über die Verdrängung der Essigsäure aus ihren Salzen durch CO_2 bei hohen Drucken*. Vt. gibt die Resultate von einigen vorläufigen Verss. Eine wss. 12%ig. Lsg. von essigsäurem Ca wurde unter Kohlendäure von 50 Atmosphären Druck gebracht; je nach der Zeit und Temp., Zimmertemp. bis 90°, waren die Mengen ausgeschiedenen Calciumcarbonates verschieden. Auch bei essigsäurem Ba und Cu entstanden Ndd., nur beim Nickelsalze wurde auch im Laufe einiger Monate kein Nd. erhalten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 992—94. 20.8. [17/4.] Petersburg. Chem.-Lab. d. Michael Artillerie-Akademie.) FRÖHLICH.

F. Bedford und E. Erdmann, *Nickeloxyde als Reduktionskatalysatoren bei der Übertragung von molekularem Wasserstoff auf ungesättigte Fette und Fettsäuren*. (Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 45. 616—43. — C. 1913. II. 240.) FRÖHLICH.

M. H. Palomaa, *Der Einfluß der Lage des Sauerstoffatoms in der Kette auf die Geschwindigkeit der Esterhydrolyse*. (Vgl. Annal. Acad. Scient. Fennicae, A., 3. Nr. 2. 1; C. 1912. II. 595.) Im Zusammenhang mit den früheren Unterss. des Vfs. wurde die Hydrolysegeschwindigkeit der Ätherester der Oxysäuren, der Glykole, einiger Ester der Oxysäuren, Monoester der Glykole, sowie der Ester der Keton-säuren und Ketonalkohole in 0,1- und 0,2-n. HCl bei 25° untersucht. Zum Vergleich wurden auch die Fettsäureester, namentlich die der Ameisensäure, herangezogen. Die Konstanten der Hydrolysegeschwindigkeit wurden nach der Formel für Rkk. erster Ordnung: $k = \frac{1}{0,4343 t} \cdot \log \frac{a}{a-x}$ berechnet. Die Entfernung des O-Atoms von der Estergruppe wird mit α , β , γ usw. angegeben. Die Konstanten sind in den Tabellen, auf normale HCl korrigiert, angegeben.

1. Hydrolysegeschwindigkeit der Ester und Ätherester der Oxy Säuren.

α -Verbb.	k	β -Verbb.	k
Glykolsäureäthylester	0,007 16	β -Methoxypropionsäuremethyl-	
Methoxyessigsäuremethylester	0,003 73	ester	0,001 47
Methoxyessigsäureäthylester	0,003 93	β -Äthoxypropionsäureäthylester	0,001 33
Methoxyessigsäure-n-propylester	0,003 89	γ -Verbb.	
Äthoxyessigsäuremethylester	0,003 68	γ -Methoxybuttersäuremethyl-	
Äthoxyessigsäureäthylester	0,003 61	ester	0,003 39
n-Propoxyessigsäuremethylester	0,003 57	γ -Äthoxybuttersäuremethylester	0,003 24
n-Propoxyessigsäureäthylester	0,003 57	δ -Verb.	
n-Butoxyessigsäuremethylester	0,003 34	δ -Methoxyvaleriansäuremethyl-	
Isobutoxyessigsäuremethylester	0,003 17	ester	0,003 92

Die Konstanten k , nach der zunehmenden Entfernung des Äthersauerstoffs geordnet, verhalten sich durchschnittlich:

$$k_{\alpha} : k_{\beta} : k_{\gamma} : k_{\delta} = 36 : 14 : 32 : 39.$$

Die Reaktionsfähigkeit der β -Verbb. ist also 2—3-mal kleiner als die der übrigen und das Minimum folglich von der gleichen Größenordnung wie bei den Ätheramiden (KILPI, Ztschr. f. physik. Ch. 80. 165; C. 1912. II. 1003).

2. Ester mit sekundär oder tertiär gebundener Hydroxyl- oder Alkoxygruppe.

α -Verbb.	k	β -Verbb.	k
Milchsäuremethylester	0,007 80	β -Oxybuttersäureäthylester	0,001 14
Milchsäureäthylester	0,007 66	α, β -Verb.	
α -Methoxypropionsäuremethyl-		Glycerinsäuremethylester	0,001 81
ester	0,002 39		
α -Äthoxypropionsäureäthylester	0,002 11		
Oxyisobuttersäureäthylester	0,002 05		

Die Hydrolysegeschwindigkeit der Glykolsäure- und Milchsäureester (Tabelle 1 und 2) ist also 2—3-mal größer als die der entsprechenden Alkoxyverbb., während sie sich bezüglich der elektrolytischen Leitfähigkeit gerade umgekehrt verhalten (Annal. Acad. Scient. Fennicae, A. 3. Nr. 2. 1; C. 1912. II. 595).

3. Hydrolysegeschwindigkeit der Monoester und Ätherester der Glykole.

Derivate des Methylenglykols.	k	Derivate des Trimethylenglykols.	k
Methoxymethanolacetat	0,143	Äthoxy-1-äthanol-2-acetat	0,004 76
Äthoxymethanolacetat	0,520	Methoxy-1-äthanol 2-propionat	0,005 03
n-Propoxymethanolacetat	0,510	Methoxy-1-äthanol-n-butyrat	0,003 15
Methoxymethanolpropionat	0,092 5	Äthoxy-1-äthanol-n-butyrat	0,002 76
Äthoxymethanolpropionat	0,325		
n-Propoxymethanolpropionat	0,319		
Derivate des Äthylenglykols.		Oxy-1-propanol-3-formiat	0,153
Oxy-1-äthanol-2-formiat	0,121	Methoxy-1-propanol-3-formiat	0,151
Methoxy-1-äthanol-2-formiat	0,121	Äthoxy-1-propanol-3 formiat	0,158
Äthoxy-1-äthanol-2-formiat	0,124	n-Propoxy-1-propanol-3-formiat	0,156
n-Propoxy-1-äthanol-2-formiat	0,122	Oxy-1-propanol-3-acetat	0,005 99
Oxy-1-äthanol-2-acetat	0,004 85	Methoxy-1-propanol-3-acetat	0,005 74
Methoxy-1-äthanol-2-acetat	0,004 83	Äthoxy-1-propanol-3-acetat	0,005 79

Das Verhältnis der Konstanten für die Formiate (k der Methyleneformiate = x) ist:

$$k_{\text{RO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\overset{\circ}{\text{C}}\text{HO}} : k_{\text{RO}\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{O}\cdot\overset{\circ}{\text{C}}\text{HO}} : k_{\text{RO}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{O}\cdot\overset{\circ}{\text{C}}\text{HO}} = x : 4 : 5,$$

und für die Acetate:

$$k_{\text{RO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{COCH}_3} : k_{\text{RO}(\text{CH}_2)_2\cdot\text{O}\cdot\text{COCH}_3} : k_{\text{RO}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{O}\cdot\text{COCH}_3} = 350 : 5 : 6.$$

Das Reaktionsminimum macht sich auch hier in der angegebenen Weise geltend.

4. Hydrolysegeschwindigkeit der Keton säure- und Ketonalkoholester.

Ester der Ketonalkohole. k	Ester der Ketonalkohole. k
α -Verb.	Essigsäureanhydrid 0,206
Brenztraubensäureäthylester . . . 0,007 22	Essigsäureester des Acetonalkohols 0,002 01
β -Verb.	Essigsäureester des Acetyläthylalkohols [0,004]
Acetessigsäureäthylester . . . [0,001 07]	Essigsäureester des Acetylpropylalkohols 0,005 95
γ -Verb.	
Lävulinsäureäthylester 0,001 51	

(Die eingeklammerten Werte sind geschätzt.)

5. Hydrolysegeschwindigkeit der Fettsäureester.

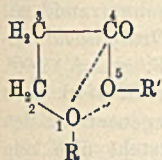
k	k
Ameisensäuremethylester 0,145	Essigsäure-n-propylester 0,006 80
Ameisensäureäthylester 0,187	Essigsäureisopropylester 0,003 70
Ameisensäure-n-propylester 0,195	Essigsäure-n-butylester 0,006 60
Ameisensäureisopropylester 0,168	Propionsäuremethylester 0,007 24
Ameisensäure-n-butylester 0,187	Propionsäureäthylester 0,007 06
Ameisensäureisobutylester 0,190	n-Buttersäuremethylester 0,004 44
Essigsäuremethylester 0,006 80	Isobuttersäuremethylester 0,003 98
Essigsäureäthylester 0,006 58	Isobuttersäureäthylester 0,003 44

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß das O-Atom in einer gewissen mittleren Entfernung in der Kette ein Reaktionsminimum hervorruft. Stellt man die Verbindungsgruppen in der Weise zusammen, daß die O-Atome in derselben vertikalen Linie liegen:

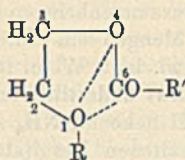
	1	2	3	4	5
Ester der Äthersäuren	RO·CH ₂ ·CH ₂ ·CO·				OR'
„ „ Keton säuren		$\text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}$	·CH ₂ ·CO·		OR'
„ „ Ätheralkohole		RO·CH ₂ ·CH ₂ ·O·			CO·R'
„ „ Ketonalkohole		$\text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}$	·CH ₂ ·O·		CO·R'

so ergibt sich die Wrkg. des O-Atoms als eine symm. in bezug auf die Entfernung von der Reaktionsstelle in der Kette. Während aber seine Wrkg. bei der Dissoziationskonstante der Oxy- und Alkoxysäuren gegenüber der der Fettsäuren in positiver Richtung geht, ist sie bei der Verseifungsgeschwindigkeit der Äthersäuren und Keton säuren in negativer Richtung fortschreitend. Bei den Estern der Ätheralkohole und Ketonalkohole ist sie ebenfalls fortschreitend negativ mit Ausnahme der ersten Stellung: Ätherarten des Methylenglykols und Säureanhydride. Aus dem Auftreten des Reaktionsminimums in der β -Stellung des O-Atoms zur Estergruppe —CO·O— und des Maximums bei einer gleichen Zahl von Zwischen-

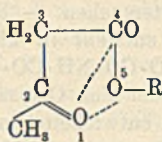
C-Atomen (1 : 4—5) bis zu den Hydroxyl-, Äther- und Carbonylsauerstoffen ist die Annahme einer intramolekularen Ringbildung naheliegend. Diese Ringkörper haben einen gesättigteren Charakter als die offenen Ketten, geben schwieriger Additionsverb., welche offenbar die erste Stufe bei der sauren Esterhydrolyse sind, u. erklären damit das Reaktionsminimum bei mittlerer Entfernung zweier durch Restaffinitäten gekennzeichneten Substituenten, wie der Sauerstoff einer ist, genügend. Vf. gibt für die in Frage stehenden Ringkörper folgende Formelbilder (die Partialvalenzen sind punktiert):



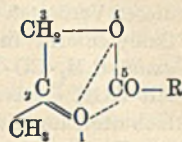
Ester der
Äthylenglykolsäuren



Ätherester des
Äthylenglykols



Ester der
Acetessigsäure



Ester des
Acetonalkohols

Experimentelles. *Glykolsäureäthylester*, Kp. 158°, D.¹⁵₄ 1,0869. — *Methoxyessigsäuremethylester*, Kp. 131—131,4°, D.¹⁵₄ vac. 1,0578. — *Äthoxyessigsäuremethylester*, Kp. 144,5—145°, D.¹⁵₄ vac. 1,0112. — *Äthoxyessigsäureäthylester*, aus Chloraussigsäureäthylester und Na-Äthylat, Kp.₇₅₂ 158°, D.¹⁵₄ vac. 0,9754. — *n-Propoxyessigsäuremethylester*, Kp. 161,5—162°, D.¹⁵₄ vac. 0,9867. — *n-Propoxyessigsäureäthylester*, in Ggw. von H₂SO₄, Kp.₇₆₄ 174—174,5°, D.¹⁵₄ vac. 0,9551. — *n-Butoxyessigsäuremethylester*, Kp.₇₆₅ 180—180,5°, D.¹⁵₄ vac. 0,9675. — *Isobutoxyessigsäuremethylester*, Kp.₇₆₇ 171,5—172,5°, D.¹⁵₄ vac. 0,9605. — *α-Methoxypropionsäuremethylester*, aus α-Brompropionsäureester und Na-Methylat, Kp.₇₅₃ 129,5°, D.¹⁵₄ vac. 1,0108. — *γ-Methoxybuttersäuremethylester*, aus γ-Methoxybuttersäure und Methylalkohol in Ggw. von Phosphorsäure in der Wärme, Kp.₇₆₇ 162,5—163,5°, D.¹⁵₄ 0,9879. — *γ-Äthoxybuttersäuremethylester*, Kp.₇₆₀ 175,5°, D.¹⁵₄ 0,9622. — *δ-Methoxyvaleriansäuremethylester*, Kp.₇₆₇ 184,5—185,5°, D.¹⁵₄ 0,9747. — *n-Propoxymethanolacetat*, C₂H₅O·CH₂·O·COCH₃, aus Chlormethylpropyläther u. K-Acetat, Kp.₇₅₉ 150—151,5°, D.¹⁵₄ 0,9521. — *Methoxymethanolpropionat*, CH₃·O·CH₂·O·CO·CH₂·CH₃, analog wie der vorige Körper, Kp.₇₅₂ 134,7—135,5°, D.¹⁵₄ 1,0024. — *Äthoxymethanolpropionat*, angenehm riechende Fl. vom Kp.₇₅₅ 149,5—150,5°, D.¹⁵₄ 0,9709. — *n-Propoxymethanolpropionat*, Kp. 166—168°, D.¹⁵₄ 0,9484. — *Oxy-1-äthanol-2-formiat*, HO(CH₂)₂·O·CHO, aus Äthylenglykol u. 95%ig. Ameisensäure, Kp.₇₆₆ 179—180,5°, D.¹⁵₄ 1,1989. — *Methoxy-1-äthanol-2-formiat*, aus Äthylenglykolmonomethyläther u. Ameisensäure, Kp.₇₆₇ 131—131,5°, D.¹⁵₄ 1,0484. — *Äthoxy-1-äthanol-2-formiat*, Kp.₇₄₈ 141,0—141,7, D.¹⁵₄ 1,0013. — *n-Propoxy-1-äthanol-2-formiat*, Kp.₇₆₈ 157—159°, D.¹⁵₄ 0,9762. — *Äthoxy-1-äthanol-2-acetat*, aus Äthylenglykolmonomethyläther u. Acetylchlorid in Ggw. von Pyridin, Kp.₇₆₁ 156—156,5°, D.¹⁵₄ 0,9810. — *Äthoxy-1-äthanol-2-n-butyrat*, analog vorstehender Verb. hergestellt, Kp. 188°, D.¹⁵₄ 0,9438. — *Oxy-1-propanol-3-formiat* (*Trimethylenglykolmonoformiat*), aus Trimethylenglykol und Ameisensäure, Kp.₇₅₇ 195—197°, D.¹⁵₄ 1,1405. — *Methoxy-1-propanol-3-formiat*, Kp.₇₆₇ 146—147°, D.¹⁵₄ 1,0057. — *Äthoxy-1-propanol-3-formiat*, Kp.₇₄₂ 157,5—159°, D.¹⁵₄ 0,9731. — *Trimethylenglykolmono n-propyläther*, Kp. 170—172°, D.¹⁵₄ 0,9076. — *n-Propoxy-1-propanol-3-formiat*, aus vorstehender Verb. u. Ameisensäure, Kp. 174,5 bis 176°. — *Oxy-1-propanol-3-acetat*, aus Trimethylenglykol und Eisessig, Kp. 202,5 bis 204°. — *Methoxy-1-propanol-3-acetat*, aus Trimethylenglykolmonomethyläther u. Acetylchlorid in Ggw. von Pyridin, angenehm riechende Fl., vom Kp.₇₆₂ 162—163,5°, D.¹⁵₄ 0,9803. — *Äthoxy-1-propanol-3-acetat*, analog wie vorstehende Verb., Kp. 174,5 bis 175,5°, D.¹⁵₄ 0,9567. — *Essigsäureester des Acetylpropylalkohols*, CH₃·CO·(CH₂)₂·

O·CO·CH₃, aus Acetylpropylalkohol u. Acetanhydrid, Kp. 211—213°, D.¹⁵₄ 1,0217. (Annal. Acad. Scient. Fenniae, A., 4. Nr. 2. 1—104. [Januar.] Chem. Univ.-Lab. Helsingfors, Finland.) FRANCK.

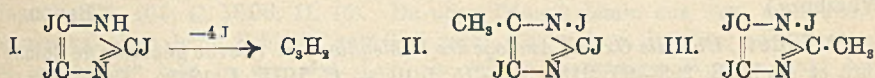
A. P. N. Franchimont, *Beiträge zur Kenntnis der Amide*. Das von MOLL VAN CHARANTE (Rec. trav. chim. Pays-Bas 32. 90; C. 1913. I. 1103) beschriebene Verhalten von Sulfoisobuttersäurediamid und Benzolsulfamid gegen Oxalylechlorid veranlaßte den Vf., die Amide der Isobuttersäure und der Äthansulfosäure auf dieses Verhalten zu untersuchen. — Beim Zusammenbringen von Isobutyramid mit Oxalylechlorid in Bzl. entsteht in kleinen Mengen ein Nd. von *Oxalylisobutyrylamid*, C₂H₇·CO·NH·CO·CO·NH·CO·C₂H₇, wl. in k. W. u. in Ä.; F. (aus A.) 160°. Mit KOH erwärmt, bildet sich Oxalsäure. Das abdestillierte Bzl. roch stark nach Isobuttersäurenitril; es entwickelte, mit KOH gekocht, NH₃. Im Gegensatz zu den von BORNWATER mit anderen Amidem erhaltenen Resultaten entsteht also kein Carbonyl-, sondern ein Oxalylederivat. — Aus Isobutyrylchlorid und Methylamin in Ä. entsteht bei niedriger Temp. *Isobutyrylmethylamid*, C₂H₇·CO·NH·CH₃; Kp.₁₇ 110°; F. 20°; D.¹⁶ 0,9089. — *Äthansulfonamid* (Darst. nach JAMES aus dem Chlorid und NH₃ in Ä.); F. 60° (nach JAMES 58°); feine Nadeln aus Bzl., dicke Prismen aus Ä., Essigäther und Aceton. — Mit Oxalylechlorid in Bzl. gekocht, geht letztere Verb. in *Oxalylbisäthansulfonamid*, C₂H₅·SO₂·NH·CO·CO·NH·SO₂·C₂H₅, über; F. 224°; Lsgg. reagieren sauer. — *Äthansulfonmethylamid* entsteht aus dem Chlorid der Äthansulfosäure und wzs. Methylamin; F. 3—7°. Es bestätigt sich hier die vom Vf. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 16. 128; C. 97. II. 256) aufgestellte Regel, daß Methylamide niedriger schm., als die entsprechenden Amide. — Mit Oxalylechlorid in Bzl. gekocht entsteht aus der Verb., unter HCl-Entw., *Oxalylbisäthansulfonmethylamid*, C₂H₅·SO₂·N(CH₃)·CO·CO·N(CH₃)·SO₂·C₂H₅; schöne Krystalle aus Bzl.; F. 144°; l. in Chlf., wl. in W., Ä., A. — Mit reiner HNO₃ unter Kühlung behandelt, entwickelt Isobutyrylamid N₂O. Äthansulfonamid gibt mit HNO₃ eine explosionsartige N₂O-Entw.; benzolsulfonamid schwache Gasentw. Sulfoisobuttersäurediamid von MOLL VAN CHARANTE löst sich in HNO₃ ohne Gasentw. auf und wird durch W. aus der Lsg. gefällt, verhält sich also nicht wie ein Diamid. Mit HNO₃ und H₂SO₄ gibt Äthansulfonamid bei niedriger Temp. *Äthansulfonitramid*; Krystalle aus Bzl.; F. ± 70°. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 22. 285—88. 9/9. Sep.) SCHÖNFELD.

Ph. Orth, *Über eine Besonderheit der Löslichkeitskurve des Zuckers in Wasser*. Die Ursache einer solchen Besonderheit wurde in dem Verhältnisse zwischen der Temp. und dem Gehalte gesättigter Lsgg. an W. gefunden; sie führte weiterhin zu einer besonders einfachen Gleichung für die Löslichkeit, deren Grundlagen und Ableitung eingehend erörtert wird. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 31. 94—103. September.) RÜHLE.

Cecil L. Horton, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts der Stärke*. Nimmt man an, daß das Stärkemolekül aus einer Kondensierung von n Dextrosemolekülen unter Wasseraustritt hervorgeht, so erhält man für die Stärke die Formel (C₆H₁₂O₆)_n — (H₂O)_{n-1}, also das Mol.-Gew. 18 (9n + 1). Bei glattem Verlauf der Hydrolyse Stärke → Dextrose müßten aus 1 Mol. Stärke n Moleküle Dextrose gebildet werden. Durch Bestimmung der Gewichtsmenge Dextrose (W_1), die bei vollständiger Hydrolyse von W g Stärke erhalten wird, könnte also n und damit das Mol.-Gew. der Stärke ermittelt werden ($W : 18 (9n + 1) = W_1 : 180n$; also $n = \frac{W_1}{10W - 9W_1}$). Die experimentelle Aus-

führung der Methode scheiterte bisher an der Unmöglichkeit, einen geeigneten Katalysator zu finden; die Verwendung von Alkalien und SS. verursacht die B. brauner Humusstoffe und macht so die Versuchsergebnisse wertlos. (Chem. News 108. 177. 10/10.)
BUGGE.

H. Pauly und Ernst Waltzinger, *Über Stickkohlenstoffe*. Das Tetrajäodid des Imidazols (I.) gibt in der Hitze sein Jod ab und hinterläßt einen Rest von der analytischen Formel C_3N_3 . Der Vorgang vollzieht sich in zwei deutlich abgrenzbaren Stufen; bei 180° gehen von den 4 Jodatomen 3 weg, während das letzte erst bei 420° vollständig entweicht. Die neueren Unterss. haben im wesentlichen die Richtigkeit der früheren vorläufigen Angaben (vgl. PAULY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2245; C. 1910. II. 739) bestätigt. Weiter haben sie ergeben, daß der Körper C_3N_3 , gleich dem Paracyan, in der Glühhitze, d. h. bei $800-900^\circ$, sich nahezu vollständig zu Dicyan vergast. Hierbei bleibt (in indifferenten Atmosphäre) der Kohlenstoff zu einem Drittel als solcher zurück: $C_3N_3 = (CN)_2 + C$. Mit dieser Feststellung hört die für die Auffassung des Paracyans als einer „polymeren“ Form des Cyans als wichtig angesehene B. von Dicyan aus Paracyan auf, typisch zu sein. Die Cyanbildung ist vielmehr eine Klasseneigenschaft der hier im weiteren behandelten Stoffe. Da das Imidazoltetrajäodid bei 180° zunächst noch ein Jodatome zurückhält, ein solches also fester haftet, als die übrigen drei, wurden zwei weitere Imidazole durch Hitze zers., in denen an Stelle je eines Jodatoms im Imidazoltetrajäodid Methyl steht, nämlich das α -Methyltrijodimidazol (II.), bezw. das μ -Methyltrijodimidazol (III.). So konnte entweder gleich alles Jod entweichen, oder auch hier ein



Atom zurückgehalten werden, u. es hätte sich dann die Stelle der festeren Haftung, die jedenfalls nicht an Stickstoff ist, verraten. Die Erwartung der Vf. hat sich aus zweierlei Gründen nicht erfüllt. Zunächst deshalb, weil beide Verbb. bei der Zers. sich verflüssigen und nun einen Teil des sich lösenden Jods festhalten, so daß sie auch nach dem Wiederfestwerden noch viel Jod enthalten, das man erst nach dem Pulvern der M. ganz austreiben kann. Dadurch werden Stufen der Zerlegungsweise verwischt. Dann auch, weil der Gehalt an Wasserstoff störend wirkt. Man erhält nämlich neben Jod auch eine kleine Menge eines Sublimats von NH_4J . — Mit Rücksicht auf den Stickstoffgehalt der Tierkohle wurde auch ein hochjodiertes Pyrrol, das *Jodol*, C_4NHJ_4 , durch Hitze zerlegt. Auch hier gelang die Entjodierung, jedoch ebenfalls unter B. von NH_4J . Der Wasserstoff verursacht also auch hier einen gewissen Stickstoffverlust infolge einer Nebenreaktion. Auch die letztgenannten Stoffe geben beim Glühen Cyangase. Allen, einschließlich des Paracyans, sind aber noch zwei weitere Merkmale gemeinsam: 1. mit Natronkalk hoch erhitzt, ihren Stickstoff nahezu quantitativ als Ammoniak zu entwickeln; 2. in wasserfreiem, schmelzendem Alkali sich verhältnismäßig leicht zu lösen; hierbei verschwindet die schwarze Farbe, und die Schmelze färbt sich trüb gelb bis rötlich; es entweicht langsam Ammoniak, und in der Schmelze treten Blausäure u. Kohlen-säure auf, was auf intermediäre Cyanbildung hinweist; außerdem erscheinen fluo-reszierende, huminartige Flocken beim Verdünnen und Ansäuern.

Durch diese Rkk. unterscheiden sich die genannten Stoffe ebenso sicher vom amorphen elementaren Kohlenstoff, wie es sicher ist, daß ihr Stickstoff rein chemisch gebunden ist (Konstanz und Menge des N-Gehaltes im Verhältnis zur Kohle). Nichtsdestoweniger sind diese Körper dem amorphen Kohlenstoff nahe verwandt, speziell in ihren physikalischen Eigenschaften, z. B. im Aussehen, das nach den

Entstehungsbedingungen wechselt (bei B. ohne Schm. wird die M. rußähnlich, bei vorausgehendem Schm. schwarzglänzend, schalig, nach Art der Glanzkohlen); längeres Erhitzen macht die rußigen Pulver körnig hart und fast graphitartig. Die Farbe wechselt von Braunschwarz bis Grauschwarz. Die Stoffe sind unl. in indifferenten Lösungsmitteln und unschmelzbar. Sie verglühen langsam wie Kohle, absorbieren Gase und hellen dunkle Zuckerlsgg. auf (allerdings weit schlechter als die N-ärmere *Tierkohle*; deren vorzügliche Wrkg. beruht also nicht auf ihrem N-Gehalt). Die Körper entw. andererseits auch weder mit wss. Alkalien, noch wss. SS. Ammoniak oder Blausäure. Aber durch Salpetersäure werden sie rasch unter CO_2 -Entw. zerstört.

Nach alledem liegt eine neue Gruppe von Substanzen vor, für welche die Vf. die Bezeichnung „*Stickkohlenstoffe*“ wählen. Ihnen zählen sie auch das *Paracyan* zu. Nicht vollkommen gehören dagegen zu ihnen die sogenannten Stickstoffkohlen, speziell die *Tierkohle*; sie ist unl. in schmelzendem Alkali; ihre M. dürfte nur zum Teil aus Stickkohlenstoff bestehen. Dagegen halten die Vf. das *Paracyan* und die Stoffe $\text{C}_3\text{N}_2\text{J}$ und C_3N_2 für individuelle Körper. — Bezüglich der Konstitution der Stickkohlenstoffe nehmen die Vf. vorläufig an; daß die ringförmige Atomgruppierung der Ausgangskörper in den entjodeten Stoffen noch vorhanden sei. Deshalb hat vielleicht auch der von KLASON (Journ. f. prakt. Ch. [2] 34. 159) gewählte Ausdruck „*Cyanur*“ mehr Berechtigung als die übliche *Bezeichnung Paracyan*.

Der *Jodstickkohlenstoff*, $(\text{C}_3\text{N}_2\text{J})_x$, bildet eine lockere, rußähnliche, sepiafarbene unl. M. ohne Jodgeruch; er ist unl. in k. SS. — *Stickkohlenstoff*, $(\text{C}_3\text{N}_2)_x$, wird von CO_2 in der Glühhitze angegriffen wie reiner C; hierbei bilden sich CO u. N. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3129–40. 25/10. [9/10.]; 3708. 22/11. [5/11.] Universitätslab. Würzburg.)

BLOCH.

A. Lidow, *Über die Oxane, Analoge des Kohlendi oxyds*. (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 293–99. 21/9. 310–15. 5/10. — C. 1913. I. 1272.) FRÖHLICH.

J. v. Braun und B. Bartsch, *Über das p-Nitrophenyläthylchlorid*. Das durch Nitrierung des Phenyläthylchlorids entstehende Nitroprod. $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ geht nur zum Teil in die kristallinische Form über. Für diese ist die Konstitution als p-Verb. sicher nachgewiesen. v. BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1274; C. 1912. I. 1910) hat es wahrscheinlich gemacht, daß auch der fl. bleibende Anteil des Reaktionsprod. als p-Verb. anzusprechen ist. Der sichere Beweis hierfür wird dadurch erbracht, daß das feste u. das fl. Nitroderivat bei gleichen Umsetzungen identische Verbb. geben. Nitriert man die den Nitroverbb. entsprechenden Amine, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, so erhält man dasselbe *4-Chloräthyl-5-nitranilin*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, das sich weiterhin zu demselben *1-Chloräthyl-2,4-phenylendiamin* reduzieren läßt. Mit Na-Acetat und Eg. geben beide Nitrophenyläthylchloride ein Gemenge zweier Acetate, $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ u. $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, die sich trennen u. zum *4-Nitrophenyläthylalkohol*, resp. *4-Nitrophenylmethylcarbinol* verseifen lassen. Die B. des Nitrophenylmethylcarbinolacetats ist wahrscheinlich durch die intermediäre B. von Nitrostyrol, $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$, zu erklären.

4-Chloräthyl-5-nitranilin, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$. Aus dem salzsauren p-Aminophenyläthylchlorid in konz. H_2SO_4 mittels HNO_3 . Gelbrote Blättchen aus Ä. + Lg., F. 84° . — $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}\cdot\text{HCl}$. Farblos, F. 190° ; wl. in A. u. k. W. — *Benzoylverb.*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$, F. 130° ; wl. in A. — Das bei der Reduktion des fl. Nitrophenyläthylchlorids gewonnene, salzsaure Aminophenyläthylchlorid wird nur zum geringen Teil in fester Form, zum größten Teil als Öl erhalten. Beide Prodd. geben bei der Nitrierung das obige Nitranilin. — *1-Chloräthyl-2,4-phenylendiamin*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$. Aus dem Chloräthylnitranilin mittels SnCl_2 . — $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}$, 2HCl. Kristalle aus wss. A., färbt sich bei 250° ; schm. bei 259° . Die Farbenrk.

(mit Nitrit etc.) ähneln denen des Tolylendiamins. — *Acetat des p-Nitrophenyläthylalkohols*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Aus p-Nitrophenyläthylchlorid, Na-Acetat u. Eg. neben dem p-Nitrophenylmethylcarbinolacetat. Kp.₁₆ 189°. — *p-Nitrophenyläthylalkohol*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$. Gelbliche, zähe Fl., Kp.₁₆ 177°. — *m-Nitrobenzoylverb.*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 64—65°. — *Phenylurethan*. Krystalle aus A., F. 127—128°. — Beim Erhitzen des Nitrophenyläthylalkohols mit HCl auf 100° entsteht das p-Nitrophenyläthylechlorid. — *p-Nitrophenylmethylcarbinol*, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$. Schwach riechende Fl., Kp.₁₆ 158°. — *Acetat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, Kp.₁₆ 161—163°. — *m-Nitrobenzoylverb.*, F. 152—153°. — *Phenylurethan*. Krystalle aus A., F. 205—206°. — Das Carbinol gibt bei der Oxydation mit CrO_3 p-Nitrobenzoesäure. — *Phenylmethylcarbinolacetat*, $\text{C}_8\text{H}_9 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$. Aus Phenyläthylechlorid, Na-Acetat und Eg. neben dem als Hauptprodukt entstehenden Acetat des Phenyläthylalkohols. Kp. 222°; spaltet bei der Dest. in geringer Menge Essigsäure ab; gibt bei der Verseifung Phenylmethylcarbinol. — *p-Nitrophenylpropylacetat*, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Durch Acetylierung des p-Nitrophenylpropylchlorids. Gelbes Öl, Kp.₂₁ 210—212° unter geringer Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3050—55. 25/10. [1/10.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

D. Vorländer und Otto Nolte, *Über die quartären Ammoniumsalze aus Trimethylamin und Arylsulfochloriden*. Trimethylamin sollte als tertiäres Amin nicht mit Benzolsulfochlorid reagieren, weil es im Unterschied von sekundären und primären Aminen keine Imidogruppe enthält (HINSBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2963; 38. 908; C. 1890. II. 876; 1905. I. 1002; MULDER, Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 104; C. 1906. II. 15). Da aber Trimethylamin aus wss., auch stark natronalkal. Lsg. beim Erhitzen zum Teil recht schwer bzw. langsam auszutreiben ist, so könnte man in der wss. Lsg. ein relativ beständiges Wasseraddukt der Art B, $\text{NH}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$ (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3182; 36. 1486; 37. 1645. 3364; LIEBIGS Ann. 341. 71; 345. 156; C. 1901. I. 28; 1903. I. 1348; 1904. I. 1602; II. 1122; 1905. II. 819; 1906. I. 1488), vermuten, welches im Gegensatz zu den gewöhnlichen Addukten der Amine und des Ammoniaks der Art A, $\text{NR}_3, \text{H} \cdot \text{OH}$, die Gruppe NH enthalten würde. Der Nachweis der Gruppe NH im Trimethylammoniumhydroxyd der Art B durch Acylierung oder Nitrosierung ist bis jetzt nicht gelungen. Schüttelt man aber *Benzolsulfochlorid mit wss. Trimethylaminlsg.*, so entsteht nach kurzer Zeit ein *neues Salz*, welches sich leicht als in W. swl. Chloroplatinat abscheiden und vom Trimethylammoniumplatinchlorid trennen läßt (vgl. auch KAUFFMANN, VORLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2735; C. 1910. II. 1686). Das neue Platinsalz ist an seiner starken Doppelbrechung unter dem Polarisationsmikroskop sofort neben dem regulären und optisch isotropen Trimethylammoniumplatinchlorid zu erkennen. Das neue Salz entsteht aus Trimethylamin und nicht aus beigemischtem Fremdstoffen (Mono-, Dimethylamin, Tetramethylammoniumhydroxyd, Trimethylaminoxid, Aminen unbekannter Zus.), aus käuflichem wie aus mittels thiophenfreiem Benzol dargestellten Benzolsulfochlorid. Das Trimethylamin kann aus der Mutterlauge des neuen Platinsalzes immer wieder abgeschieden und von neuem mit Benzolsulfochlorid in dasselbe neue schwefelhaltige Platinsalz verwandelt werden.

Zus. der quartären Salze. Daß bei der B. des neuen Salzes keine anderen Stoffe als Trimethylamin (in wss. Lsg.) und Benzolsulfochlorid in Frage kommen, ergibt auch die quantitative Spaltung des neuen Salzes mit kochender NaOH. Hierbei entstehen Trimethylamin und benzolsulfosaures Natrium im molekularen Verhältnis 1:1. Das neue Salz ist also aus 1 Mol. Trimethylamin und 1 Mol. Benzolsulfochlorid zusammengesetzt. Die Wiederholung der Analysen der Platinchlorid- und Goldchloridverb. der neuen Base (vgl. KAUFFMANN, VORLÄNDER a. a. O.)

ergab, daß beide Salze kein Krystallwasser enthalten, vielmehr von der Zus. $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{PtCl}_6$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{AuCl}_4$, sind. Das aus dem Platin-salz mittels H_2S hergestellte Chlorid entspricht wahrscheinlich der Formel als *Phenylsulfuryltrimethylammoniumchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$; die wss. Lsg. des Salzes reagiert neutral. *Analoge Verb.* wurden aus *Trimethylamin mit p-Toluol-sulfochlorid*, sowie mit α - und β -*Naphthalinsulfochlorid* erhalten. Dagegen ließ sich das Trimethylamin nicht durch Triäthyl- und Tripropylamin oder durch Dimethyl- und Diäthylanilin ersetzen. Auch Verss. mit Trimethylamin und Carbon-säurechloriden hatten bisher keinen Erfolg. Dagegen läßt sich Benzolsulfobromid auf die gleiche Weise mit Trimethylamin verbinden.

Basische und aminische Eigenschaften. Die Phenylsulfuryltrimethyl-ammoniumsalze sind die ersten Vertreter einer *Art quartären Ammoniumsalze*, in denen ein echter Säurerest, der Rest Phenylsulfuryl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$, der Benzolsulfosäure, die Stelle eines Alkyls in den Tetraalkylammoniumsalzen einnimmt. Da die Benzol-sulfosäure stärker saure Eigenschaften hat als sämtliche Carbonsäuren, ja sogar stärker ist als Schwefelsäure, so beweist die Existenz des neutral reagierenden, gegen W. beständigen quartären Phenylsulfurylammoniumsalzes, daß die salzartige Funktion der *Ammoniumsalze* an sich wenig abhängt von der sogenannten positiven und negativen Natur der Radikale (vgl. LIEBIGS Ann. 320. 99; C. 1902. I. 697). Die Vf. verwerfen die Lehre, daß „negative“ Reste, Acyle, Phenyl usw., im Acetamid, Anilin u. a. die angeblich „basischen“ Eigenschaften des Ammoniaks schwächen. Die salzartigen und wirklichen basischen Eigenschaften werden, wie diese neuen quartären Salze lehren, kaum geschwächt durch den Eintritt des Restes der Benzol-sulfosäure. Das Sulfurylammoniumsalz müßte, wenn die Schwächung erfolgt wäre, in wss. Lsg. stark hydrolytisch gespalten sein, sauer reagieren und alsbald zerfallen. Jene „negativen“ Reste sind eben in Wirklichkeit gar nicht negativ und sie wirken nicht auf die wirklich basischen Eigenschaften des Ammoniums bzw. Ammoniumhydroxyds, sondern sie beeinflussen die aminischen, ungesättigten Eigenschaften des Ammoniaks, die Addendenfunktion des Ammoniaks bzw. des Stickstoffs. *Ammoniak, Amine, Anilin* usw. sind trotz ihrer Verbindungsfähigkeit mit W. zu Basen und mit SS. zu Salzen entgegen der üblichen Charakterisierung keine Basen, sondern sie haben eine stärkere oder schwächere Aminität.

Addendendissoziation der quartären Verbindungen. Das Platin-chlorid-Komplexsalz des Phenylsulfurylammoniums kann aus h. W. umkrystallisiert werden und wird dabei, falls man die Lsg. nicht stundenlang im Kochen hält, nur wenig zers. in Trimethylamin und Benzolsulfosäure. Ein Teil der Verb. scheint mit h. W. Addendendissoziation in PtCl_4 u. freies Phenylsulfurylammoniumchlorid zu erleiden. Die wss. Lsg. des quartären Chlorids kann in Ggw. von wenig verd. HCl ohne wesentliche Zers. auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft werden. Das Benzolsulfochlorid haftet demnach recht fest am Trimethylamin in der Gestalt der Salze. Dagegen erleidet die freie Base, welche man durch Schütteln der wss. Chloridlsg. mit Silberoxyd gewinnt, eine Addendendissoziation und eine Um-lagerung in das isomere, krystallinische *benzolsulfosaure Trimethylamin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$.

Der noch vorhandene unzersetzte Teil der starken quartären Base zerlegt das Trimethylaminsalz, setzt (abblasbares) Trimethylamin in Freiheit und verbindet sich mit der Benzolsulfosäure zu dem in der verbleibenden neutralen Lsg. vor-handenen beständigen *benzolsulfosauren Phenylsulfuryltrimethylammonium*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Beständiger als die freie Base ist das aus dem Chlorid mit Silbercarbonat erhaltliche Sulfurylammoniumcarbonat. — Die Isomerie zwischen der quartären freien Base und dem benzolsulfosauren Trimethylamin hat Ähnlich-keit mit der früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3529; 37. 3364) beschriebenen

Additionsisomerie. In dem vorliegenden Falle wird die Isomerie nicht nur durch die verschiedene Haftintensität der Addenden (Amin und S.), sondern auch durch die verschiedene Bruchstelle am Mol. der S. bedingt; Benzolsulfosäure

fungiert als $C_6H_5\overset{+}{S}O_3|OH$ und als $C_6H_5SO_2\cdot\overset{-}{O}|\overset{+}{H}$; die letztere Kombination ist die stabilere, und daher lagert sich die basische in die saure Kombination um. Benzolsulfochlorid zeigt unter gewöhnlichen Bedingungen nur eine Bruchstelle, $C_6H_5\overset{+}{S}O_2|Cl$, welche zum Salze führt, wodurch die (relativ große) Stabilität desselben begünstigt wird. Außer diesem salzartigen Addukt der Art B existiert vielleicht ein lockereres Addukt der Art A. — Nach dem Verhalten der freien quartären Base wird begreiflich, daß man diese nicht erhält durch Zusammenbringen von freier Benzolsulfosäure mit Trimethylamin, und daß durch stundenlanges Schütteln von Benzolsulfochlorid mit überschüssiger wss. Trimethylaminlsg. die Ausbeute verkleinert wird.

Theorie der Bildung der neuen Verbb. Es wird die Frage geprüft, ob das Benzolsulfochlorid sich nicht direkt durch Addition mit Trimethylamin verbindet, oder ob die B. dieser quartären Salze, wie oben angenommen, über die Zwischenbildung eines Trimethylammoniumhydroxyds erfolgt, dessen Iminwasserstoff mit Benzolsulfochlorid reagiert. Zugunsten der letzteren Auffassung spricht, daß das quartäre Salz in Abwesenheit von W. sich nicht leicht aus Benzolsulfochlorid und Trimethylamin darstellen läßt. In k. absol.-alkoh. Lsg. bilden Trimethylamin und überschüssiges Benzolsulfochlorid kein Sulfurylammoniumsalz, sondern *Benzolsulfosäureäthylester* (farbloser Öl; Kp.₁₆ 156°), welcher nach diesem Verf. besonders glatt darstellbar ist. Sobald aber mit W. verd. Lsgg. angewendet werden, läßt sich gebildetes Sulfurylammoniumsalz mit Platinchlorid nachweisen. Aus salzsaurer wss. Lsg. von Trimethylamin oder aus trockenem Trimethylaminhydrochlorid und Benzolsulfochlorid entsteht kein Sulfurylammoniumsalz. Dagegen kann die mit NaOH vermischte wss. Lsg. des Trimethylaminhydrochlorids zur Darst. des neuen Salzes dienen. — Benzolsulfuryldimethylamid und Jodmethyl lassen sich durch Erhitzen zwischen 100 und 190° nicht zum quartären Salz verbinden.

Phenylsulfuryltrimethylammoniumplatinchlorid; zur Darst. verd. man 30 cem wss. 33%ig. Trimethylaminlsg. (8,9 g Amin) mit 53 cem A. und 6 cem W., kühlt mit Eis und läßt bei 8–10° unter Umschütteln 19 g Benzolsulfochlorid bis zur neutralen Rk. der Mischung zutropfen; nach Zusatz von 90 cem W., 10 cem $\frac{1}{1}$ -n. HCl, Abscheidung des öligen Esters und Filtrieren gibt man 10%ig. PtCl₄ bis zur bleibenden Gelbfärbung der Fl. zu; doppeltbrechende Täfelchen oder kleine, tafelige Prismen, oft sägeförmig vereinigt; fast unl. in k. W., l. in h. W. unter leichter Zers.; zers. sich bei längerem Erhitzen auf 150°; schm. bei mäßig raschem Erhitzen bei 215–220° unter Zers.; die wss. Lsg. reagiert neutral. — *Phenylsulfuryltrimethylammoniumchlorid*; tafelige, parallel verwachsene, optisch anisotrope Prismen; Schmelz- und Zersetzungspunkt gegen 185°; ll. in W. — *Phenylsulfuryltrimethylammoniumgoldchlorid*, C₆H₅SO₂·N(CH₃)₃·AuCl₄; gelbe, doppeltbrechende Nadeln (aus h. W.); F. 194–200°. — *Pikrat*, C₆H₅SO₂·N(CH₃)₃·OC₆H₄(NO₂)₃; gelbe, anisotrope Tafeln u. sternartige Gebilde; F. etwa 137°. — *Bichromat*, [C₆H₅SO₂·N(CH₃)₃]₂Cr₂O₇; orangefarbene, doppeltbrechende Krystalle; zers. sich bei etwa 202°. — *Perchlorat*, C₆H₅SO₂·N(CH₃)₃·ClO₄; doppeltbrechende Nadeln; schm. gegen 145°. — [C₆H₅SO₂·N(CH₃)₃]₂SnCl₆; Nadeln (aus verd. HCl); zers. sich bei etwa 245°. — C₆H₅SO₂·N(CH₃)₃·TiCl₄; doppeltbrechende Nadeln. — *p-Tolylsulfuryltrimethylammoniumplatinchlorid*, [C₇H₇SO₂·N(CH₃)₃]₂PtCl₆; optisch-anisotrope, oft baumartig verzweigte Blättchen und Spieße (aus h. W.). — [C₇H₇SO₂·N(CH₃)₃]₂Cr₂O₇; doppeltbrechende, orange-

rote Tafeln; zers. sich gegen 195°. — α - und β -Naphthylsulfuryltrimethylammoniumplatinchlorid, $[C_{10}H_7SO_2 \cdot N(CH_3)_3]_2PtCl_6$; gelbe, kryptokrystalline Ndd. — Das Aufnahmevermögen von wss. Trimethylaminlg. für Sauerstoffgas ist ganz unbedeutend. — Die B. des Phenylsulfurylammoniumplatinchlorids kann zum *Nachweis von Trimethylamin* Verwendung finden. — Die reine *Salpetersäure* des Handels (D. 1,5) enthält *Schwefelverbb.*, welche selbst nach dem Erhitzen im Rohr bis auf 250° mit $BaCl_2$ nicht, sondern erst bei der Analyse mit Kaliumchlorat nachweisbar sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3212—28. 25/10. [7/10.] Chem. Inst. Halle a. S.) BLOCH.

Alfred Heiduschka und Hans Langkammerer, Über *p*- und *o*-Toluolsulfinsäure. 1. Über die Schmelze der *p*-Toluolsulfinsäure mit Anilin. (Vgl. E. v. MEYER mit GMEINER u. HEIDUSCHKA, Journ. f. prakt. Ch. [2] 63. 178; 68. 263; HEIDUSCHKA, Journ. f. prakt. Ch. [2] 68. 263; C. 1910. I. 1968.) Anilinchlorhydrat und *p*-Toluolsulfinsäure wurden auf 215° erhitzt; die wss. Auskochenungen lieferten Krystalle von *p-toluolsulfosaurem p-Thio-p-tolylanilin* ($C_{30}H_{21}O_2NS_2$); Nadeln vom F. 216°; ll. in A.), die salzsauren Auszüge *p-Thio-p-tolylanilin*, $C_8H_7S \cdot NS$. Von Aldehyden reagierten auf freies *p-Thio-p-tolylanilin* am besten Bromsalicyl- u. Isophthalaldehyd. Ersterer ergab damit *1,3,4-Bromoxybenzal-p-thio-p-tolylanilin*, $C_{20}H_{16}ONBrS = C_7H_7S \cdot C_6H_4N : CH \cdot C_6H_3(OH)Br$; braungelbe Blättchen (aus A.); F. 148°; l. in Ä. u. Bzl., unl. in PAe. — Die Einw. von Isophthalaldehyd verlief unter glatter Anilbildung. *m-Xylylendi-p-thio-p-tolylanilin*, $C_{24}H_{18}N_2S_2 = C_6H_4(CH : NC_6H_4 \cdot SC_7H_7)_2$; gelblicher, feinkrystallinischer Nd.; F. 163°; wl. in A., Ä., Bzl. und Essigester. — Ausgehend von salzsaurem *p-Thio-p-tolylanilin* wurden dargestellt: *Benzal-p-thio-p-tolylanilinchlorhydrat*, $C_{30}H_{18}NClS = C_7H_7S \cdot C_6H_4N : CHC_6H_5 \cdot HCl$; gelbe Nadelchen (aus salzsäurehaltigem A.), welche sich rasch grün anfärben; F. 164°. — *o-Oxybenzal-p-thio-p-tolylanilinchlorhydrat*, $C_{30}H_{18}ONClS$; Krystalle (aus salzsäurehaltigem A. + Ä.); F. 175°; ist in A. leichter l. als die *freie Schiffsche Base*, $C_{20}H_{17}ONS$, welche sich aus dem HCl-Salz bei längerem Kochen mit A. bildet. — *Vanillal-p-thio-p-tolylanilinchlorhydrat*, $C_{31}H_{20}O_3NClS = (CH_3O)(HO)C_6H_3CH : N \cdot C_6H_4 \cdot SC_7H_7 \cdot HCl$; Krystalle (aus A.); F. 195°. — Beim Verschmelzen von *p*-Toluolsulfochlorid mit Anilin bilden sich nur Spuren von *p-Thio-p-tolylanilin*.

2. Über das Verhalten von *o*-Anisidin und *o*-Chloranilin gegen *p*-Toluolsulfinsäure. Beim Schm. mit den freien Basen tritt auch hier Sulfidbildung ein, aber die Ausbeute ist sehr gering (0,5%); vorteilhafter ist auch hier die Anwendung des salzsauren Amins. — *p-toluolsulfinsaures o-Anisidin*, $C_{14}H_{17}O_3NS$; Krystalle; F. 112°; ll. in A. und Bzl., unl. in Ä. und W. — *p-toluolsulfosaures o-Anisidin*, $C_{14}H_{17}O_4NS = C_7H_7SO_3H \cdot H_2N \cdot C_6H_4OCH_3$; weißer, feinkrystallinischer Nd.; F. 150°; ll. in A. u. W. — *p-Thio-p-tolyl-o-anisidinchlorhydrat*, $C_{14}H_{16}ONClS = C_7H_7S \cdot C_6H_3(OCH_3)NH_2 \cdot HCl$; Krystalle (aus A. + HCl); F. 215°; ll. in A., unl. in W. u. Bzl.; liefert mit NH_3 u. Phenylisocyanat *p-Thio-p-tolyl-o-methoxydiphenylharnstoff*, $C_{21}H_{20}O_2N_2S = C_6H_5NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot SC_7H_7$; Krystalle (aus A.); F. 163°; l. in A., unl. in Ä., Bzl. und W. — *p-toluolsulfinsaures o-Chloranilin*, $C_{13}H_{14}O_3NClS = C_7H_7SO_3H \cdot H_2NC_6H_4Cl$; Krystalle; F. 130°; ll. in A., unl. in W. — *p-toluolsulfosaures o-Chloranilin*, $C_{13}H_{14}O_4NClS$; Flocken (aus A.); F. 198°; l. in W. u. A. — *p-Thio-p-tolyl-o-chloranilinchlorhydrat*, $C_{13}H_{13}NCl_2S = C_7H_7S \cdot C_6H_3(Cl)NH_2 \cdot HCl$; Krystalle (aus A. + HCl); F. 150°; ll. in A., swl. in W., unl. in Ä. u. Bzl.; liefert mit NH_3 u. Carbanil *p-Thio-p-tolyl-o-chloridiphenylharnstoff*, $C_{20}H_{17}ON_2ClS = C_6H_5NH \cdot CO \cdot C_6H_3(Cl) \cdot SC_7H_7$; Nadeln (aus A.); F. 190°; ll. in A., unl. in Bzl.; mit Phenylsenfö in gleicher Weise *p-Thio-p-tolyl-o-chloridiphenylthioharnstoff*, $C_{20}H_{17}N_2ClS_2 = C_6H_5NH \cdot CS \cdot C_6H_3(Cl) \cdot SC_7H_7$; Krystalle (aus A.); F. 147°; unl. in Ä. und Bzl. — Daß beim Verschmelzen von *p*-Toluolsulfinsäure mit *p*-Chloranilin

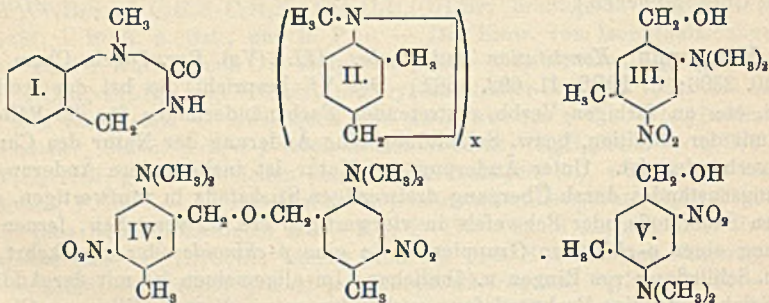
keine Sulfidbildung beobachtet wurde, ist ein weiterer Beweis dafür, daß bei der B. der Thiotolylamine das Schwefelatom das Bestreben zeigt, in p-Stellung zur Amidogruppe zu treten.

3. Über das Verhalten des Anilins gegen o-Toluolsulfinsäure. Es gelang auch bei dieser Schmelze, o-toluolsulfosaures und salzsaures p-Thio-o-tolylanilin zu isolieren. Die verschiedene Stellung der Methylgruppe macht sich aber beim Schmelzprozeß in der verschiedenen großen Ausbeute bemerkbar. Die o-Stellung scheint das Eingehen von Nebenrkk. wesentlich zu begünstigen; die Ausbeute an Sulfid betrug nicht die Hälfte wie bei der p-Toluolsulfinsäureschmelze. — *o-toluolsulfosaures p-Thio-o-tolylanilin*, $C_7H_7SO_3H, H_2NC_6H_5 \cdot SC_7H_7$; Krystalle (aus A. + Ä.); F. 190°; ll. in A., Bzl. u. h. W., unl. in Ä. — Das freie *p-Thio-o-tolylanilin* bildet flache, sechsseitige, etwas braun gefärbte, ll. Pyramiden (aus Ä.); F. 50°; unl. in W.; färbt sich an der Luft rot, mit h. verd. HNO_3 tiefgelb; reduziert schwefelsaure Bichromatlg. unter Auftreten von Chinongeruch. — $C_{13}H_{18}NS \cdot HCl$; Nadelchen; F. 137°. — *Benzal-p-thio-o-tolylanilinchlorhydrat*; F. 195, sinkt rasch infolge von Säureabgabe; l. in A. u. Eg., unl. in W. u. Ä. — *p-Thio-o-tolyldiphenylharnstoff*, $C_{20}H_{18}ON_2S = C_6H_5NH \cdot CO \cdot NH C_6H_4 \cdot SC_7H_7$; Nadeln (aus A.); F. 164°; unl. in Bzl. und Ä. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 425—42. 17/9. Lab. f. angewandte Chemie Univ. München.)
BLOCH.

F. Kehrman, *Konstitution und Farbe. III.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2340. 3396; C. 1908. II. 692. 1683.) Der Vf. bespricht die bei der Addition von SS. etc. an farbigen Verbb. eintretenden Farbenänderungen für die Fälle, in denen mit der Addition, bezw. Salzbildung eine Änderung der Natur des Chromophors verbunden ist. Unter Änderung der Natur ist insbesondere Änderung des Sättigungszustandes durch Übergang dreiwertigen Stickstoffs in fünfwertigen, zweiwertigen Sauerstoffs oder Schwefels in vierwertigen etc. zu verstehen, ferner Umwandlung einer *o-chinoiden* Gruppierung in eine *p-chinoide* oder umgekehrt, Öffnung u. Schließung von Ringen u. ähnliches. Im allgemeinen ist mit der Addition, bezw. Salzbildung eine Farbvertiefung verbunden, wenn diese Addition am Chromophor selbst nur unter Erhöhung des Sättigungsgrades, aber bei Ausschluß sonstiger Änderungen stattfindet. Beispiele hierfür sind das hellgelbe Phenazin und das orangegelbe Methylphenazoniumchlorid, das rote Indamin und sein blaues Chlorhydrat. Bilden farbige Substanzen mit ungesättigten Chromophoren, z. B. chinoiden, Additionsprodd. mit SS. etc. unter Farberhöhung Salze, so tritt mit der Addition wahrscheinlich noch eine andere Veränderung der Natur des Chromophors ein, z. B. Umwandlung von o-Chinoiden in p-Chinoide etc. So erklärt sich die B. von orangegelben Salzen aus dem fuchsinroten Aposafraanon oder dem granatroten Rosindon durch die Annahme, daß hier mit der Salzbildung eine Umwandlung von p-Chinoid in o-Chinoid stattfindet; dagegen bleibt wahrscheinlich bei dem Übergang des gelben Phenonaphthoxazons in seine roten Salze die ursprüngliche p-chinoide Konstitution erhalten. Die obige Auffassung beseitigt eine Anzahl von Widersprüchen, die bei den Azoxazin-, Thiazin- und Safraninfarbstoffen bestanden. — Der Vf. sieht sich durch eine Mitteilung PICCARDS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4336; C. 1910. I. 94) veranlaßt, nochmals auf seine frühere Kontroverse mit WILLSTÄTTER und PICCARD einzugehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3036—40. 25/10. [30/8.] Lausanne. Org. Lab. d. Univ.)
SCHMIDT.

J. v. Braun, O. Kruber und E. Aust, *Tertiäre Derivate des o- und p-Aminobenzylalkohols. II.* (1. Mitteilung: v. BRAUN, KRUBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2977; C. 1912. II. 1911.) Es werden an dem 4-Dimethylaminobenzylalkohol, dem 2-Dimethylamino-5-methylbenzylalkohol und dem 4-Dimethylamino-5-methyl-

benzylalkohol die Umwandlungsfähigkeit der tertiären, basischen Gruppen, die Substituierbarkeit der noch vorhandenen Wasserstoffatome in den Benzolkernen und die Kondensationsfähigkeit der Seitenkettenhydroxyle untersucht. — Die Aminobenzylalkohole selbst lassen keine glatte Entalkylierung mit Bromcyan zu. Dagegen wird in ihrem O-Acylderivat leicht ein Methyl am Stickstoff durch Cyan ersetzt. — *Verbindung* $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5(CH_3)^3(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2)^2[N(CH_3) \cdot CN]^2$. Aus Bromcyan und 2-Dimethylamino-5-methylbenzylacetat. Schwach gelbliches Öl, Kp_{10} 210°. — *Verb.* $C_{10}H_{12}ON_2$ (I.). Aus dem Cyanamid mittels wss.-alkoh. H_2SO_4 , F. 59–60°. — $(C_{10}H_{13}ON_2, HCl)_2PtCl_4$. Krystalle aus W., F. 214°. — *Verbindung* $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5(CH_3)^3(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2)^2 \cdot [N(CH_3) \cdot CN]^4$. Aus 4-Dimethylamino-5-methylbenzylalkohol und Bromcyan. Kp_{11} 213–216°. — *Verb.* $(C_9H_{11}N)_x$ (II.). Aus dem ebenbeschriebenen Cyanamid mittels konz. HCl im Rohr bei 120°. Amorph, beginnt bei 70° zu sintern, schm. bei 76–80°. Gibt mit Dimethylanilin das im DRP. 107718 (C. 1900. I. 1112) beschriebene *Trimethyldiaminophenyltolylmethan*, $(CH_3)_3N^+ \cdot C_6H_4^1 \cdot CH_2^1 \cdot C_6H_5(CH_3)^3(NH \cdot CH_3)^4$. — *4-Methylamino-5-methylbenzylalkohol*, $HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$. Aus Methyl-o-toluidin und Formaldehyd in geringer Menge. Gelbe Fl., Kp_8 130–132°. — *Pikrat*. F. 112°, wl. in k. A. — *PtCl₄-Salz*. Rotgelbe Krystalle aus W.; F. 173°.



2-Dimethylamino-5-methyl-4-nitrobenzylalkohol (III.). Aus dem entsprechenden Aminobenzylalkohol mittels HNO_3 und konz. H_2SO_4 bei 0°. Gelbe Krystalle aus Ä. + PAe., F. 51°. — *Pikrat*, $C_{16}H_{17}O_10N_5$. F. 153°; wl. in W. und Alkohol. — $2C_{10}H_{14}O_3N_2, 2HCl, PtCl_4$. F. 198°; wl. in W. — *Verb.* $C_{20}H_{28}O_6N_4$ (IV.). Aus dem Dimethylaminobenzylalkohol mittels $HNO_3 + H_2SO_4$ bei ungenügender Kühlung oder aus dem entsprechenden Äther, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot CH_2 -]_2O$, durch Nitrieren. F. 136°; wl. in A. — *Pikrat*; F. 154°. — *4-Dimethylamino-5-methyl-2-nitrobenzylalkohol* (V.). Schm. nach dem Umkrystallisieren aus Ä. + PAe. bei 64–65°; Kp_{11} 204–208° unter Zers. — $C_{20}H_{30}O_6N_4PtCl_6$. Rotgelbes Krystallpulver. — *2-Dimethylamino-4-amino-5-methylbenzylalkohol*, $C_{10}H_{16}ON_2$. Aus der entsprechende Nitroverb. mittels HCl und Zinnsalz. Krystalle aus Ä., F. 103–104°; ll. außer in PAe.; zers. sich beim Destillieren. — *Pikrat*. F. 179°; swl. — *Monobenzoylverb.* Krystalle aus A., F. 135°. — *Verb.* $C_{14}H_{21}N_3OS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot (CH_2 \cdot OH) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. Krystalle aus A., F. 178°, wl. in A. — *Salicylaldehydverb.* $C_{10}H_{14}N_2 : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Gelbe Krystalle, F. 70°; wl. in PAe. — Der Aminoalkohol scheint in wss. Mineralsäure eine teilweise Anhydrierung zu erfahren. Es zeigt sich nämlich, daß die farblose Verb. sich in wss. SS. immer unter Rotfärbung löst, daß das aus trockenem Ä. in Form farbloser Flocken gefällte Chlorhydrat an feuchter Luft unter Gelbfärbung zerfällt, u. daß die Base sich entsprechend dem anhydrierbaren p-Aminobenzylalkohol u. seinen monalkylierten Derivaten in verd.-saurer Lsg. leicht mit aromatischen Verbb. zu Diphenylmethanderivaten kondensieren läßt. So entsteht mit Dimethylanilin die *Verb.* $(CH_3)_3N^+ \cdot C_6H_4^1 \cdot CH_2^1 \cdot C_6H_5(CH_3)^3(NH_2)^4$.

$[N(CH_3)_2]^6$; Krystalle aus Ä., F. 92°. — *Benzoylverb.* Krystalle aus A., F. 134°. — *Verb.* $H_2N^4 \cdot C_6H_4^1 \cdot CH_2^1 \cdot C_6H_3(CH_3)^3 \cdot [N(CH_3)_2]^6$. Mittels Anilin. Öl. — *Diacetylverb.* $C_{20}H_{25}O_2N_3$. F. 207°; ll. in A., wl. in Ä. Der Dimethylaminobenzylalkohol und seine Homologen lassen sich, wie früher gezeigt worden ist, mit Dimethylanilin und homologen Basen in Ggw. von $ZnCl_2$ bei höherer Temp. zu Diphenylmethanderivaten kondensieren. Für einige dieser Kondensationsprodd. wird nachgewiesen, daß, ebenso wird bei dem Kondensationsprod. aus Dimethylaminobenzylalkohol u. Dimethylanilin, auch bei diesem der Eintritt des Aminoalkohols in das Molekül des Amins in der freien p-Stellung zum Stickstoff erfolgt. — *Verb.* $(CH_3)_2N^4 \cdot C_6H_4^1 \cdot CH_2^1 \cdot C_6H_3(CH_3)^3 \cdot [N(CH_3)_2]^4$. Aus p-Dimethylaminobenzylalkohol, m-Dimethyltoluidin und $ZnCl_2$ oder aus p-Dimethylaminobenzyl-p-toluidin und Dimethyl-m-toluidin in verd. HCl nach dem im DRP. 107718 angegebenen Verf. Gelbes Öl, Kp.₈ 240—244°. — *Pt-Salz.* Schwärzt sich von 150° an; schm. bei 188—190°. — *Pikrat.* Schm. etwas oberhalb 70°. — *Verb.* $(CH_3)_2N^4 \cdot C_6H_4^1 \cdot CH_2^1 \cdot C_6H_3(CH_3)^3 \cdot [N(CH_3)_2]^4$ (s. v. BRAUN, KRUBER, l. c.). Durch Erhitzen des Monojodmethylats (s. u.) im Vakuum. — *Monojodmethylat.* Aus dem oben erwähnten Trimethyldiaminophenyltolylmethan mittels CH_3J und Methylalkohol bei 120°. Krystalle aus W., F. 152°. — *Verb.* $(CH_3)_2N^4 \cdot C_6H_4^1 \cdot CH_2^1 \cdot C_6H_3(CH_3)^3 \cdot [N(CH_3)_2]^6$. Aus p-Dimethylaminobenzyl-p-toluidin mittels p-Toluidin in salzsaurer Lsg. Blättchen aus A., F. 87°. — *Pikrat.* F. 180—181°. — Das aus der Base wie oben gewonnene *Dijodmethylat*, $C_{20}H_{30}N_2J_2$, ist mit dem früher beschriebenen Jodmethylat des aus 2-Dimethylamino-5-methylbenzylalkohol und Dimethylanilin dargestellten Diphenylmethanderivates identisch. — *Verb.* $[(CH_3)_2N^4(CH_3)^3 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2^1 \cdot C_6H_3(CH_3)^3 \cdot [N(CH_3)_2]^4$. Aus 4-Dimethylamino-5-methylbenzylalkohol, Dimethyl-o-toluidin u. $ZnCl_2$. Gelbes Öl, Kp.₁₁ 228—229°. — *Pikrat.* F. 187°; wl. in A. — *PtCl₄-Salz.* Nadeln, F. 224° nach vorheriger Schwärzung. — *Jodmethylat*, $C_{21}H_{32}N_2J_2$. Aus der eben erwähnten Base oder aus dem von GNEHM und BLUMER beschriebenen Dimethyldiaminoditolylmethan wie oben. F. 199°; wl. in A. — Zur Charakterisierung der basischen Diphenylmethanderivate eignen sich besonders ihre Nitroverbb., die nach dem von ULLMANN und MARIÉ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 4307; C. 1902. I. 322) angegebenen Verf. dargestellt werden, sowie die aus diesen mittels $SnCl_2$ gewonnenen Aminoderivate. — *Verb.* $CH_2^1 \{ C_6H_3(CH_3)^3 (NO_2)^2 [N(CH_3)_2]^4 \}_2$. Gelbe Blättchen aus A. F. 125°; zl. in h. A. — *Verb.* $CH_2^1 \{ C_6H_2(CH_3)^3 (NO_2)^4 [N(CH_3)_2]^3 \}_2$. F. 102°. — *Verb.* $CH_2^1 \{ C_6H_2(CH_3)^3 (NH_2)^4 [N(CH_3)_2]^2 \}_2$. Krystalle aus A. + Lg. — *Verb.* $(CH_3)_2N^6 \cdot C_6H_3(CH_3)^3 (NO_2)^4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)^2 \cdot [N(CH_3)_2]^4$. Rot; F. 187°; fast unl. in A. — *Verb.* $(CH_3)_2N^6 \cdot C_6H_3(CH_3)^3 (NH_2)^4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NH_2)^2 [N(CH_3)_2]^4$. Krystalle aus A., F. 140°. — *Verb.* $(CH_3)_2N^6 \cdot C_6H_3(CH_3)^3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 [N(CH_3)_2]^4$. Rot; F. 94°; ll. in h. A. — *Verb.* $(CH_3)_2N^6 \cdot C_6H_3(CH_3)^3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NH_2)^2 [N(CH_3)_2]^4$. Krystalle aus Ä. + Lg., F. 97—98°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3056—69. 25/10. [1/10.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

Martin Bell Stubbs, *Nitro-o-sulfobenzoesäure und einige ihrer Derivate.* (Vgl. TAVERNE, Rec. trav. chim Pays-Bas 25. 59; C. 1906. I. 831.) *Nitro-o-sulfobenzoesäureanhydrid*, $C_6H_3(NO_2) \left\langle \begin{array}{c} SO_2 \\ CO \end{array} \right\rangle O$, entsteht, wenn man 1 Tl. o-Sulfobenzoesäure unter gelindem Erwärmen in einem Gemisch aus je 2 Tln. rauch. HNO_3 u. reiner, konz. H_2SO_4 löst, die überschüssige HNO_3 verdampft und nach dem Abkühlen mit dem 4—5-fachen Volumen k. W. verd. Weiße, krystallinische Substanz, F. ca. 212° (unkorr.), wl. in k. W., ll. in W. oder A. unter B. der S. Fällt man aus dem Filtrat des Anhydrids H_2SO_4 durch $CaCO_3$, behandelt die entstandene Lsg. des Ca-Salzes mit K_2CO_3 , macht mit HCl stark sauer u. dampft bis zur Krystallisation ein, so erhält man das saure K-Salz, $C_6H_3(NO_2)(SO_2OK)(CO_2H) \cdot H_2O$. Feine, gelbe

Nadeln, die von einer kleinen Menge gedrungener (trikliner?) Prismen und Platten begleitet sind, welche die gleiche Zus. besitzen und wahrscheinlich ein isomeres Salz darstellen. Bei Einw. von PCl_5 geht das saure K-Salz in *Nitro-o-sulfobenzoesäuredichlorid*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{COCl})(\text{SO}_2\text{Cl})$, über, das noch bei -10° eine visköse M. bildet. L. in Ä.; unl. in Bzl., PAe. Aus dem Chlorid entsteht beim Auflösen in sd. W. *Nitro-o-sulfobenzoesäure*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{SO}_2\text{OH})(\text{CO}_2\text{H}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sll. in W. Eine konz. Lsg. greift organ. Stoffe, wie z. B. Filtrierpapier, sehr stark an. Durch Einw. der entsprechenden Carbonate auf eine wss. Lsg. der S. wurden dargestellt: das Pb-Salz, $\text{Pb} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_7\text{NS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Nädelchen, ll. in W.), das Ba-Salz, $\text{Ba} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_7\text{NS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Nadeln, die bei 160° ihr Krystallwasser völlig abgeben), das Ca-Salz, $\text{Ca} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_7\text{NS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Nädelchen), u. das neutrale K-Salz, $\text{K}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_7\text{NS}$. Das Cu-Salz, $\text{Cu} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_7\text{NS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wurde aus dem Ba-Salz durch genaues Ausfällen des Ba mit einer verd. Lsg. von reinem Kupfersulfat erhalten. Die Lsg. wird langsam bei 70° nicht übersteigender Temp. eingedampft. Faserige Krystallmasse, die bei $160-170^\circ$ ihr Krystallwasser abgibt.

Nitro-o-sulfobenzoesäuresulfimid, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \left\langle \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{NH}$, erhält man in guter Ausbeute als NH_4 -Salz, wenn man in eine äth. Lsg. des Dichlorids NH_3 in schnellem Strom einleitet. Das freie Sulfimid wurde aus dem NH_4 -Salz dadurch erhalten, daß letzteres durch Kochen mit PbO in das Pb-Salz übergeführt wurde, aus dessen Lsg. Pb durch verd. H_2SO_4 genau ausgefällt wurde. Sll. in W., weniger l. in A., unl. in Ä. Besitzt, wie p-Nitrobenzoesäuresulfimid (NOYES, Amer. Chem. Journ. 8. 170), einen Geschmack, der, bis auf einen schwach süßen Nachgeschmack, dem des Chinins sehr ähnlich ist. Das Na-Salz, $\text{Na} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_7\text{NS} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wurde aus dem NH_4 -Salz durch Umsetzen mit NaOH , sorgfältiges Neutralisieren mit HCl nach dem Verdampfen des NH_3 , Eindampfen zur Trockne und Extrahieren mit A. erhalten. Sll. in W., weniger l. in A. Hat nicht den äußerst bitteren Geschmack des Sulfimids u. des NH_4 -Salzes, sondern schmeckt bei geringer Bitterkeit ziemlich süß.

Aus dem Chlorid erhält man bei Einw. von k., starkem Ä. das *Äthylesterchlorid der Nitro-o-sulfobenzoesäure*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)(\text{SO}_2\text{Cl})$, ein Öl, aus dem beim Auflösen in h. W. der saure Äthylester, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)(\text{SO}_2\text{OH})$, entsteht. Ba-Salz, $\text{Ba} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_7\text{NS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, farblose Nadeln.

Aus den Unterss. von TAVERNE (l. c.) geht hervor, daß in dieser Nitro-o-sulfobenzoesäure sich die Nitrogruppe in p-Stellung zur Sulfogruppe u. in Metastellung zur Carboxylgruppe befindet. (Amer. Chem. Journ. 50. 193—204. Okt.) ALEX.

N. Zelinsky und A. Uspensky, *Über das Dimethyl-3,3-bicyclo-[0,1,3]-hexan und sein Verhalten bei der Reduktionskatalyse*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 831 bis 842. — C. 1913. II. 40.) FRÖHLICH.

J. Lifschitz, *Über die polychromen Salze von Oximidoketonen*. Die polychrome Salzbildung wurde von HANTZSCH u. Mitarbeitern (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 966; 43. 45. 63. 82. 92. 95. 106; C. 1909. I. 1390; 1910. I. 612. 617. 620. 622. 623. 624) an den Violursäuren und verwandten Oximinoketonen untersucht. Weitere Aufschlüsse über die Konstitution der Chromoisomeren hat Vf. durch das Studium der elektrischen Leitfähigkeit polychromer Salzlsgg. gewonnen. Die erhaltenen Resultate stehen in Einklang mit den von HANTZSCH auf rein optischem Wege gewonnenen, doch muß die bisherige Theorie in mehrfacher Beziehung erweitert werden. Vf. kommt zu dem Schluß, daß zur Umlagerungsfähigkeit in Nitrosokörper und damit zum Auftreten von Polychromieerscheinungen die dritte CO-Gruppe, sowie cyclische Heteroatome nicht nötig seien (Beisp. *Isonitrosodimethyl-dihydroresorcin*, Absorptionskurven für freie S., sowie blaues und grünes Na-Salz

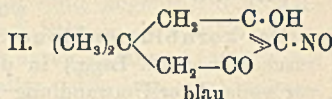
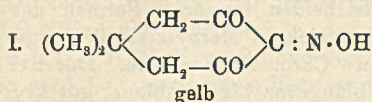
s. Original). Als nötig dagegen erweist sich die Ringstruktur der Oximidoketone (Gegenbeisp. *Isonitrosoacetylaceton*, Absorptionskurve). Ringstruktur, sowie aromatische Gruppen allein sind nicht imstande, Polychromieerscheinungen hervorzurufen (Fluorennoxim, Benzophenonoxim und Isonitrosodibenzoylmethan, Absorptionskurven).

Chromoisomere Salze aus Dimethylviolansäure (Isonitrosodimethyl-dihydroresorcin). (Vgl. nebenst. Formel.) Mit an sich farblosen Metallen und Basen entstehen rote, rotviolette, häufiger aber blaue und grüne Salze. Näher untersucht wurden die beiden isomeren Formen des Na-Salzes. Das kornblumenblaue Salz lagert sich in Methylalkohol (langsam in konz., rascher in verd. Lsgg.) in das grüne Chromoisomere um. Durch Fällen mit Ä. vor vollendeter Umwandlung können blaugrüne bis grünblaue, gut kristallisierende Mischsalze erhalten werden. Die Lsgg. enthalten nur monomolekulares, teilweise dissoziiertes Salz (ebullioskopisch in Methylalkohol). Das grüne Salz unterscheidet sich spektroskopisch scharf von den bisher erhaltenen chromoisomeren Salzen, da es im sichtbaren Teil des Spektrums ein neues zweites Band besitzt, u. gehört demnach einer neuen Reihe chromoisomerer Oximidoketonsalze an. Das Verhalten der blauen, bezw. grünen Lsgg. in $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$ steht in engster Analogie zu demjenigen der violetten und grünen Silberpyridinsalze aus Dimethyl- und Diphenylviolursäure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 48 und 55). Auch in den methylalkoh. Lsgg. der Natriumsalze der Dimethylviolansäure besteht ein (allerdings stark nach der grünen Seite verschobenes) Gleichgewicht: blaues Salz \rightleftharpoons grünes Salz, denn durch Fällen der Lsg. mit Ä. wird nur unter besonderen Bedingungen ein rein grünes, meist ein mehr oder weniger blaues Salz erhalten. Die Umwandlung scheint ferner nur in genügend dissoziierten Lsgg. u. unter Vermittlung der Ionen zu erfolgen, da alle Zusätze, welche die Dissoziation zurückdrängen (z. B. NaOH, Na-Salze), den Übergang in grünes Salz hemmen. Die Dissoziation des blauen, bezw. grünen Salzes in Lsg. ist verschieden, die spezifische Leitfähigkeit des grünen Isomeren (v zwischen 32 und 200) ist ca. 2—3% geringer als diejenige des blauen.

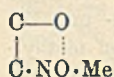
Auch in chemischer Beziehung sind die beiden Chromoisomeren verschieden. Die wss. Lsg. des blauen Salzes läßt sich unzers. eindampfen, dagegen wird das grüne durch h. W. zers. Auch die blauen methylalkoh. Lsgg. sind, wenn Umwandlung verhindert wird (s. oben), gut haltbar, wogegen die grünen Lsgg. nach längerem Stehen immer mehr oder weniger Zersetzungsprodd. enthalten. Analog ist auch das Verhalten der grünen Lsg. des Silberpyridindiphenylviolurats (HANTZSCH, l. c., S. 87), beide Verbb. müssen also analog konstituiert sein. Die Beständigkeit der chromoisomeren Salze ist abhängig von der Natur des Metalles, u. zwar nimmt die Zersetzlichkeit (ähnlich der Farbtiefe) mit steigendem At.-Gew. zu (Beisp. die *K*-, *Rb*- und *Cs*-Salze des *Isonitrosoacetylacetons*). Diese Beständigkeitsunterschiede bestätigen also die Auffassung der Chromoisomeren als wahre Isomere.

Vf. unterscheidet 4 Arten. 1. Leukoverbindungen, wozu vielleicht die freien Oximidoketone in festem Zustande und in indifferenten Lösungsmitteln, die Ester der Oximidoketone, sowie die wenigen nur in festem Zustande beständigen, fast farblosen Ag- und Tl-Salze der Diphenylviolursäure gehören. — 2. Blaue, den aliphatischen Nitroverbb. spektroskopisch analoge Verbb., hauptsächlich Salze, aber auch z. B. die Violursäuren, selbst in wss. Lsg. — 3. Gelbe, rote bis violette Salze, spektroskopisch zwischen 1. und 2. — 4. Tiefgrüne, meist unbeständige Salze. Außerdem können noch Mischsalze dieser vier Haupttypen existieren. Zur Unters. der elektrischen Leitfähigkeit ist die *Dimethylviolansäure* geeigneter wie die Violursäuren, da sie sich in W. mit der gelben Eigen-

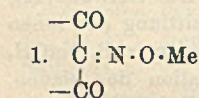
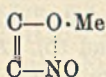
farbe der S. (also ohne Isomerisation) löst. In der Lsg. sind echte Oximionen vorhanden. Grenzleitfähigkeit der S. = 377,5, des Na-Salzes = 87,5. Die Verschiedenheit der Ionen beider ergibt sich aus der strengen Additivität der Leitfähigkeit eines äquimolekularen Gemisches beider (s. Original). Die Dissoziationskonstante für die gelbe Oximform ist = $3,95 \times 10^{-6}$ (dieselbe Größenanordnung wie bei den Isonitrosomethylpyrazolonen), für die teilweise isomerisierten Violorsäuren viel höher (bei *Diphenylviolursäure* = ca. $7,7 \times 10^{-6}$). Aus diesen Ergebnissen und auch aus dem optischen Vergleiche beider wird der Schluß gezogen, daß der freien Säure die Formel I., den blauen Na-Salzen eine sich von der Nitrosoenol-



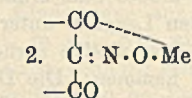
formel II. ableitende Konstitution zugeschrieben werden müsse (die Salzlgg. zeigt außer dem farbgebenden Absorptionsbande der Nitrosoverb. auch noch selektive Absorption, was auf Enolisierung unter Nebenvalenzbetätigung hinweist). Bei Unters. von Salzen der Gruppe 3. ergab sich, daß in den roten acetonischen Li-Salzlsgg. ein inneres Alkalikomplexsalz enthalten ist, welches in der violetten methylalkoh. Lsg. zum größten Teile zerfallen ist. Eine Erklärung der Salze von Gruppe 3. durch Nebenvalenzisomerie im Sinne der nebenstehenden Formeln erscheint demnach ausgeschlossen. In allen polychromen Oximidoketon-salzen hat man also Gemische oder reine Verb. der 4 Haupttypen:



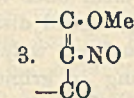
bezw.



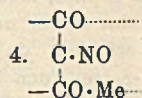
Echtes Oximidoketon-salz, farblos oder schwach farbig



Inneres Komplexsalz
1. Art,
orange bis violett



Nitrosoenolsalz,
blau



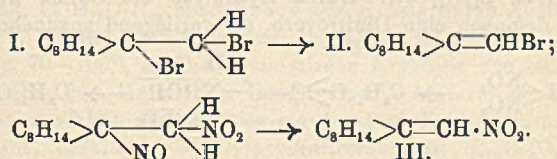
Inneres Komplex-salz 2. Art,
grün

Die meisten bisher bekannten Salze gehören dem Typus 2. an. *Dimethylviolansäure*, Mg-Salz, kupferrote Blättchen, Lsg. in W. violettrot, molekulare Leitfähigkeit in W. bei $25^\circ \frac{\text{Mg}}{2}$ -Dimethylviolanat ($v = 512$) = 63,3. Cu-Salz, braune, bronzeglänzende Blättchen, inneres Komplexsalz, Lsg. in W. rotbraun.

Dimethylviolansäure (modifiziert nach HAAS, Journ. Chem. Soc. London 89. 189; C. 1906. I. 1419), gelbliche Nadeln, aus Ä. + PAe., F. 87° (bei raschem Erhitzen); im Exsiccator gut haltbar, färbt sich an der Luft langsam dunkel; l. in W. u. organischen Medien mit gelber Farbe, nicht in PAe. — K-Salz, grünblaues Kristallpulver aus A. — Na-Salz, reinblaue Blättchen aus W. — Cs-, Rb- und Tetraäthylammoniumsalze, grüne, feste Salze, Lsgg. in organischen Medien grün, in W. blau, unbeständig, beim Eindampfen erhält man rotbraune bis rote, manchmal kristallinische Zersetzungsprodd. Ag·C₈H₁₀O₈N·2H₂O, grüner Nd., zers. sich bei ca. 100° unter Verpuffung; swl. in W. mit blauer, zll. in organischen Medien mit grüner Farbe; die Lsgg. sind sehr zersetzlich. — *Methyläther*, C₉H₁₃O₈N, gelbe, kristallinische Krusten aus Chlf.-PAe., F. 92° ; ll. in organischen Medien, außer in PAe. — *Phenylviolansäure*, C₁₂H₁₁O₈N = C₆H₅·CH < $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array} \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$, aus Phenyl-dihydroresorcin, KNO₃ und verd. HCl; gelbgrünes, kristallinisches Pulver, sehr zersetzlich. In w. Chlf. mit rotbrauner, in wss. Alkalien mit blaugrüner, bald

in Rotbraun übergehender Farbe l. Beim Erwärmen mit W. auf 60° entsteht ein schokoladenbraunes Pulver, das bei 180° noch nicht schm. u. nur etwa die Hälfte des für Phenylviolansäure berechneten N besitzt, bei höherem Erhitzen mit W. entsteht ein braunes Harz. — *Isonitrosoacetylaceton* (ZANETTI), Darst. der sehr unbeständigen Salze mit Äthylat in alkoh.-äth. Lsg. Na-Salz, zerfließlich, Lsg. in A. rot. $K \cdot C_6H_5O_2N$, orange-gelb, im Exsiccator ziemlich gut haltbar, verpufft beim Liegen an der Luft. Noch unbeständiger sind Rb-Salz, rotgelb u. Cs-Salz orange-rot. Unter den Zersetzungsprodd. der Salze ließen sich Aceton und HCN nachweisen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3233—50. 25/10. [Sept.] Leipzig und Zürich. Chem. Lab. der Univ.) CZENSNY.

Peter Lipp, *Über die Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf Camphen. Über Nitrocamphen und Oxydinitrocamphan.* Vf. (LIEBIGS Ann. 382. 265; C. 1911. II. 871) erhielt bei der Oxydation des Isocamphans mit HNO_3 neben anderen Verb., die von JAGELKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1498; C. 99. II. 207) Camphenilnitrid genannte Verb. der Zus. $C_{10}H_{15}NO_2$ (F. 64°). Da bei der Spaltung mit alkoh. Kali keine HNO_3 erhalten wurde, nimmt Vf. die Konstitution einer Nitroverb. an. Die Einw. von Stickstofftrioxyd auf Camphen ist ebenfalls näher untersucht worden. Camphen mit seiner semicyclischen Doppelbindung verhält sich ganz anders wie Terpene mit endocyclischer Doppelbindung. Ein Nitrosit des Camphens herzustellen, gelingt nicht, falls überhaupt existenzfähig, ist es nur bei sehr niederen Temp. beständig, ebenso wie das beim Bromieren von Camphen zu erwartende Dibromid (I). Der tertiär stehende Substituent tritt unter Regenerierung der semicyclischen Doppelbindung als HBr (II), bzw. als untersalpetrige S. (III.) aus:

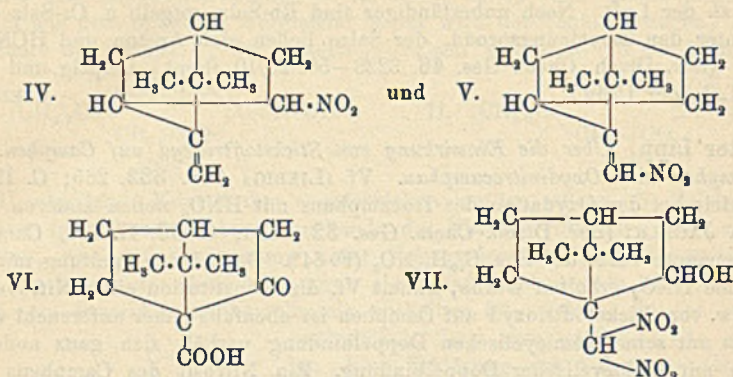


Camphen ähnelt in diesem Verhalten β -Pinen, welches ebenfalls kein Nitrosit, sondern nur ein Nitropinen ergibt. Das nach der WALLACHSchen Nitrosierungsmethode (Terpene und Campher, Leipzig 1909, S. 72) erhaltene Nitrocamphen, besitzt deutlich gelbe Farbe, woraus die Anwesenheit der NO_2 -Gruppe in Nachbarschaft der Doppelbindung zu vermuten ist. Alkoh. NH_3 spaltet die Nitroverb. in Camphenil und Nitromethan. Der N ist also direkt an C gebunden. Zum Unterschied von dem von M. O. FORSTER (Journ. Chem. Soc. London 79. 644; C. 1901. II. 115) beschriebenen Nitrocamphen, dem Vf. die Konstitution eines *6-Nitrocamphens* (IV.) zuschreibt, bezeichnet Vf. die Nitroverb. als *ω -Nitrocamphen* (V.), werden die Nomenklaturvorschläge von GRIGNARD (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 124; C. 1912. I. 911) und BREDT (LIEBIGS Ann. 395. 35; C. 1913. I. 924) auf Camphen übertragen, so ergeben sich die Formulierungen IV. und V.

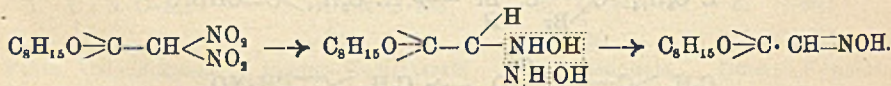
Durch den hydrolytischen Zerfall in die entsprechende Carbonylverb. und Nitroparaffin reiht sich das Nitrocamphen anderen Nitromethylenen (z. B. Nitroisobutylene und Phenylnitropropylen) an. Saure und alkal.Reduktionsmittel führen die Nitroverb. in *Camphenilaldehyd* und NH_3 über (vgl. JAGELKI, l. c.). Auch dies Verhalten ist analog den Nitroolefinen. Es gelingt unter Zuhilfenahme von Aluminiumamalgame, Camphenilaloxim aus der Nitroverb. zu erhalten.

Die Umwandlung von Nitrocamphen in Tricyclensäure (mit konz. H_2SO_4) ist schwieriger experimentell aufzuklären. Als erstes Zwischenglied wurde ein cyclischer neutraler *Schwefelsäureester der Camphenylhydroxamsäure*, $C_{10}H_{15}O_6NS$ (Zersetzungs-p.

127°), isoliert, beim Lösen in warmem W. entsteht die freie *Camphenylhydroxamsäure*, $C_{10}H_{17}O_3N$. Beim Erwärmen mit H_2SO_4 tritt Zerfall in Hydroxylaminsulfat und *Camphenylsäure* ein, letztere S. bildet unter Wasserabspaltung *Tricyclensäure* (die Veröffentlichung des experimentellen Materials folgt später). Die beschriebenen Rkk. des ω -Nitrocamphens lassen diese Verb. unzweifelhaft als Nitroderivat eines KW-stoffes mit semicyclischer Doppelbindung erscheinen.



Als zweites Endprod. der Nitrosierung ist eine *Dinitroverb.*, $C_{10}H_{15}O_2N_2$, festgestellt worden (JAGELKI, l. c., nahm ein öliges Nitrosid an). Das granatrote Alkalisalz wird schon durch CO_2 zerlegt, bei der Reduktion in neutraler Lsg. entsteht ein Oxim der Zus. $C_{10}H_{17}O_2N$. Durch Hydrolyse des Oxims wird ein Aldehyd erhalten, es ist demnach eine Dinitroverb. als vorliegend anzunehmen:



Die Verb. gibt ein beständiges K-Salz u. läßt sich acylieren. Die Oxydation in alkal. Permanganatlg. ergab Ketopinsäure (VI). Die Natur des vorhandenen (OH) ist demnach sekundärer Natur. Unter Ausschaltung der Annahme einer Umlagerung ist die Dinitroverb. als *2-Oxy- ω , ω -dinitrocamphan* VII. anzusprechen. Vers., durch Einw. von rauchender HNO_3 auf das ω -Nitrocamphen die Oxydinitroverb. zu erhalten, führten zur Ketopinsäure. Dieser Vorgang ist so zu deuten, daß sich primär HONO unter B. einer Nitrosäure und Übergang des Camphen- in den Camphantypus an ω -Nitrocamphan anlagert, die Nitrosäure wird zum 2-Oxy- ω , ω -dinitrocamphan und dies zur Ketopinsäure oxydiert. Das Vorkommen von Ketopinsäure unter den Oxydationsprodd. des Camphens (mit HNO_3) (vgl. KOMPPA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 863; C. 1911. I. 1512) ist durch die Ausführungen des Vfs. erklärlich.

Experimenteller Teil. *l*-Nitrocamphen, $C_{10}H_{15}NO_2$, aus *l*-Camphen. Das verwendete *l*-Camphen aus französischem Terpentinöl hatte den F. 44° , Kp. $158,5$ bis 159° $[\alpha]_D^{19} = -80,7^\circ$. F. der Nitroverb. aus Methylalkohol $84-85^\circ$ (korr.), für optisch-inaktive Präparate wurde der F. zu $61-66^\circ$ festgestellt. Im übrigen unterscheidet sich die Verb. in nichts von *d,l*-Nitrocamphen. $[\alpha]_D^{20} = -146,4^\circ$. Mit alkoh. KOH gewonnenes aktives Camphenilol zeigte in seinen Konstanten keine Abweichungen von den in der Literatur bekannten. — Werden 14,8 g Nitrocamphen in 50 ccm A. gelöst und mit 37 g Ätzkali in der gleichen Menge W. 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht, so erhält man *nitroessigsäures Kalium*, $C_8HO_4NK_2$, aus konz. KOH fast farblose Nadeln. — Die nach STEINKOPF (Journ. f. prakt. Ch. 81. 214;

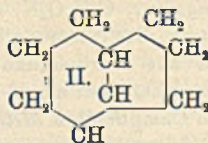
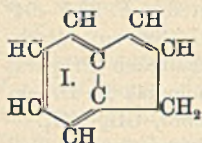
C. 1910. I. 1337) hergestellte freie *Nitroessigsäure*, $C_2H_3O_4N$, zeigt den F. 92,5—94° (langsam erhitzt nach vorhergehendem Sintern, STEINKOPF gibt 87—89° an), Mischprobe und Eigenschaften sind mit einem aus Nitromethan erhaltenen Präparat identisch. — Bei der Erhitzung des Nitrocamphens mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf 110—120° (8 Stdn.) entsteht neben Camphenilon *Methylamin*, $CH_3 \cdot NH_2$. — *Camphenilaldoxim*, $C_{10}H_{17}ON$, wird nach folgender Vorschrift gewonnen. 1 Teil des Nitrokörpers wird in Ä. zu Aluminiumamalgam (aus 2 Teilen Al frisch hergestellt), gegeben und die Rk. durch Zugabe von wenig W. eingeleitet. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. wird abfiltriert u. zur Entfernung des nebenbei entstehenden Camphenilaldehyds mit Bisulfit durchgeschüttelt. Das Oxim ist ein den Kp.₁₄ 139—144° besitzendes, sehr viscoses, kaum gefärbtes Öl. — *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{16}ONCl$. F. 90 bis 92°. Sehr leicht zersetzbares Salz. — Der Kp. des über das Chlorhydrat gereinigten Oxims liegt unter 12 mm bei 134—135°, in wss. Alkali und in nicht zu verd. SS. l. — *Camphenilaldehyd*, durch Spaltung des Oxims herstellbar, resultiert in Form einer weißen, campherähnlichen, mit Wasserdampf flüchtigen Masse. Kp.₁₃ 94—98°. Semicarbazon, $C_{11}H_{19}ON_2$. In Essigester ziemlich wl., kleine Tafeln, F. 193° (korr.). — *Oxydinitrocamphankalium*, $C_{10}H_{16}O_5N_2K$. Entsteht bei der Nitrosierung von Camphen, durch Arbeiten im offenen Gefäß wird eine Erhöhung der Ausbeute erreicht. Granatrote Krystalle, aus h. A. (unter Zusatz von wenig W.) in Form schöner Tafeln. F. 207—209° (unter Zers.). Bei längerem Erhitzen auf 110° im Vakuum tritt Zers. ein. Beim Erhitzen der wss. Lsg. für sich tritt Farbvertiefung ein. Durch Zusatz von starker NaOH tritt Ausfällung des weniger l. Na-Salzes ein. Beim Kochen der alkal. Lsg. tritt unter Abspaltung von salpetriger S. Zers. ein. CO_2 läßt einen farblosen, krystallinischen Körper ausfallen. — *2-Oxy- ω , ω -dinitrocamphan*, $C_{10}H_{16}O_6N_2$, entsteht aus dem K-Salz durch Ausfällen mit HCl. In k. W. unl., in h. W. swl., mit Ausnahme von Lg. in allen organ. Lösungsmitteln ll. Aus h. Lg. (Kp. 70—100°), schöne, prismatische Krystalle von lebhaftem Glanz. F. 158,5° (korr.). Die dem Kaliumsalz entsprechende Aciform scheint in freiem Zustande nicht existenzfähig zu sein, es wurde stets die Nitroform, welche die $FeCl_3$ -Rk. nicht gibt, erhalten. — *Acetoxydinitrocamphan*, $C_{12}H_{18}O_6N_2$. Aus der vorsteh. Verb. und Acetylchlorid durch 3-stdg. Kochen unter Rückfluß. Aus Lg. und dann PAe. dicktafelige bis körnige Krystalle vom F. 74—75° (korr.). In k. Alkali unter Orangefärbung l., wobei schon Verseifung eintritt. — *Ketopinsäure*, $C_{10}H_{14}O_6$. Aus Oxydinitrocamphankalium durch Oxydation mit k., alkal. Permanganatlsg., F. 236—237,5°. Aus h. W., in dem die S. ll. ist, umkrystallisiert. Mit von BREDT hergestellter S. gemischt, F. 237°. Die gleiche S. resultiert beim Übergießen des ω -Nitrocamphens mit der 3-fachen Menge rauchender HNO_3 . — *Bromphenylhydraton der Ketopinsäure*, $C_{16}H_{16}O_2N_2Br$. F. der schwach strohgelben, aus verd. A. erhaltenen, Blättchen 165—166° (korr.). MAY (Dissertation, Aachen 1910) gibt 167° an. — *2-Oxy- ω -camphanaldoxim*, $C_{10}H_{17}O_3N$, entsteht bei der Reduktion von Oxydinitrocamphan mit Aluminiumamalgam in äth. Lsg. Aus Lg. kleine Nadeln, F. 127—128,5°, l. in h. W. In verd. KOH ll. Durch CO_2 wieder ausfällbar, in k. SS. ebenfalls l. Mit 30%_{ig} H_2SO_4 erhitzt, tritt Zers. des Oxims ein. Der Aldehyd ist mit Wasserdampf abblasbar. Zu eingehenderer Unters. des Aldehyds fehlte es an Material. (LIEBIGS Ann. 399. 241—60. 2/9. [11/6.] Aachen. Organchem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

STEINHORST.

Fr. Willy Hinrichsen, *Kautschuksynthese*. Bericht über den Stand. (Umschau 17. 267—70. 29/3.)

BLOCH.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken*

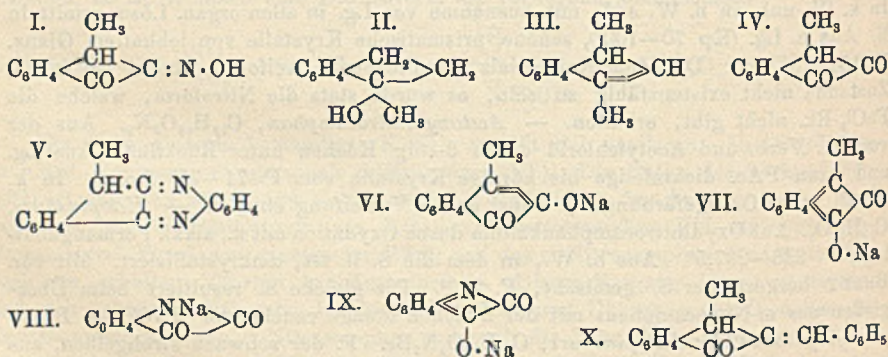


Ausbeute ist gut. Kp_{767} 165–166°; D_{20}^{20} 0,8334; $n_D^{20} = 1,46287$. (Journ. Russ. Phys.-Ges. Ges. 45. 994–95. 20/8. [16/4.] Petersburg. Chem.-Lab. d. Michael-Artillerie-Akademie.)

32. Mitteilung. *Indanoctohydrinden* (II.), C_9H_{16} , entsteht durch Hydrierung von Inden (I.) im IPATJEWSCHEN Apparat durch Wasserstoff, in Ggw. von Nickel-oxyd, während 26 Stunden bei 250 bis 260° u. 110 Atmosphären Druck. Die

FRÖHLICH.

J. v. Braun und G. Kirschbaum, *3-Methyl-1,2-diketohydrinden, ein Analogon des Isatins*. Die Vff. haben versucht, daß Isonitrosohydrindon mittels salpetriger S. zu entoximieren. Dieses Ziel wird besser durch das von PERKIN, ROBERTS u. ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London 101. 232; C. 1912. I. 1317) angegebene Verf. mittels Formaldehyd und HCl erreicht. Die Anwendung des PERKINSCHEN Verf. auf das *Isonitroso-3-methylhydrindon* (I.) führt zu dem *3-Methyl-1,2-indandion* (IV.). Dieses ist ein Analogon des Isatins; es ist tief rotgelb gefärbt, gibt dieselbe Indopheninreaktion und löst sich in Alkalien mit intensiver blauvioletter Farbe. Den so entstehenden Salzen kommt wahrscheinlich die o-chinoide Formel VII., durch die die Farbenänderung von Rot nach Blauviolett besser erklärt wird als durch die Enolformel VI., zu. Für sie spricht auch die Beobachtung, daß das Diketon keine Tendenz zur gewöhnlichen Enolisierung zeigt. Das 3-Methylindandionnatrium gibt mit Benzoylchlorid das *3-Methyl-3-benzoylindandion*, was durch 1,4-Addition ohne weiteres erklärt wird. — HELLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1291; C. 1907. I. 1426) stellte für die blauvioletten *Isatinsalze* die Formel VIII. auf, weil die Salze mit Benzoyl-

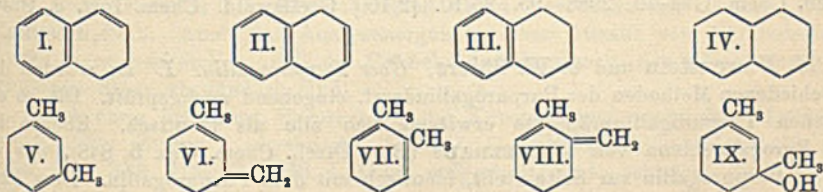


chlorid u. mit CH_3J N-Benzoyl-, bezw. N-Methylisatin liefern. Die Vff. halten dagegen die Formel IX. für wahrscheinlicher, bei der auch eine 1,4-Addition ohne weiteres das Verhalten gegen Benzoylchlorid und CH_3J erklärt. Sie gibt im Gegensatz zu der HELLERSCHEN Formel eine Erklärung für den großen Sprung in der Farbe und steht im Einklang mit der Beobachtung, daß alle Isatinderivate, in denen das zu NH benachbarte Carbonyl substituiert ist, und die an sich gelbrot bis braun gefärbt sind, sich in Alkalien mit blauer Farbe lösen, während die am β -Carbonyl substituierten diese Erscheinung nicht zeigen, sondern von Alkalien mit gelblicher bis brauner Farbe aufgenommen werden (vgl. RUHEMANN, Journ. Chem. Soc. London 95. 984; C. 1909. II. 434).

3-Methyl- α -hydrindon, $C_{10}H_{10}O$. Aus β -Methylhydrozimtsäurechlorid in PAe. mittels $AlCl_3$. Gelbes Ö; Kp_{11} 118–119°. — *Scnicarbazon*, $C_{11}H_{13}ON_3$. Krystalle aus A., F. 230–231°. — *Oxim*, $C_{10}H_{11}ON$. Krystalle aus A., F. 141,5°. — *Benzal-*

verb. $C_{17}H_{14}O$ (X.). Schwach gelbe Krystalle, F. 88–89°. — *Salicylaldehydverb.* $C_{17}H_{14}O_2$. Gelbe Blättchen, F. 172°; färbt sich beim Betupfen mit Alkalien rotgelb, mit konz. H_2SO_4 tiefrot. — *2-Isonitroso-3-methylhydrindon* (I.). Aus dem Keton in A. mittels Amylnitrit und HCl. Fast farblose Krystalle aus Bzl., F. 130°; l. in Alkalien mit gelber Farbe. — *Benzoylverb.* $C_{17}H_{18}O_2N$. Krystalle aus A., F. 125°. *1-Methyl-1-oxyhydrinden* (II.). Aus Hydrindon mittels äth. Methylmagnesiumjodid-lsg. Zähes Öl, Kp_{14} 118°, D_{20} 1,068; spaltet bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck in geringem Maße W. ab. — *1,3-Dimethylinden* (III.). Bei der Dest. des aus 3-Methylhydrindon und Methylmagnesiumjodid-lsg. erhaltenen Rohprod. Öl; Kp_{11} 212–214°, Kp_{11} 86–88°, D_{20} 0,9553, $n_D^{20} = 1,53444$. Absorbiert an der Luft kaum Sauerstoff. — *Pikrat*, $C_{11}H_{12}C_6H_4O_7N_3$. Gelbe Nadeln, F. 94–95°. — *3-Methyl-1,2-indandion* (IV.). Aus dem Isonitrosomethylhydrindon mittels Formalin u. HCl Zähflüssig, nicht destillierbares, rotes Öl; wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ nicht gefärbt, nimmt kein Br. auf. Gibt mit konz. H_2SO_4 und thiophenhaltigem Bzl. eine der Indopheninrk. an Stärke u. Nuance fast gleiche Färbung. Löst sich in Alkalien mit blauer Farbe, die erst nach einigen Stunden verschwindet und in Braun unter B. einer ll., bei 143° (Zers.) schm. S. übergeht. — *Disemicarbazon*, $C_{12}H_4O_2N_6$. Gelblicher Nd., F. 267° (Zers.). — *Verb.* $C_{12}H_{12}N_2$ (V.). Aus dem Diketon und o-Phenylendiamin in Methylalkohol. Krystalle aus Methylalkohol, F. 202°. — *3-Methyl-3-benzoylindandion*, $C_{17}H_{12}O_3 + H_2O$. Aus dem Diketon in alkal. Lsg. mittels Benzoylchlorid. Schwach gelbliche Krystalle aus A. + Lg., F. 195° (Zers.). — *Verb.* $C_{17}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$. Aus dem alkal. Filtrat der Benzoylverb. F. 203°. — *Phenylhydrazon der Verb.* $C_{17}H_{14}O_4, C_{20}H_{18}O_2N_4$. Krystalle aus Chlf. + A., F. 238°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3041–50. 25/10. [1/10.] 3250. 25/10. [20/10.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

K. v. Auwers, *Spektrochemische Notizen: I. Hydrierte Naphthaline. II. Spektrochemisches Verhalten von Acenaphthenderivaten. III. Die Haworthschen Dimethylcyclohexadiene*. I. Die Untersuchung hydrierter Naphthaline ergab folgende Werte. — Δ^1 -Dihydronaphthalin (I.). Kp_{16} 89°, Kp_9 78°, D_{20} 0,996, $n_D^{20} = 1,5824$. $E\Sigma$ für $\alpha + 1,05$, für $\gamma + 1,13$, für $\beta - \alpha + 45\%$, für $\gamma - \alpha + 49\%$. — Δ^2 -Dihydronaphthalin (II.). Harte Krystalle. F. 25°, $Kp_{9.5}$ 84°, D_{20} 1,005, $n_D^{20} = 1,5607$. $E\Sigma$ für $\alpha - 0,05$, für $\gamma - 0,06$, für $\beta - \alpha + 7\%$, für $\gamma - \alpha + 9\%$. — *1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin* (III.). Kp_{17} 90,8–91,2°, $Kp_{7.64}$ 206–207°, D_{20} 0,971, $n_D^{20} = 1,5437$. $E\Sigma$ für $\alpha + 0,23$, für $\gamma + 0,25$, für $\beta - \alpha + 16\%$, für $\gamma - \alpha + 17\%$.



Decahydronaphthalin (IV.). $Kp_{7.64}$ 190,4–191,2°, D_{20} 0,894, $n_D^{20} = 1,4795$. $E\Sigma$ für $\alpha - 0,09$, für $\gamma - 0,09$, für $\beta - \alpha \pm 0$, für $\gamma - \alpha - 2\%$. Das optische Verhalten der isomeren Dihydroderivate stimmt vollkommen zu ihrer von STRAUS festgestellten Konstitution. Die Δ^1 -Verb., in deren Mol. eine aktive Konjugation vorhanden ist, entspricht den Styrolen mit unverzweigter Seitenkette. Auch die Konstanten der Δ^2 -Verb. bieten nichts Befremdendes. Bemerkenswert ist, daß Cyclohexen und „Benzocyclohexen“ dieselbe optische Anomalie aufweisen. Die Ursache dieser Erscheinung läßt sich vorläufig noch nicht mit Sicherheit angeben. Das Tetrahydroderivat verhält sich spektrochemisch wie ein Biderivat des Benzols. Die beim

Dekahydroderivat beobachtete leichte Depression kommt demselben möglicherweise nicht wirklich zu. Das Naphthalin, mit zwei aktiven Konjugationen, ist wesentlich stärker exaltiert, als das Δ^1 -Dihydroderivat mit einer aktiven Konjugation. Daß es sich jedoch hierbei nicht um eine feste Regel handelt, ist kürzlich beim Benzoylchlorid und Phthalylechlorid gezeigt worden.

II. Vf. stellt eine kürzlich von CROMPTON u. SMYTH (S. 1222) gemachte Angabe über die spektrochemischen Konstanten des Acenaphthens und seiner Monohalogenderivate richtig, die Wahres und Mißverständliches enthält. Richtig ist, daß beim Übergang vom System des Naphthalins zu dem des Acenaphthens eine Änderung des optischen Charakters nicht stattfindet. Irreführend ist dagegen die Angabe, daß das Acenaphthen und seine Derivate optisch normal wie das Cyclopentan seien. Die Autoren kommen zu diesem Ausspruch, weil sie die „theoretischen“ Molrefractionen ihrer Körper nicht aus den Atomrefractionen, sondern aus dem experimentell gefundenen Wert von M_α für Naphthalin berechnen, in welchem Wert bereits eine sehr beträchtliche Exaltation steckt, die dann in alle weiteren Werte eingeht. Aus den von CROMPTON und SMYTH gefundenen Molrefractionen berechnen sich folgende „spezifische Exaltationen“: *Acenaphthen*. $E\Sigma$ für α +1,64, für D +1,72, für $\beta-\alpha$ +64%. — *3-Chloracenaphthen*. $E\Sigma$ für α +1,26, für D +1,33, für $\beta-\alpha$ +55%. — *3-Bromacenaphthen*. $E\Sigma$ für α +1,26, für D +1,34, für $\beta-\alpha$ +61%. — *3-Jodacenaphthen*. $E\Sigma$ für α +0,87, für D +0,93, für $\beta-\alpha$ +55%.

III. Das kürzlich von HAWORTH (S. 1218) beschriebene *1,3-Dimethyl- $\Delta^{1,3}$ -cyclohexadien* (V.) aus 1-Methylcyclohexen-1-on-3 und Methyljodid ist vom Vf. schon früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 10; C. 1911. II. 519) untersucht worden. Eine neue Bestimmungsreihe ergab mit der früheren zusammen folgende Mittelwerte. Kp. 134–138°, D_{20}^{20} 0,8371, $n_D^{20} = 1,4851$. $E\Sigma$ für α +0,84, für D +0,89, für $\beta-\alpha$ +35%, für $\gamma-\alpha$ +40%. Die Werte stimmen mit den von HAWORTH gefundenen gut überein, doch hält Vf. die Verb. aus den früher dargelegten Gründen für ein *1-Methyl-3-methencyclohexen-1* von der Konstitution VI. Das von HAWORTH vergeblich gesuchte Zwischenprod., das *1,3-Dimethylcyclohexen-1-ol-3*, $C_8H_{14}O$ (IX.), läßt sich ohne Schwierigkeit aus 1-Methylcyclohexen-1-on-3, Methyljodid u. Magnesium gewinnen. Wasserklare Fl., Kp.₁₆ 75°, $D_{16}^{17,5}$ 0,9327, $n_D^{17,5} = 1,47711$. Das von HAWORTH als *1,2-Dimethyl- $\Delta^{2,6}$ -cyclohexadien* ($\Delta^{1,5}$ -*Dihydro-o-xylol*) (VII.) beschriebene Prod. aus 1-Methylcyclohexen-6-on-2 und Magnesiummethyljodid ist nach Ansicht des Vf. ein *1-Methyl-2-methencyclohexen-6* von der Konstitution VIII. (Ber. Dtsch. Chem. Ges 46. 2988–95. 25/10. [2/10.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.)
POSNER.

M. Nierenstein und C. W. Spiers, *Über Purpurogallin*. I. Es wurden die verschiedenen Methoden der Purpurogallindarst. eingehend nachgeprüft. Die so erhaltenen Purpurogallinpräparate erwiesen sich alle als identisch. Ebenso ist das Pyrogallochinon von WICHELHAUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5. 848), das er seinem Purpurogallin zur Seite stellt, identisch mit dem Purpurogallin. Dem Purpurogallin kommt die von PERKIN u. seinen Mitarbeitern aufgestellte Bruttoformel zu; es enthält vier freie nach der Methode von ZEREWITINOW nachweisbare Hydroxyle und ein gegen Phenylhydrazin reaktives Carbonyl. Die Bruttoformel löst sich demnach auf in $C_{10}H_4 \begin{matrix} \text{(OH)}_4 \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix}$, wobei der Naphthalinkern zugrunde gelegt

ist. Wahrscheinlich befindet sich das eine mit Methylsulfat und Jodmethyl nicht leicht reagierende Hydroxyl in o-Stellung zum Carbonyl, was die Methylierung dieses Hydroxyls erschwert. — *Purpurogallin*, in größeren Mengen nach der durch PERKIN und STEVEN (Journ. Chem. Soc. London 83. 197) modifizierten Methode

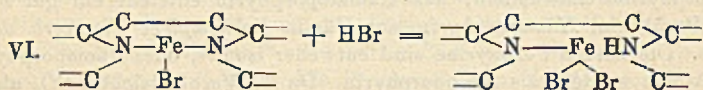
von NIETZKI und STEINMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 1277; C. 87. 852) durch Oxydation von Pyrogallol in wss. Lsg. mit NaNO_2 und Essigsäure dargestellt; tiefrote Nadeln; sublimieren im Paraffinbade, ohne zu schmelzen; schm. im Schwefelsäurebade bei 274—275° unter Zersetzung, wobei dem Schmelzen des Purpurogallins höchstwahrscheinlich Sulfurierung vorausgeht; liefert bei Zinkstaubdestillation *Naphthalin*. — *Tetraacetylpurpurogallin*, $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_5(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_4$, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, orangegelbe Nadeln aus Eg., Toluol, A., essigsäurem Äthyl- und Amylalkohol; schm. bei 179—180° (bei schnellem Erhitzen bei 182 bis 183°); wird durch 50%ig. Essigsäure glatt zu Purpurogallin verseift. — *Monoacetylpurpurogallin*, braunrote Nadeln vom F. 169—170°. — *Tetraacetylpurpurogallinphenylhydraron*, $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_4(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_4\text{:N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, erhalten durch $1\frac{3}{4}$ -stdg. Erwärmen von Tetraacetylpurpurogallin in Eg. mit Phenylhydrazin; ziegelrote Nadeln vom F. 254 bis 258° aus Eg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3151—57. 25/10. [1/10.] Bristol. Biochem. Univ.-Lab.) FÖRSTER.

Richard Willstätter, *Untersuchungen über den Blutfarbstoff*. **Richard Willstätter** und **Max Fischer**, I. Mitteilung: *Über den Abbau des Hämins zu den Porphyrinen*. I. Betrachtungen über die Konstitution des Hämins. Die Stammsubstanz der Chlorophyllkomponenten, das *Ätioporphyrin*, das aus dem durch die Natronkalkmethode aus den Phyllinen erhaltenen Ätiophyllin durch Abspaltung von Magnesium mittels Einw. von S. (vgl. S. 1872) dargestellt wurde, wurde auch beim *Abbau des Hämins* erhalten. *Hämin* und *Hämatoporphyrin* lassen sich durch Zusatz von viel Pyridin beim Erhitzen mit methylalkoh. Kalilauge glatt in einfachere Porphyrine umwandeln; aus Hämatoporphyrin entsteht ein gut krystallisierendes Porphyrin, *Hämoporphyrin*, aus Hämin die *komplexe Eisenverb. des Mesoporphyrins*. Die beiden Porphyrine sind entweder isomer, oder Hämoporphyrin enthält 2 H-Atome weniger als Mesoporphyrin. Da Mg-Verbb. leichter CO_2 abspalten, wurde zur Darst. des Ätioporphyrins in das Hämoporphyrin zunächst Magnesium eingeführt u. nach der Decarboxylierung aus dem gebildeten Ätiophyllin wieder abgespalten. Das Reaktionsprod. ist identisch mit dem Ätioporphyrin aus Chlorophyll nach Zus. u. Eigenschaften wie dem Spektrum u. seiner basischen Natur. Nach der Zus. $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{N}_4$ des Ätioporphyrins entspricht seine Dicarbonsäure (Hämoporphyrin) der Formel $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_4$, ist also isomer mit den zweibasischen Porphyrinen aus Chlorophyll. Da die B. von Hämoporphyrin aus Hämatoporphyrin ohne Verlust von Kohlenstoff stattfindet, so sind *Hämin*, *Hämatoporphyrin* u. *Mesoporphyrin* gleichfalls durch Formeln mit 33 Kohlenstoffatomen auszuordnen, nämlich Hämin: $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeCl}$. Auch das Analysenergebnis einer Anzahl von Häminderivaten macht es wahrscheinlich, daß die Formeln des Hämins u. des Hämatoporphyrins in diesem Sinne abzuändern sind.

Nach einer kritischen Besprechung der Konstitutionsformeln des Hämins, die von KÜSTER (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 463; C. 1913. I. 1031) und PILOTY (LIEBIGS Ann. 388. 313; C. 1912. I. 1776) aufgestellt sind, schlagen die Vf., ausgehend von dem S. 1872 für Ätioporphyrin aufgestellten Schema, für *Ätioporphyrin* Formel I. vor. In die Grundsubstanz sind entsprechend den bekannte Oxydationsprodd. 3 Methyl- u. 3 Äthylgruppen und mit Rücksicht auf die Reduktionsprodd. noch eine Methylgruppe eingefügt; für die 3 letzten Kohlenstoffatome des Ätioporphyrins ergaben sich dann 2 Doppelbindungen oder 2 Kohlenstoffringe oder je eines von beiden. Mehrere Einzelheiten der Formel sind willkürlich, wie die Stellung der Methyle; sie ist unsymmetrisch genug, um den beobachteten Isomerien zu genügen.

Bei der Unters. der *Beziehung zwischen Hämin und seinen Porphyrinen* ergab sich, daß Hämin zunächst 2 Mol. Halogenwasserstoff addiert, und daß dadurch die

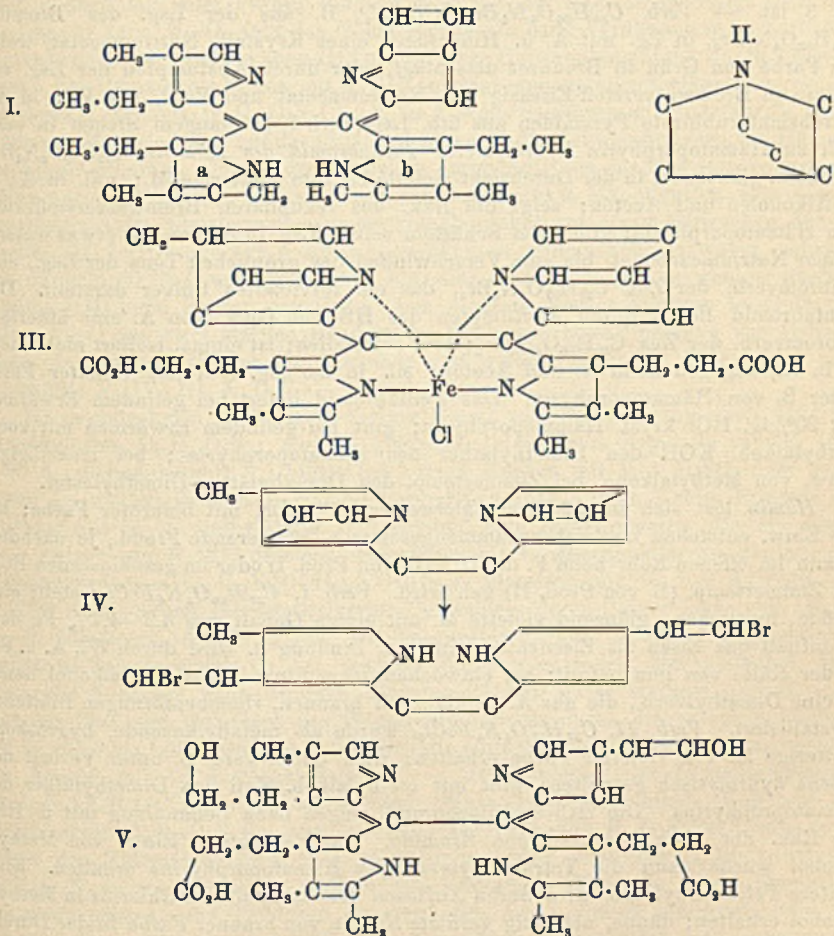
Bindung des Eisens eine Lockerung erfährt. Dann ist es möglich, das Eisen abzuspalten, während das Metall noch mit keinem Mittel aus Hämin selbst abgespalten wurde. Für die Gruppen, die sich durch ihr Additionsbestreben auszeichnen, wird eine Verb. mit Stickstoffatomen nach Schema II. angenommen, für das manche Alkaloide Analogien bieten. Auf der Grundlage der angenommenen Verknüpfung von 4 Pyrrolen durch die Gruppe >C-C< und der Bindung von 2 Vinylen an Stickstoffatome wird eine dem Verb. bei der Oxydation, bei der Reduktion und bei der Porphyrinbildung genügende *Konstitutionsformel des Hämins* entwickelt. Bei der Hämatorporphyrinbildung wird nach Loslösung der Brücken von den 2 Pyrrolstickstoffen eine Umwandlung der mittleren Gruppe von >C-C< in >C-C< angenommen. Für die Umwandlung des Hämatorporphyrins wird die Kondensation eines Vinylrestes mit einem Kohlenstoffatom des Pyrrolrestes herangezogen. Das Hämoporphyrin wird dann durch eine Formel erklärt, in der je ein Wasserstoffatom der Äthylreste, die sich an den Pyrrolkernen *a* u. *b* der Formel I. befinden, durch je eine Carboxylgruppe ersetzt ist. Für das event. um 2 H-Atome reichere Mesoporphyrin ergibt sich vielleicht die entsprechende Formel mit Sättigung der Gruppe CH=CH . Die Formeln veranschaulichen, daß das Molekül des Hämins sich beim Abbau in unsymmetrischer Weise ändert. Die vorstehenden Betrachtungen setzen die einfache Molekulargröße des Hämatins und Hämatorporphyrins voraus, die die Formel mit 33 Kohlenstoffatomen ausdrücken. Auf dem Wege vom Hämin zum Ätioporphyrin gibt es 2 Umwandlungen, die den Bau des Moleküls wesentlich ändern, nämlich den Übergang von Hämin zu Hämatorporphyrin, und von diesem zu Hämoporphyrin.



II. *Zwischenprodukte der Hämatorporphyrinbildung.* Bei Einw. von Halogenwasserstoffsäuren auf Hämin wurden Zwischenprodd. der Enteisung unter versch. Bedingungen isoliert, mit wss. HBr, mit HBr-Eg., mit fl. HBr u. fl. HCl. Die bei Rk. mit HBr erhaltenen 4 Additionsprodd. sind $\text{C}_{88}\text{H}_{94}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeBr}_3$, $\text{C}_{88}\text{H}_{95}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeBr}_4$, $\text{C}_{88}\text{H}_{96}\text{O}_4\text{N}_4\text{Br}_4$, $\text{C}_{88}\text{H}_{99}\text{O}_4\text{N}_4\text{Br}_5$; sie geben bei der Hydrolyse einheitliches, krystall. *Hämatorporphyrin*. Zwei krystallisierende, dem Hämatorporphyrin nahe verwandte Porphyrine, *Häminoporphyrin* und *Hämiodoporphyrin*, entstehen bei Hydrolyse der Chlorwasserstoffadditionsprodd. Für die Untersuchung dieser eisenfreien Häminderivate wurde die Methode zur Best. und Trennung von Chlorophyllderivaten von WILLSTÄTTER und MING (LIEBIGS Ann. 350. 1; C. 1907. I. 267) verwandt, die durch die *quant. Best. der Verteilung zwischen Salzsäure und Äther (Verteilungszahl)* charakterisiert ist; die Konz. der Salzsäure, die erforderlich ist, um die Subst. aus Ä. reichlich auszuziehen, wird als Salzsäurezahl bezeichnet. — Nach allen bisherigen Beobachtungen wird das Eisen nicht vom Hämin, sondern von seinen Additionsprodd. abgespalten. Bei 48 stdg. Erhitzen in einem Chlorwasserstoffstrom auf 100° wurde das Hämin unverändert zurückerhalten. Die Ursache dieser Erscheinung wird in der Annahme gesucht, daß in zwei Pyrrolkernen des Hämins Brücken vom Stickstoff zum Ringkohlenstoffatom führen, die bei der Addition gesprengt werden (vgl. Schema IV.). Für *Hämatorporphyrin* werden 2 *Strukturformeln* aufgestellt, von denen die unsymmetrische, die für die wahrscheinlichere angesehen wird, in Formel V. wiedergegeben ist. Mit diesen Formeln lassen sich die entwickelten Verhältnisse bei der Alkylierung des Hämatorporphyrins u. bei der Methylierung in den alkoh. Hydroxylen erklären. Auch stehen damit die sauren Eigenschaften von Hämatorporphyrin und Hämionoporphyrin in Einklang; diese ab-

sorbieren nämlich 3 Mol. NH_3 , während Hämo- und Mesoporphyrin nur 2 Mol. NH_3 aufnehmen.

Hämin wird von *wss. Bromwasserstoff* (1,78) in ein kryst. Dihydrobromid verwandelt, das bei weiterer Einw. der S. Hämatoporphyrin liefert. *Bromwasserstoff-eisessig* bewirkt rascher und bei niederer Konz. als *wss. HBr* die Enteisung des Hämins; bei Anwendung des Reagens in einer etwas zu niedrigen Konz. (1,40) wird ein durch Addition von 3 Mol. HBr gebildetes Trihydrobromid erhalten, dessen B. durch Schema VI. erklärt wird Aus der Auflösung des Hämins in Eisessig-bromwasserstoff wurde durch Zusatz von Ä . direkt nach Herst. der Lsg. das bromwasserstoffsaurer Salz einer durch Addition zweier Mol. HBr entstandenen eisenfreien Verb. ausgefällt. Durch Behandlung mit *flüssigem Bromwasserstoff* wird Hämin bei gewöhnlicher Temp. unter B. eines Pentabromids glatt enteisent.



Dihydrobromid des Hämins, $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeBr}_3$; schiefe abgeschnittene, schwarzblaue Prismen von lebhaftem Glanz, deren Pulver dunkelblau ist; ll. in Ä ., besonders beim Schütteln mit Ä . und etwas W. oder sehr verd. S.; sl. in A. mit intensiv rotbrauner Farbe (in der Lsg. tritt rasch Esterbildung ein); reichlich l. in Eg.; l. mit bläuerer Farbe in konz. H_2SO_4 ; verliert im Vakuum der Gaedepumpe

bei 105° 2 Mol. HBr; es gleicht dann einem längere Zeit auf 105° erhitztem verdorbenem Hämin. Das Dihydrobromid wird in einem großen Überschuß bei 0° gesättigter HBr in $\frac{1}{4}$ Std. gelöst und enteiset, träger von S. 1,78. — *Trihydrobromid des Hämins*, $C_{33}H_{35}O_4N_4FeBr_4$, braunrotes Krystallpulver, l. in konz. H_2SO_4 mit prächtig blauroter, ll. in A. mit intensiv braunroter Farbe, unl. in Ä.; erleidet im Hochvakuum bei 105° einen Gewichtsverlust von 10,6% (ber. für 1 Mol. HBr 8,5%), entspricht dann annähernd der Zus. $C_{33}H_{34}O_4N_4FeBr_3$; durch Eisessig-Bromwasserstoff (träge sogar von der S. 1,40) wird das Trihydrobromid in Hämatoporphyrin übergeführt. — *Dibromhydrat des Hämatoporphyrinbromwasserstoffesters*, $C_{33}H_{36}O_4N_4Br_2 \cdot 2HBr$; ll. in Aceton; ll. in A. mit blauroter, in Eg. und Chlf. mit grünlich-roter Farbe; wird sehr leicht hydrolysiert; erleidet im Hochvakuum bei 105° 2HBr unter B. einer Subst. von der Zus. der freien Dibromsäure, deren Salzsäurezahl höher als 3 ist. — *Verb. $C_{33}H_{36}O_4N_4Br \cdot OCOCH_3$* , B. aus der Lsg. des Bromids, $C_{33}H_{38}O_4N_4Br_4$, in Eg. mit Ä. u. Hinzufügen eines Krystalls Natriumacetat, wobei die Farbe von Grün in Braunrot umschlägt, oder durch Abstumpfen der Lsg. von Hämin in Bromwasserstoff-Eisessig mit Natriumacetat und Verd. mit W.; in der Durchsicht rubinrote Pyramiden aus äth. Lsg.; wird bei langem Stehen in verd. HCl zu Hämatoporphyrin hydrolysiert. *Pentabromid des Hämins*, $C_{33}H_{35}O_4N_4Br_5$, spröde u. glänzende, in der Durchsicht violette bis rote blätterige M.; unl. in Ä., ll. in Alkoholen und Aceton; zeigt die Rkk. des sekundären Bromwasserstoffesters von Hämatoporphyrin; gibt beim Schütteln seiner Lsg. in Aceton mit etwas wasserfreiem Natriumcarbonat, bis zum Verschwinden des grünlichen Tons der Lsg., eine Tribromverb. der Zus. $C_{33}H_{37}O_4N_4Br_3$, das ein rotviolettes Pulver darstellt. Das Pentabromid liefert durch Abstumpfen des HBr bei Ggw. von Ä. eine ätherlös. Dibromverb. der Zus. $C_{33}H_{36}O_4N_4Br_2$; sehr zersetzlich; ist einmal isoliert nicht mehr ll. in Ä., dagegen ll. in A. und Aceton; sll. in 2,5%ig. HCl mit violetter Farbe unter B. von Hämatoporphyrin. Das Pentabromid liefert bei gelindem Erwärmen mit 20%ig. HCl kryst. Hämatoporphyrin; gibt bei gelindem Erwärmen mit konz. methylalkoh. KOH den Dimethyläther des Hämatoporphyrins; bei mehrtägiger Einw. von Methylalkohol bei Zimmertemp. den Dimethyläther-Dimethylester.

Hämin löst sich in flüssigem Chlorwasserstoff sofort mit blauroter Farbe; bei der Einw. entstehen ungleich zusammengesetzte u. reagierende Prodd., je nachdem Hämin im offenen Rohr beim F. des HCl (B. von Prod. I) oder im geschlossenen Rohr bei Zimmertemp. (B. von Prod. II) gel. wird. *Verb. I*, $C_{33}H_{38}O_4N_4FeCl_5$; stellt eine spröde, hygroskop., glänzend violette M. mit einem Gehalt von 4,2—4,7% Fe dar; es enthält das Eisen als Eisenchlorid in loser Bindung u. wird durch W., A. u. SS. in der Kälte von ihm befreit; bei einwöchentlicher Einw. von Methylalkohol liefert es eine Dimethylverb., die aus Ä. in glänzend braunen, rhombenförmigen Blättchen krystallisiert. *Verb. II*, $C_{33}H_{37}O_4N_4FeCl_6$, wurde als metallglänzende, hygroskop., blätterige M. von violetter Farbe erhalten; wird durch verd. S. unter Verlust des Eisens hydrolytisch gespalten; gibt mit methylalkoh. Kali den Dimethyläther des Hämatoporphyrins. Die HCl-Additionsprodd. zeigen nach Behandlung mit fl. HBr die Rkk. der oben beschriebenen Bromide. Nach 4-tägiger Einw. von Methylalkohol wurde dann die Tetramethylverb. des Hämatoporphyrins erhalten. Eine weitere Tetramethylverb. wird durch Auflösen des eisenhaltigen Chlorids in Methylalkohol erhalten; dünne, netzartig verfilzte Nadeln von brauner Farbe in der Durchsicht; Salzsäurezahl: 3; F. 165°.

III. Die Porphyrine mit mehr als 4 Sauerstoffatomen. (Gruppe des Hämatoporphyrins.) Durch Zentrifugieren von unverdünntem defibriniertem Blut u. Behandlung der gewonnenen Hämoglobinsg. mit der gleichen Menge Eisessig wurden aus 1 l Rinderblut 4,6—5,2 g *Hämin* erhalten. 36 g Hämin lösten sich nach 7-stgd. Stehen klar in 900 g Eisessig-Bromwasserstoff (1,41); die in 5 l

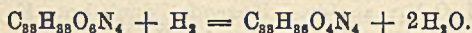
W. eingetragene filtrierte Lsg. ergab nach 2-stdg. Stehen bei Fällung mit konz. Natriumacetatlsg. 34 g braunviolette, *amorphes Hämatoporphyrin*; nach dem Umfüllen aus verd. NaOH mit Essigsäure, Lösen in wenig A., Eintragen der alkoh. Lsg. in viel Ä., Fortwaschen des A. und Einengen der äth. Lsg. wurde *krystallisiertes Hämatoporphyrin*, gerundete, in der Durchsicht rotbraune Blättchen, erhalten; verliert im Hochvakuum bei 105° H₂O; ist nach dem Erhitzen gänzlich verderben, schwach basisch, unl. u. unkrystallisierbar; nimmt 3 Mol. NH₃ auf, die im Exsiccator langsam wieder abgegeben werden; in krystallisiertem Zustand haltbar; krystallisiert wl. in Ä., Methyl- und 96%ig. Äthylalkohol, etwas mehr l. in absol. A.; unl. in Chlf.; amorph sl. in absol. A.; l. in Aceton, ll. in Eg. mit prächtig violetter Farbe (in der Eg.-Lsg. erfolgt bei kurzem Erwärmen Acetylierung, wobei die Salzsäurezahl von 0,1 auf 1 steigt), l. in verd. H₂SO₄ mit violetter, in konz. H₂SO₄ mit stark grünstichig roter Farbe; langsam l. in 0,5%ig. HCl, ll. in 3%ig. HCl; aus der Lsg. in konz. H₂SO₄ fällt das Hämatoporphyrin beim Verdünnen in verderbenem Zustande aus, in der Lsg. in konz. HCl erfolgt diese Umwandlung nicht; durch 2-tägiges Stehen des Hämatoporphyrins mit fl. HCl entsteht eine metallisch glänzende, violette chlorierte S. der Zus. C₃₃H₃₀O₄N₄Cl₂; ll. in Aceton, Salzsäurezahl ungefähr 3; durch Einw. von Methylalkohol auf das Chlorhydrat wurde die Tetramethylverb. des Hämatoporphyrins erhalten. Chlorhydrat, erhalten durch Auflösen des Hämatoporphyrins in mäßig warmer 3% HCl, rote Nadeln; in der Durchsicht u. Mk. olivgrün. Das *Absorptionsspektrum des Hämatoporphyrins* besteht, abgesehen von einem schwachen, dünnen Streifen (II) im Orange aus 4 Absorptionsbändern, einem sehr schmalen, scharfen und dunkeln (I) im Orange gegen Rot hin, einem schmalen, etwas weniger dunkeln Streifen (III) beim Beginn von Grün, dem ein sehr breiter Schatten im Gelb vorgelagert ist, und zwei starken Bändern im Grün und beim Übergang von Grün in Blau; das letztere (V) ist das dunkelste und weitaus breiteste; Reihenfolge nach Intensität: V, IV, III, I, II.

Hämatoporphyrin gibt bei 3-tägiger Einw. von 8%ig. methylalkoh. HCl den Dimethylester, C₃₅H₄₂O₈N₄; spröde, glänzende, dunkelrote Krystalle vom F. 149°; ll. in Ä.; Salzsäurezahl: 1/2; bildet bei kurzem Kochen mit 1/1-n. H₂SO₄ oder durch Lösen in methylalkoh. Kali Hämatoporphyrin zurück. Beim 1-stdg. Erhitzen des letzteren mit 6%ig. methylalkoh. HCl entsteht eine Dimethylverb., die ein ziegelrotes Pulver vom F. 121° darstellt; Salzsäurezahl: 1. *Dimethylätherdimethylester des Hämatoporphyrins* (C₃₁H₃₄N₄(OCH₃)₂(COOCH₃)₂), identisch mit der von KÜSTER (vgl. S. 1224) dargestellten Tetramethylverb.; Pyramiden, deren Pulver leuchtend rot ist; sl. in Alkoholen, Ä., Chlf., Bzl. mit braunroter Farbe; in saurer Lsg. prächtig violettrot; Salzsäurezahl: 3; bei raschem Erhitzen entweicht Methylalkohol, dann schm. die Substanz nach einigem Sintern bei 163° unter starkem Aufschäumen. Aus der Best. des Mol.-Gew. des Tetramethylderivats durch die kryoskop. Methode mit Veratrol als Lösungsmittel ergab sich die einfache Molekulargröße, entsprechend der Formel mit 33 Kohlenstoffatomen. — *Dimethyläther des Hämatoporphyrins*, C₃₁H₃₄N₄(OCH₃)₂(COOH)₂, erhalten durch Einw. von methylalkoh. Kali auf das Hydrobromid C₃₃H₄₇O₄N₄Br₅ resp. auf das Hydrochlorid C₃₃H₃₇O₄N₄FeCl₅ oder durch Lösen der Tetramethylverb. des Hämatoporphyrins oder der Tetramethylverb. C₃₃H₃₀O₈N₄ in wasserhaltiger methylalkoh. Kalilauge; glänzende, in der Durchsicht braunrote prismatische Täfelchen aus verd. äth. Lsg.; sintert ein wenig beim Erhitzen; schm. nicht bis über 270°; Salzsäurezahl 1; geht aus äth. Lsg. spurenweise in 0,25%ig., fast vollständig sofort in 2%ig. S.; l. in HCl mit violetter Farbe und roter Fluoreszenz; grünlich rot l. in konz. H₂SO₄; ll. in k. Eg. mit wenig bläulich roter Farbe; sl. in Aceton und ll. in A. mit braunroter Farbe und Fluoreszenz; bildet mit Bromwasserstoff-Eisessig Hämatoporphyrin zurück. — *Monoacetylverb. des Hämatoporphyrins*, C₃₁H₃₄N₄OH·OCOCH₃·(COOH)₂, erhalten durch Lösen

des aus HBr-Eg. ausgefällten Tetrabromids in h. Eg., Zugabe von Natriumacetat bis zum Verschwinden der grünen Nuance und Verdünnen mit W.; blauviolett Pulver; ll. in A. und Aceton mit braunroter, in Eg. mit schön violetter Farbe; l. in Ä.; Salzsäurezahl: $1\frac{1}{2}$; verliert im Toluolbad rasch 12—14% an Gewicht; liefert mit fl. HCl im geschlossenen Rohr das Dichlorid des Hämatoporphyrins; wird von HBr-Eg. bei 2-stdg. Einw. von $4\frac{0}{10}$ ig. HCl in der Kälte u. von NaOH verseift.

Häminoporphyrin, $(C_{88}H_{87}N_4O_{6.5})_2$, erhalten bei Einw. von fl. Chlorwasserstoff auf *Hämin* unter Hydrolyse des Zwischenprod. $C_{81}H_{87}O_4N_4Cl_6$ durch S.; metallglänzende, rechteckige Blättchen; Salzsäurezahl $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{5}$; unterscheidet sich im folgenden von Hämatoporphyrin: spaltet bei 105° im Hochvakuum kein W. ab und bleibt nach Zus., Löslichkeit u. Salzsäurezahl unverändert; gibt ein Trichlorhydrat, wl. in $3\frac{0}{10}$ ig. HCl; hellrote Nadeln. Häminoporphyrin wird, ebenso wie der Methyl-ester (erhalten durch 1-tägiges Stehen mit $8\frac{0}{10}$ ig. methylalkoh. HCl; in Ä. ll. ziegelrotes Pulver von der Salzsäurezahl $\frac{1}{2}$) durch Hydrolyse mit energischen Mitteln in Hämatoporphyrin übergeführt; im Verhalten gegen NH_3 gleicht es dem Hämatoporphyrin. — *Hämiodoporphyrin*, $C_{88}H_{88}O_6N_4$, erhalten aus dem Hydrochlorid des Hämins beim Behandeln der w. acetonischen Lsg. mit Eisessig-Natriumacetat, gerade abgeschnittene Prismen von braunvioletter Glanz; Salzsäurezahl: 1; spaltet bei 105° im Hochvakuum 1—2 Mol. W. ab; beständig gegen Alkali und S.; l. in HCl mit blauvioletter, in Ammoniak mit leuchtend roter Farbe.

IV. Die Porphyrine mit 4 Sauerstoffatomen (Gruppen des Mesoporphyrins.) (Gemeinsam mit L. Forsón.) Durch 4—5-stünd. Erhitzen des *Hämatoporphyrins* mit methylalkoh. Kalilauge auf 200° unter Zusatz von Pyridin wurde ein einheitliches, gut krystallisierendes Porphyrin mit 4 Sauerstoffatomen, das *Hämoporphyrin*, erhalten, das dem Mesoporphyrin sehr nahe steht; in bezug auf die basischen Eigenschaften steht es zwischen Hämato- und Mesoporphyrin. Seine B. wird gemäß der Analyse, die die Formel $C_{88}H_{88}O_4N_4$ für Hämoporphyrin ergibt, als Reduktion entsprechend der nachstehenden Formel aufgefaßt:



Jedoch ist Hämoporphyrin keineswegs einfach eine Dihydroverb. des enteisenen Hämins, denn Hämin addiert leicht, Hämoporphyrin addiert ebensowenig wie Mesoporphyrin. Hämoporphyrin ist mit den aus Chlorophyll erhaltenen zweicarbonyligen Porphyrinen: Glauko-, Rhodo-, Cyano-, Erythro-, Rubiporphyrin isomer; es liefert beim Erhitzen mit Natronkalk das nämliche *Ätioporphyrin*, $C_{81}H_{88}N_4$, das aus jenen erhalten wird (vgl. S. 1872). Durch 4stdg. Einw. von methylalkoh. Kalilauge bei Ggw. von Pyridin auf *Hämin* bei 200° selbst wurde in Form des Kaliumsalzes, des Chlorids und des Esters eine Eisenverb. isoliert, die beim Eliminieren des Metalls *Mesoporphyrin* gibt; sie ist demnach identisch mit dem *Tetrahydrohämin*, das ZALESKI (Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 11; C. 1904. II. 1572) durch Einführung des Metalls in Mesoporphyrin erhalten hat. Für das Chlorid wird der Name *Mesohämin*, für das Derivat mit der Gruppe FeOH *Mesohämatin* vorgeschlagen. Für Mesoporphyrin ist eine Formel mit C_{88} anzunehmen; eine sichere Entscheidung zwischen der Dihydroformel $C_{88}H_{88}O_4N_4$ und der Tetrahydroformel $C_{88}H_{88}O_4N_4$ für Mesoporphyrin konnte nicht getroffen werden; die neue Bildungsweise spricht dafür, daß Mesoporphyrin u. Hämoporphyrin isomer sind.

Hämoporphyrin, $C_{88}H_{88}O_4N_4$; rotbraune Nadeln aus wasserhaltigem Ä., braune Aggregate von dicken Platten und rhombenförmige Täfelchen aus trockenem Ä.; nicht hygroskopisch; nimmt, ebenso wie Mesoporphyrin, 2 Mole NH_3 auf und verliert im Vakuumexsiccator 1 Mol. Salzsäurezahl für Hämoporphyrin $\frac{3}{4}$, für Mesoporphyrin $1\frac{1}{2}$; die äth. Lsg. des Hämoporphyrins gibt an $0,1\frac{0}{10}$ ig. HCl nichts, an $0,5\frac{0}{10}$ ig. wenig ab; $1\frac{0}{10}$ ig. HCl nimmt mehr als $\frac{1}{2}$ auf. Verteilungszahlen für

Hämo- und Mesoporphyrin, für 0,5%ig. HCl bestimmt, sind 23,5 u. 12. Hämoporphyrin ist wl. in k. A., ll. in h. absol. A. mit wenig blautichiger, bräunlichroter Farbe; l. in k., ll. in w. Eg. mit stark blautichig roter Farbe; fast unl. in Ä., Bzl. und Chlf.; bleibt bei vielstdg. Erhitzen mit methylalkoh. Kalilauge u. Pyridin auf 220—280° unverändert; läßt sich mit Bromwasserstoff-Eisessig nicht in Hämatoporphyrin überführen. Dimethylester, erhalten durch Methylalkohol bei Ggw. von etwas HCl; schief abgeschnittene Prismen aus Ä.; leichter l. in Ä. als die S.; sl. in Chlf. und sd. Eg.; Salzsäurezahl 1½—2.

Ferriverbindung des Mesoporphyrins: Kaliumsalz, $C_{33}H_{32}N_4O_6FeK_3$, gerade abgeschnittene, in der Durchsicht rote Prismen, ll. in Methylalkohol u. W.; unl. in A., Aceton, Pyridin und methylalkoh. Kali. — *Mesohämin*, $C_{33}H_{34}O_5N_4FeCl$, glänzende Prismen oder sehr dünne, in der Durchsicht gelbbraune Blättchen aus sd. kochsalzhaltigem Eg.; swl. in den meisten Lösungsmitteln, mäßig l. in Aceton. — *Mesohämindimethylester*, $C_{31}H_{32}N_4FeCl(COOCH_3)_2$, erhalten mit Methylalkohol und konz. HCl, unl. in Ä., wl. in k., ll. in w. Methyl- und Äthylalkohol; sl. in Aceton und Chlf. Bei vorsichtiger Zugabe von verd. NaOH zu der mit HCl versetzten methylalkoh. Hämatinlg. geht der gebildete Mesohäminester mit gelblichroter Farbe in den Ä.; beim Durchschütteln der äth. Lsg. mit verd. HCl schlägt ihre Farbe in Braun um unter B. des Mesohäminesters, beim Versetzen mit NaOH wieder in Gelbrot. *Hämatindimethylester*, $C_{33}H_{32}O_5N_4Fe$, auch erhalten aus dem Häminester durch Verreiben mit A. und Zusatz methylalkoholischer Kalilauge und Ä.; dunkle Prismen von metallischem Glanz; ll. in Alkoholen, Ä., Aceton und Chlf.; beim Schütteln der äth. Lsg. mit verd. HCl schlägt ihre Farbe in Braun um und läßt bald den Häminester ausfallen. — *Mesoporphyrin*, dünne Nadeln und Prismen, deren Pulver hellrotbraun ist; einheitlich spindelförmige Krystalle aus A.; swl. in k., l. in h. A.

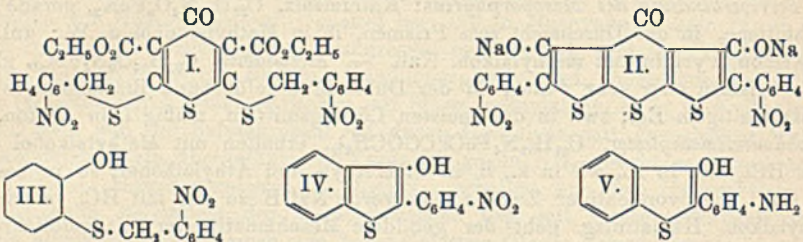
V. Ätioporphyrin. Das *Phyllin des Hämoporphyrins* wurde unmittelbar aus *Hämatoporphyrin* beim Erhitzen auf 190° mit methylalkoh. Kalilauge u. Magnesiumoxyd unter Zusatz von Pyridin dargestellt. Aus dem hellroten Kaliumsalz wurde das freie Phyllin beim Ansäuern mit primärem Phosphat gewonnen; l. in Ä. mit fuchsinroter Farbe und starker Fluorescenz; gibt mit S. Hämoporphyrin; gibt in kleinen Portionen mit Natronkalk erhitzt *Ätiophyllin*, das in äth. Lsg. auffallend beständig gegen 10%ig. HCl ist, in PAe.-Lsg. schon mit 0,1%ig. HCl *Ätioporphyrin* liefert. Das derartig erhaltene Ätioporphyrin, das in allen Eigenschaften und in der Verteilungszahl mit dem durch Abbau des Chlorophylls gewonnenen Ätioporphyrin übereinstimmt, bildet rotbraune, schiefbegrenzte Prismen aus PAe.; wl. in A. u. PAe.; ll. in Eg. mit blauroter Farbe, in Ä. mit bronzeroter; schm. bei 265° unter Zers.; liefert beim Erwärmen mit Eisenchlorid und etwas Natriumacetat in Eg. eine Ferriverb., die in äth. Lsg. braunrot ist; indifferent gegen 20%ig. HCl, unverändert l. in stärkerer HCl; bei Zusatz von Alkali zur äth. Lsg. wandelt sich das Chlorid in die Base um nach der Gleichung:



Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 423—98. 30/9. [19/8.] Berlin-Dahlem. Kaiser Wilhelm-FÖRSTER.

H. Apitzsch, *Über α -p-Nitrophenyl- β -oxythionaphthen*. Der p-Nitrobenzyläther des α, α_1 -Disulphydrylthio- γ -pyron- β, β_1 -dicarbonsäureesters (I.) löst sich im Gegensatz zu dem nicht nitrierten Benzyläther in alkoh. Alkali mit blauvioletter Farbe. Dabei entsteht unter zweimaligem Ringschluß das *Natriumsalz des α, α_1 -Di-p-nitrophenyl- β, β_1 -dioxythio- γ -pyrondithiophens* (II.). Diese Rk. (vergl. auch APITZSCH, KELBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1260; C. 1910. I. 2100) wurde auf die p-Nitro-

benzyläther der Thiosalicylsäure (vgl. III.) und der Salicylsäure, bezw. deren Ester übertragen, um so zu dem bisher unbekanntem α -Nitrophenyl- β -oxythionaphthen (IV.), bezw. dem entsprechenden Oxyumaronderivat zu gelangen. Ein Vers. zeigte, daß beim Kochen der nicht nitrierten Benzylthiosalicylsäure mit Alkalialkoholat, unter gewöhnlichem Druck wenigstens, keine Kondensation eintrat. Aus den p-nitrierten Ätherestern aber werden die erwarteten Verb. leicht in vorzüglicher Ausbeute erhalten. Das ist zugleich ein neuer Beweis dafür, daß die oben angeführte Verb. mit Recht als Thio- γ -pyronderivat aufgefaßt wird.



Der Vf. berichtet in dieser Abhandlung nur über Verss. mit *Thiosalicylsäure*, bezw. ihrem *Methylester*. Der *p*-Nitrobenzyläther des *Methylesters* geht leicht Kondensation ein, welche zum erwarteten α -*p*-Nitrophenyl- β -oxythionaphthen (IV.) führt. Diese Verb. existiert in einer gelben, einer chromsäureartig roten u. einer orangefarbenen Form. Alle drei Formen gehen leicht ineinander über. Mit Sicherheit erhält man die rote Form beim Umkrystallisieren des gelben Rohprod. aus h., konz., wasserhaltigen Lsgg., am besten aus verd. A. Die gelbe Form erhält man am leichtesten durch Umkrystallisieren aus Eg. Alle Formen lösen sich in der Kälte in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe, welche erst beim Erhitzen allmählich, besonders auf Zusatz von W., nach Orange zu dunkler wird. In wss. Alkali, auch in Alkalicarbonat, lösen sie sich mit kirschroter Farbe, welche bei starker Verdünnung bei auffallendem Licht einen Stich ins Violette zeigt. Die kirschrote Farbe geht auf Zusatz von A. in Violett, auf Zusatz von Pyridin in reines Blau über. Umgekehrt ist die Lsg. in alkoh. Alkali rein violett, wird durch W. kirschrot und durch Pyridin rein blau. Pyridin allein l. mit gelber Farbe, welche auf Zusatz von A. bräunlich, von W. dunkelrot wird. Auf Zusatz von Alkali dagegen schlägt die gelbe Farbe der Pyridinlsg. in reines Blau um. Die blaue Farbe der Alkalilsgg. wird auch durch Aceton oder Äthylmethylketon hervorgerufen. — Die Nitroverb. bildet ein Na-Salz, aus welchem sich zwei verschiedene Benzyl-, bisher aber nur eine Äthylverb. herstellen lassen. Brom entfärbt die gelbe alkoh. Lsg. der Nitroverb. momentan. Aus der hellgelben Farbe der k. Lsgg. der Nitroverb. in indifferenten Fl. und der Vertiefung der Farbe unter dem Einfluß enolisierend wirkender Agenzien schließt der Vf., daß in der gelben Form die Keto-, in der chromsäureroten die Enolform vorliegt; die orangefarbene Form dürfte als eine Mischform anzusehen sein. — Auch die Frage der Konstitution der Salze und der Ester, bezw. Äther wird vom Vf. diskutiert. Aus dem *m*- und *o*-Nitrobenzyläther des Thiosalicylsäuremethylesters wurden mit alkoh. KOH Färbungen erhalten, aber ebensowenig ein Kondensationsprod. wie aus der nicht nitrierten Benzylthiosalicylsäure.

p-Nitrobenzylthiosalicylsäure, $C_{14}H_{11}O_4NS$ (III.); aus techn., mit Zinkstaub und NaOH vorbehandelter Thiosalicylsäure, gel. in A. und Na_2CO_3 , mit *p*-Nitrobenzylchlorid auf dem Wasserbad; man säuert nach dem Verdünnen das Filtrat an; fast farblose, in dickeren Schichten blaßgelbe, schief abgeschnittene, glänzende Prismen (aus Eg.); sintern bei etwa 200° , schm. aber erst bei $215,5^\circ$ (korr.) zu einer gelben

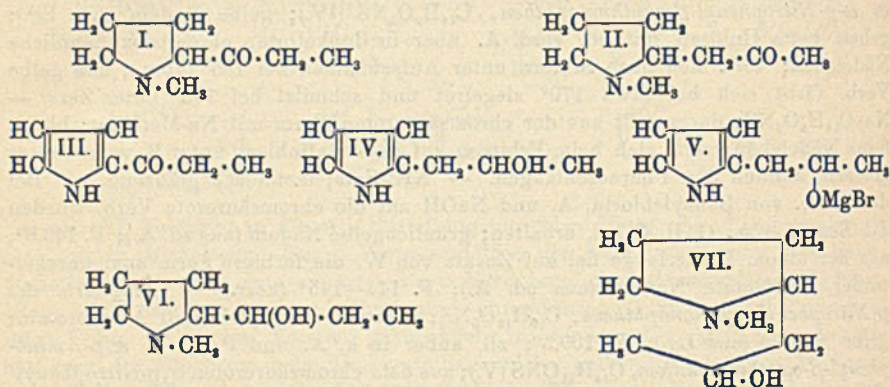
Fl.; l. in h. Xylol, Essigester, Aceton und Ä., swl. in W., Bzl. u. Toluol. In dem beim Verdünnen unl. bleibenden Teil von der p-Nitrobenzylthiosalicylsäuredarst. findet sich *p*-Nitrobenzylthiosalicylsäure-*p*-nitrobenzylester, $C_{21}H_{16}O_6N_2S = NO_2C_6H_4CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2C_6H_4NO_2$; blaßgelbe, spröde, wl. Krystalle von Wetzsteinform (aus Aceton); F. 194°. — *Methylester der p-Nitrobenzylthiosalicylsäure*, $C_{16}H_{13}O_4NS$; durch Veresterung mit methylalkoh. HCl dargestellt; entsteht auch aus Thiosalicylsäuremethylester, *p*-Nitrobenzylchlorid, Methylalkohol und NaOH; schwach gelbliche prismatische Spieße (aus h. Lg.); F. 111—112°; zll. außer in h. Ä.; die farblose Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erhitzen rotbraun; wird durch h. alkoh. Alkali tief violett gefärbt; geht beim Erhitzen mit Methylalkohol und Na-Methylat über in α -*p*-Nitrophenyl- β -oxythionaphthen, $C_{14}H_9O_3NS$ (IV.); gelbe Nadeln (aus Eg.); gehen beim Unlösen mit sd. verd. A. über in dunkelrote, chromtrioxydähnliche Nadelchen; zers. sich nach Sintern unter Aufschäumen bei 195° (korr.); die gelbe Verb. färbt sich bei etwa 170° ziegelrot und schmilzt bei 192° unter Zers. — $Na \cdot C_{14}H_9O_3NS$; dargestellt aus der chromsäureroten Form mit Na-Methylat; blaue, feine Nadelchen; zers. sich beim Erhitzen auf dem Platinblech unter B. voluminöser Massen, ähnlich den Pharaoschlangen. — NH_4 -Salz; metallisch glänzend. — Bei der Einw. von Benzylchlorid, A. und NaOH auf die chromsäurerote Verb. wurden die *Benzylverb.*, $C_{21}H_{15}O_3NS$, erhalten; grünlichgelbe Nadeln (aus sd. A.); F. 143,5°; aus der alkoh. Mutterlauge fiel auf Zusatz von W. die farblose Form aus; unregelmäßig gekrümmte Nadeln (aus sd. A.); F. 144—145° (korr.). — *Äthylverb. des p-Nitrophenyloxythionaphthens*, $C_{16}H_{13}O_3NS$; entsteht mit NaOH und Äthylbromid; gelbe Nadeln (aus Lg.); F. 109,5°; zll. außer in k. A. und PAe. — α ,*p*-Aminophenyl- β -oxythionaphthen, $C_{14}H_{11}ONS$ (V.); aus dem chromsäureroten α ,*p*-Nitrophenyl- β -oxythionaphthen mit NaOH und Natriumhydrosulfidlg.; weiße, gegen Licht u. Luft empfindliche, wollige Nadeln (aus Ä. + Bzl.); F. 130° (korr.); ll. in Essigester; l. in A. mit blauer Fluorescenz. — Pikrat, $C_{20}H_{14}O_8N_4S$; braune, prismatische Nadelchen; zers. sich von 165° an; wl. in W. u. A. — Oxalat; fast farblos; liefert mit HNO_3 ein Diazoniumsalz, welches mit Azokomponenten, z. B. R-Salz, kuppelt.

Benzythiosalicylsäure, $C_{14}H_{13}O_2S = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2C_6H_5$; aus Thiosalicylsäure, K_2CO_3 , Benzylchlorid, W. und A.; Nadeln; F. 189°; wird beim Kochen mit wss.-alkoh. Alkali nicht verändert. — *o-Nitrobenzylthiosalicylsäuremethylester*, $C_{15}H_{13}O_4NS = CH_2O_2C \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2C_6H_4NO_2$; aus Thiosalicylsäuremethylester, $\frac{2}{1}$ -n. KOH u. *o*-Nitrobenzylchlorid in Methylalkohol; schwach gelbliche Nadeln; F. 122,5° (korr.). — *m-Nitrobenzylthiosalicylsäuremethylester*; schwach gelbliche, rhomboedrische Tafeln (aus Essigester-Methylalkohol); F. 88—89° (korr.); gibt mit h. alkoh. Alkali nur schwache Rosafärbung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3091—3103. 25/10. [10/10.] Pharmaz. Inst. u. Lab. f. angewandte Chemie Univ. Erlangen.) BLOCH.

Kurt Heß, *Zur Synthese des Hygrins*. Die Unters. zielt darauf hin, festzustellen, ob in dem *Hygrin*, dessen Charakter durch den oxydativen Abbau zu dem in α -Stellung carboxylierten N-Methylpyrrolidin von LIEBERMANN festgestellt ist (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 407; 28. 582; C. 91. I. 544; 95. I. 1030), das 1,2-Aminoketon (I.) oder das entsprechende 1,3-Derivat (II.) vorliegt. Zu diesem Zwecke wurden die beiden fraglichen Seitenketten dem Pyrrolkern eingefügt und dann die präformierten Grundskette (III., IV.) durch Wasserstoffanlagerung und Methylierung in die genannten Pyrrolidinderivate übergeführt. Die Einführung des Propionylrestes gelang durch Umsetzung des *Pyrrromagnesiumbromids* mit *Propionylchlorid* nach ODDO (Gazz. chim. ital. 39. I. 649; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1015; C. 1909. II. 914; 1910. I. 1884). Ein Derivat von IV. konnte durch das MgBr-Derivat des Pyrrols an Propylenoxyd erhalten werden, wobei neben einer geringen

Menge des isomeren Derivats *1-α-Pyrrylpropan-2-ol* entstand, dessen Konstitution (V.) durch Abbau zum entsprechenden Propylderivat bewiesen werden konnte.

α-Acetylpyrrol und *α-Propionylpyrrol* lassen sich in absol. alkoh. Lsg. mit Natrium bis zu den entsprechenden Hydraminen der Pyrrolidireihe reduzieren. Durch Methylierung wurde *1-α-N-Methylpyrrolidylpropan-1-ol* (VI.) erhalten, das den zu Formel I. gehörigen Alkohol darstellt. Die Reduktion des zweiten Pyrrol-derivats (IV.) gelang durch Anlagerung von Wasserstoff mit Hilfe von Platinmohr und Eg. bei gänzlichem Luftabschluß, wobei *1-α-Pyrrolidylpropan-2-ol* gebildet wurde. Dieses gab bei der Methylierung die zu II. gehörige Hydraminbase (VII.), die in ihrer Konstitution dem Tropin ähnlich ist.



Experimenteller Teil. *1-α-Pyrrylpropan-2-ol*, $C_4H_7N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, erhalten aus Pyrrolmagnesiumbromid u. Propylenoxyd in äth. Lsg., dickfl. Öl von der Konsistenz des Glycerins; ll. in k. und w. W.; färbt sich bei mehrtägigem Stehen an der Luft zunächst gelblich, dann rot und geht nach einigen Wochen in einen dicken, roten Sirup über; liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoff u. rotem Phosphor *α-Propylpyrrol*. Kaliumverb. des *1-α-Pyrrylpropan-2-ols*, weißes, sehr hygroskopisches Pulver. *1-α-N-Methylpyrrylpropan-2-ol*, $\{C_4H_9[N(CH_3)]CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3\}$, erhalten aus der Kaliumverb. des Pyrrylpropanols mit überschüssigem Jodmethyl; Kp_{18} 116—117°; l. in W.; ll. in den meisten organischen Solvenzien; zeigt im wesentlichen die typischen Pyrrolrkk.; erinnert im Geruch sehr stark an das Phenylmethylcarbinol.

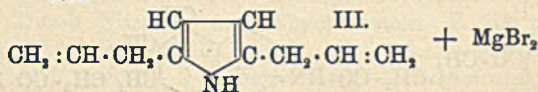
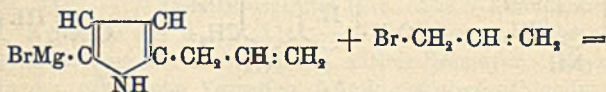
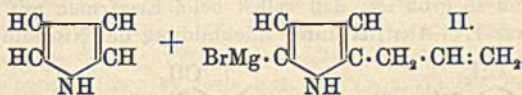
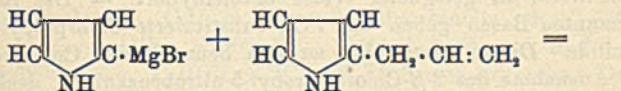
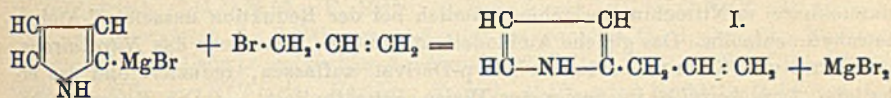
• *1-α-Pyrrolidylpropan-2-ol*, $C_4H_7N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, erhalten aus *1-α-Pyrrylpropan-2-ol* durch Hydrierung bei Ggw. von Platinmohr unter gänzlichem Luftabschluß nach einer Modifikation der PAALSchen Methode (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 808; C. 1908. I. 1525); eine Abbildung der gebrauchten Schüttelbirne befindet sich im Original. Die Substanz ist ein dickflüssiges Öl; Kp_{18} 115—120°; mischbar mit k. und w. W.; ll. in organischen Lösungsmitteln; besitzt stark basische Eigenschaften; von basisch-aromatischem Geruch; die überhitzten Dämpfe geben Pyrrolrkk.; mit Goldchlorid entsteht eine ölige, mit Pikrinsäure krystallinische Ausfällung; Permanganat wird sofort reduziert; ebenso greift Bromlg. an. — *1-α-N-Methylpyrrolidylpropan-2-ol*, $C_4H_7N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, erhalten aus Pyrrolidylpropanol mit Jodmethyl u. Kalilauge; Kp_{18} 98—103°. — *Pyrrolidinopropan-2,3-diol*, erhalten durch Hydrierung des Pyrrol-derivats, das durch Einw. von Epichlorhydrin auf Pyrrolsalze erhalten wird; Kp_{18} 145—150°; sll. in W., A. und Ä.; gibt mit starker Kalilauge ein krystallinisches, stark hygroskopisches Kaliumsalz, das mit W. zum Teil in KOH und die freie Base zerfällt.

1-α-Pyrrolidyläthan-1-ol (α-Pyrrolidylmethylcarbinol), $C_4H_7N \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, er-

halten durch Reduktion von α -Acetylpyrrol mit Natrium in absol. alkoh. Lsg.; klares, farbloses Öl vom Kp.₇₅, 187—192°; ll. in W. und organischen Solvenzien; besitzt höchst unangenehmen, an Acetamid erinnernden, stark basischen Geruch; nimmt begierig CO₂ u. W. aus der Luft auf. — 1- α -Pyrrolidylpropan-1-ol (α -Pyrrolidyläthylcarbinol), C₄H₈N·CH(OH)·CH₂·CH₃, durch Hydrierung von α -Propionylpyrrol (1- α -Pyrrolpropan-1-on), F. 50°, Kp.₇₆₆ 195—200°; Kp.₁₇ 95—98°; sternförmig angeordnete Nadelchen, die an der Luft bald zerfließen; hat ausgeprägte, basische Eigenschaften; besitzt starken, narkotischen Geruch; gibt die LIEBERMANNsche Nitrosaminrk. — 1- α -N-Methylpyrrolidylpropan-1-ol, C₄H₇N(CH₃)·CH(OH)·C₂H₅, sehr hygroskopische Nadelchen, beginnt bei 45° zu schm., Kp.₇₆₇ 190—195°; Kp.₁₇ 92 bis 95°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3113—25. 25/10. [25/9.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

Kurt Heß, Zur Kenntnis der Allylpyrrole. Pyrrolmagnesiumbromid gibt in äth. Lsg. mit Allylbromid unter ziemlich heftiger Rk. zu ungefähr gleichen Mengen α -Allylpyrrol und α,α' -Diallylpyrrol nach folgendem Reaktionsschema:

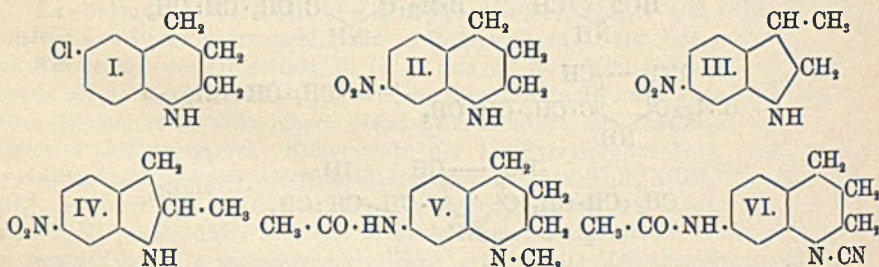


Bei Einw. von Monoallylpyrrol auf Pyrrolmagnesiumbromid und Zusammenbringen der Mischung mit CO₂ entsteht α -Allylpyrrol- α' -carbonsäure. Ähnlich wie bei den sauren Wasserstoffatomen des Pyrrolkernes liegen die Verhältnisse bei denen des Acetylens. Die äth. Lsgg. von Alkyl- und Arylmagnesiumhalogenid liefern nach dem Umsatz mit Acetylen nur das Monomagnesiumsalz des Acetylens, HalMg·C : CH; die Entstehung von Mono- oder Disubstitutionsprodd. des Acetylens hängt ganz von dem Charakter der zur Rk. gebrachten Komponenten ab. Durch diese Auffassung wird sowohl die B. der JOTSCHSchen Glykole (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 28. 922; 30. 208—210) als die des Benzaldehydacetylderivats von ODDO (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 13. II. 187; C. 1904. II. 943) erklärlich.

α -Allylpyrrol, C₄H₇N·CH₂·CH : CH₂, Kp.₁₄ 82—83°; d₄²⁴ = 0,9376; wasserhelle, leichtbewegliche Fl. von unangenehmem Geruch, die sich an der Luft sehr schnell gelb, dann rot färbt und bald vollkommen in eine rote, amorphe M. übergeht; wl. in k. W., l. in h. W.; leicht flüchtig mit Wasserdämpfen; ll. in A., Ä., PÄe. und Bzl.; gibt mit äth. Pikrinsäurelsg. rote Färbung; sehr empfindlich gegen chemische Eingriffe. — α,α' -Diallylpyrrol, C₄H₇N(CH₂·CH : CH₂)₂; Kp.₁₇ 110—115°, d₄²⁴ = 0,9321; zeigt in seinen Eigenschaften große Verwandtschaft mit dem Mono-

allylpyrrol. — α -Allylpyrrol- α' -carbonsäure, $[C_4H_5N(CH_2 \cdot CH : CH_2)(COOH)]$, Kristalle aus Lg.; beginnt bei 108—109° zu sintern und schm. unter teilweiser Zers. bei 117—118°; zersetzt sich zum Teil beim Umlösen aus Lg. in noch höherem Maße beim Kochen mit W. unter B. rosavioletter Farbstoffe; zerfällt beim Glühen in CO_2 und Allylpyrrol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3125—29. 25/10. [25/9.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

J. v. Braun, Alfred Grabowski und Margarete Rawicz, *Zur Kenntnis der cyclischen Imine. VIII. (Aufspaltung substituierter Indole und Chinoline)*. Das Verhalten bei der Chlorphosphoraufspaltung wird bei folgenden Verbb.: 6-Chlortetrahydrochinolin (I.), 7-Nitrotetrahydrochinolin (II.), 6-Chlor-7-nitrotetrahydrochinolin, 7-Aminotetrahydrochinolin, 6-Nitrodihydroskatol (III.) und 6-Nitrodihydromethylketol (IV.), untersucht. Die vier genannten Nitroverbb. werden durch Nitrierung der entsprechenden nitrofreien Basen in stark schwefelsaurer Lsg. gewonnen. In ihnen nimmt die Nitrogruppe die m-Stellung zum Stickstoff ein. Das durch direkte Nitrierung erhaltene 6-Nitrotetrahydrochinolin und das bekannte (aus m-Nitranilin darstellbare) m-Nitrochinolin geben nämlich bei der Reduktion dasselbe 7-Aminotetrahydrochinolin. Das gleiche Aminoderivat entsteht, wenn man das Nitrokainolin, das FEER und KÖNIGS irrtümlich als p-Derivat auffassen, reduziert und das erhaltene Aminokainolin in geeigneter Weise entmethyliert. — Die Benzoylverbb. der oben genannten Basen geben mit PCl_5 substituierte Chlorpropyl-(bezw. -isopropyl)-benzanilide. Diese lassen sich zu den benzoylfreien Chlorpropylanilinen verseifen, mit Ausnahme des 2- β -Chlorisopropyl-5-nitrobenzanilids, dessen Tendenz zum Ringschluß so groß ist, daß selbst beim Erwärmen mit HCl im wesentlichen intramolekularer HCl-Austritt unter Rückbildung des Nitrodihydroskatols erfolgt.



6-Chlortetrahydrochinolin (I.). Aus 6-Chlorchinolin mittels $Sn + HCl$. F. 43°; Kp_{11} 160°. — *HCl-Salz*. Nadeln, F. 190°; wl. in k. W. — $C_{16}H_{22}N_2Cl_8$ Pt. Gelb, F. 185°; unl. in W. — *Pikrat*, $C_{15}H_{13}O_7N_4Cl$. F. 151°; ll. in h. A. — *Benzoylverb.*, $C_{16}H_{14}ONCl$. Kristalle aus verd. A., F. 84°; ll. — *Nitrosoverb.* F. 65°; ll. in Ä.; wl. in PAe. — *o- γ -Chlorpropyl-p-chlorbenzanilid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Aus der obigen Benzoylverb. mittels PCl_5 bei 120—140°. Kristalle aus 90%ig. A., F. 108°. — *o-Chlorpropyl-p-chloranilin*, $C_6H_{11}NCl_2$. Aus der entsprechenden Benzoylverb. mittels konz. HCl bei 125°. Schwach gefärbtes Öl; geht beim Erwärmen in salzsaures Chlortetrahydrochinolin über. — $C_9H_{11}NCl_2 \cdot HCl$. F. 170°. — $C_{18}H_{24}N_2Cl_{10}$ Pt. F. 181—182°. — *Pikrat*, $C_{15}H_{14}O_7N_4Cl_2$. F. 143°. — *2,5-Dichlorphenylpropylchlorid*, $C_6H_3Cl_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Aus diazotiertem Chlorpropylchloranilin mittels $CuCl$. Fl., Kp_{16} 152°. — 7-Nitrotetrahydrochinolin (II.). Aus Tetrahydrochinolin mittels HNO_3 (D. 1,475) in konz. H_2SO_4 bei 0°. Gelbrote Kristalle aus Ä. + PAe., F. 90°; sll. in A. und Ä. mit gelber Farbe. — *HCl-Salz*. Fast farblose Nadeln aus A., F. 203° (Zers.); wl. in A. — *Benzoylverb.*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$. Farblos, F. 141°; wl. in A. — *Nitrosoverb.* F. 118—120°; wl. in A. — *Benzoyl-*

verb. des 2- γ -Chlorpropyl-5-nitranilins, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Aus dem Benzoylnitrotetrahydrochinolin mittels PCl_5 bei 120–140°. Nadeln aus A., F. 166–167°. — 2- γ -Chlorpropyl 5-nitranilin, $C_9H_{11}O_2N_2Cl$. Aus seiner Benzoylverb. mittels HCl bei 120° oder durch Nitrieren des salzsauren o- γ -Chlorpropylanilins in konz. H_2SO_4 . Rote Krystalle aus Ä. + PAe., F. 76°. Geht bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade in salzsaures Nitrotetrahydrochinolin über. Der Ringschluß findet in Ggw. von Alkalien leichter statt. — $C_9H_{11}O_2N_2Cl \cdot HCl$. F. 217°; wl. in A. — *PtCl₄-Salz*. Gelbe Krystalle, wl. in W. — *Dimethylaminopropylnitrobenzanilid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. Aus dem Benzoylchlorpropylnitranilin und alkoh. Dimethylaminlsg. bei 100°. Nadeln aus A., F. 157°. — *Dimethylaminopropylnitranilin*, $C_{11}H_{17}O_2N_3$. Gelbe Krystalle aus Ä. + Lg., F. 65 bis 66°. — $C_{11}H_{17}O_2N_3, 2HCl$. F. 191°; wl. in A. — *Dipikrat*, $C_{23}H_{22}O_{16}N_6$. F. 146°; l. in A.

6-Chlor-7-nitrotetrahydrochinolin, $C_9H_9O_2N_2Cl$. Aus dem 6-Chlortetrahydrochinolin mittels HNO_3 in konz. H_2SO_4 . Rote Krystalle, F. 84°; ll. in Ä., wl. in PAe. — *HCl-Salz*. Farblos, F. 184°; wird durch Spuren Feuchtigkeit rot gefärbt. — *Nitrosoverb.*, $C_9H_8O_3N_2Cl$. F. 124°. — *Benzoylverb.*, $C_{16}H_{13}O_3N_2Cl$. F. 126°; l. in A. — *Benzoylverb. des 2-Chlorpropyl-5-chlor-4-nitranilins*, $C_{18}H_{14}O_3N_2Cl_2$. Farblos, F. 173–174°. — 2-Chlorpropyl-5-chlor-4-nitranilin, $H_3N \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Gelb, F. 90°. — *HCl-Salz*. Farblos, F. 150–151°; wird leicht hydrolysiert. — 7-Aminotetrahydrochinolin, $C_9H_{12}N_2$. Aus 7-Aminochinolin oder 7-Nitrotetrahydrochinolin mittels $Sn + HCl$. F. 60°; Kp.₁₅ 195°; zl. in W., wl. in Ä.; färbt sich an der Luft grünlichgelb. — $C_9H_{12}N_2, 2HCl$. F. 240° nach vorheriger Dunkelfärbung, swl. in A. — *Monobenzoylverb.*, $C_{16}H_{12}ON_2$. F. 189°; l. in verd. HCl . — $2C_{16}H_{12}ON_2, 2HCl, PtCl_4$. F. 280–282°; ll. in A., wl. in W. — *Dibenzoylverb.*, $C_{22}H_{20}O_2N_2$. F. 233°; wl. in A.; unl. in SS. — *Verb.* $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. Aus der eben beschriebenen Dibenzoylverb. mittels PCl_5 . Weißes Pulver aus Eg. + Lg., F. 198–200°. — 7-Acetaminokairolin (V.). Aus 7-Aminokairolin u. Essigsäureanhydrid. Krystalle aus A., F. 114°. — 1-Cyan-7-acetaminotetrahydrochinolin (VI.). Aus geschmolzenem Acetaminokairolin mittels Bromcyan. Krystalle aus Ä., F. 152°; wl. in Ä.; gibt beim Verseifen 7-Aminotetrahydrochinolin. — 6-NitrodihydrokatoI (III.). Durch Nitrieren des DihydrokatoI. F. 75°. — *HCl-Salz*. F. 192°; l. in A. — *Nitrosoverb.* Gelb, F. 100°; wl. in A. — *Benzoylverbindung*, $C_{16}H_{14}O_3N_2$. Blättchen, F. 148°. — 2- β -Chlorisopropyl-5-nitrobenzanilid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Cl$. Nadeln aus A. + PAe., F. 110°; gibt beim Erhitzen mit HCl auf 125° salzsaures 6-NitrodihydrokatoI. — 6-NitrodihydrodihydrokatoI (IV.). Durch Nitrierung des DihydrodihydrokatoI. F. 50°. — *HCl-Salz*. F. 200° (Zers.). — *Nitrosoverb.* F. 103–104°; wl. in A. — *Benzoylverb.*, $C_{16}H_{14}O_3N_2$. F. 137°; swl. in A. — 2- β -Chlorpropyl-5-nitrobenzanilid, $C_{16}H_{15}O_3N_2Cl$. Aus der eben beschriebenen Benzoylverb. mittels PCl_5 . Krystalle aus A., F. 150°. — 2- β -Chlorpropyl-5-nitranilin, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$. Gelbrote Krystalle aus Ä. + PAe., F. 84°. — 2- β -Dimethylaminopropyl-5-nitrobenzanilid, $CH_3 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln, F. 122°; wl. in A. — *Piperidinoverb.*, $C_8H_{10}N \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. F. 117°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3169–82. 25/10. [11/10.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

E. Herzfeld, *Über Indolbildung bei der alkalischen Hydrolyse der Eiweißkörper*. Beim Stehenlassen von sterilem Casein mit sterilem W. im Brutschrank erhält man nach 24 Stdn. im Destillat die ERLICHsche Rk. auf Indol. Dasselbe Resultat wurde bei Anwendung von reinem Tryptophan erzielt. In einer größeren Versuchsreihe wurde dann die Entstehung von Indol aus einer Anzahl verschiedener Eiweißkörper beim Kochen in schwach alkal. Lsg. quantitativ verfolgt mit Hilfe der

spektrometrischen Methode von HERZFELD und BAUR (Zentralbl. f. inn. Med. 1913. Nr. 11). Schon 0,5%ig. Na_2CO_3 -Lsg. und 0,2%ig. NaOH -Lsg. erwiesen sich als wirksam. Die höchsten Indolwerte wurden bei Anwendung von 1000 ccm 9%ig. NaOH auf 1 g Casein erzielt unter Zusatz von 1 g CuSO_4 , das die Wrkg. begünstigt. Aus Tryptophan wurden unter diesen Bedingungen 60% der theoretisch möglichen Menge an Indol erhalten. Die tryptischen Verdauungslsgg. verschiedener Eiweißkörper lieferten nach dem Erhitzen mit NaOH ebenfalls Indol, allerdings nur in geringer Ausbeute, etwa 6,5% der dem Tryptophangehalt nach zu erwartenden Menge. Proben auf Pyrrol und Skatol in den verschiedenen Destillaten fielen negativ aus.

Vf. empfiehlt folgende einfache *Pyrrolreaktion*, die auch Pyrrol neben Indol erkennen läßt. Eine Indollsg. gibt mit NaOH und Nitroprussidnatrium violettblaue Färbung, die auf Zusatz von Eg. blau wird. Pyrrol gibt dabei einen braunroten Farbstoff, der sich im Gegensatz zu dem Indolfarbstoff leicht mit Chlf. ausschütteln läßt. Sind Indol und Pyrrol gleichzeitig vorhanden, so erhält man nach Schütteln mit Chlf. eine obere blaue und eine untere braunrote Schicht. Die colorimetrische Best. des Indols mit Hilfe der Nitrosoindolreaktion gab in einem Vers. mit 10 g Casein genau den gleichen Wert wie die spektrometrische Best. (Biochem. Ztschr. 56. 82—94. 4/10. [27/8.] Zürich. Chem. Lab. d. Med. Univ.-Klinik.) RIESSER.

Physiologische Chemie.

Hugo Wiener, *Studien über Zelleiweiß mit Hilfe der Formoladdition*. Die Eiweißkörper des Serums werden durch Behandlung mit Formol zwar unkoagulierbar, bleiben aber l. in physiologischer NaCl -Lsg. Dagegen gehen die Eiweißkörper der Organzellen bei Formolbehandlung zum größten Teil in eine unl. Modifikation über. Auf diesem Verhalten basiert Vf. die Arbeitshypothese, daß man hier ein Unterscheidungsmerkmal zwischen zirkulierendem Nahrungseiweiß und fertigem Organeiweiß besitze. Er erinnert an eine Beobachtung von v. ZEYNEK (Monatshefte f. Chemie 34. 581; C. 1913. I. 1987), der aus mit Formol gehärteten Quallen mittels W. noch l. Eiweiß auswaschen konnte, und sucht in ähnlicher Weise in den Geweben höherer Tiere (Kaninchen) durch Formol einen unl. werdenden vom l. bleibenden Eiweißanteil zu trennen. Bei der Durchspülung eines Leberstückes mittels formolhaltiger physiologischer NaCl -Lsg. wird der prozentische N-Gehalt geringer, was indessen durch die Anlagerung von Methylengruppen an das Zelleiweiß genügend erklärt ist. Das zweite Ergebnis ist eine Abnahme des durch NaCl -Lsg. ausspülbaren N und eine Erhöhung der Menge des unl. Letzterer Anteil wäre als eigentliches Organeiweiß anzusprechen. Es ist aber zu beachten, daß eine vollständige Trennung der l. und unl. Fraktion nicht durch einfache sukzessive Durchströmung zuerst mit physiologischer NaCl -Lsg., dann durch Formol- NaCl -Lsg. zu erzielen ist. Die Zellwände müssen mechanisch zertrümmert werden und auch dann bleibt noch ein Anteil des NaCl -l. N, der erst nach der völligen Strukturänderung der Zellwände, wie sie die Formolbehandlung bewirkt, extrahierbar ist. Man kann daher nach der Formolbehandlung noch einen weiteren Anteil der in NaCl l. Fraktion gewinnen. Andererseits enthält auch das reine NaCl -Extrakt einen durch Formol fällbaren neben einem nicht fällbaren Anteil. Eine nähere Unters. des durch Formol fällbaren Eiweißanteiles des NaCl -Extraktes ergibt seine vollständige Identität mit dem von POHL (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 381; C. 1906. I. 253) bei der Extraktion von Organzellen mit physiologischer NaCl -Lsg. gewonnenen *Eiweißkörper*, der durch Koagulation bei 38—39° und durch seine Fällbarkeit mittels 0,1—0,2%ig. Essigsäure charakterisiert ist.

Vf. gelangt zu der Anschauung, daß in den 3 Fraktionen: der in NaCl l., aber mit Formol nicht fällbaren, der in NaCl l., aber mit Formol fällbaren, und endlich der in NaCl unl., durch Formol fällbaren, drei Stadien des Überganges von zirkulierendem Nahrungseiweiß in Organeiweiß gegeben sind. Dieser Anschauung entspricht der Befund, daß in der Leber hungernder Hunde die in NaCl ll. Fraktionen, sowohl die durch Formol nicht fällbare, wie die fällbare, verringert sind gegenüber den entsprechenden Anteilen in der Leber gut ernährter Tiere. (Biochem. Ztschr. 56. 122—52. 4/10. [28/8.] Prag. Med.-chem. Inst. d. Deutsch. Univ.)

RIESSER.

G. Seifert, *Über Bienenwachs und andere Wachsarten*. Vf. hat die Konstanten (S.-Z., Vers.-Z., Esterzahl, Verhältniszahl, F., Jodzahl, Verfälschung) von 23 Sorten Bienenwachs aus Böhmen, Nordtirol, Mähren, Niederösterreich, Tirol, Österr.-Schlesien, Afrika, Frankreich, sowie von Gheddawachs (China), Carnaubawachs, Japanwachs und Rohmontanwachs bestimmt. Bei 4 Proben Bienenwachses wurde nach den Konstanten der Gehalt an Cerotinsäure und Myricin berechnet; er schwankte zwischen 14,33—15,02% für Cerotinsäure und 86,95—90,67% für Myricin. (Seifensieder-Ztg. 40. 1029—31. 24/9.)

ROTH-Cöthen.

Tadeusz Chrzaszcz, *Über die Malzamylyase aus verschiedenen Getreidearten*. (Vgl. CHRZASZCZ, TERLIKOWSKI, C. 1913. I. 713.) Aus den tabellarisch zusammengestellten Versuchsergebnissen kommt Vf. zu folgenden Schlußfolgerungen: Bei der Unters. der *Amylase* des Malzes irgendeiner Getreideart läßt sich eine dreifache Wrgk. der enzymatischen Kräfte wahrnehmen: eine stärkeverflüssigende Kraft, eine stärkeextrinierende Kraft und eine stärkeverzuckernde Kraft. Die enzymatischen Kräfte wachsen bis zum 10.—12. Tage rasch heran, erreichen ihre höchste Wirksamkeit am 18.—22. Tage. Darauf gehen die Kräfte langsam zurück. Die Entw. der enzymatischen Kräfte hängt von der Temp. und der Art der Malzföhrung ab. Die quantitative Verhältnissgestaltung der drei Kräfte ist voneinander unabhängig und wird nur von der Qualität des Kornes und der Dauer der Malzföhrung beeinflußt. Die größte stärkeverzuckernde Kraft besitzt Weizenmalz, Hirsenmalz die kleinste. Die größte, stärkeverflüssigende Kraft besitzt das Roggenmalz, die kleinste das Malz aus Hirse. Die größte stärkeextrinierende Kraft findet man im Weizenmalz die kleinste im Malz aus Mais. Das Verhältniss der drei Kräfte veranschaulicht folgende Tabelle:

Reihenfolge nach der (stärkedextrinier.) Kraft	Malz	Jodreaktion	Dem entspricht:	
			eine stärkeverflüssigende Kraft	eine stärkeverzuckernde Kraft
			Kraft im Verhältnisse zum Gerstenmalze = 100	
1.	aus Weizen	rot	250	120
2.	„ Roggen	rotbraun	375	75
3.	„ Gerste	rotviolett	100	100
4.	„ Hafer	violettrot	200	45
5.	„ Hirse	violettrotlich	100	30
6.	„ Mais	„	300	45

Die Jodmethode zur Best. der diastatischen Kraft (vgl. SHERMAN-KENDALL-CLARK, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1073; C. 1910. II. 1410) ist zu verwerfen, da die Rk. lediglich auf die Qualität der in der Lsg. befindlichen Dextrine hinweist und zu der stärkeverzuckernden und stärkeverflüssigenden Kraft in keinem Verhältniss steht. Die stärkeausfällende Kraft ließ sich bei der Unters. der Malz-

amylase nicht wahrnehmen. Eine jede der drei besprochenen Kräfte muß also als eine unabhängige Kraft (Enzym) berücksichtigt und bestimmt werden, übereinstimmend mit den Unterss. des Vf. über die Getreideamylase. (Wechschr. f. Brauerei 30. 538—41. 11/9. 545—49. 18/9. Versuchsstation f. Gärungsgewerbe u. Brennereischule. Dublany.)
SCHÖNFELD.

W. Kopaczewski, *Über die Dialysierbarkeit und Eigenschaften der Maltase*. (Vgl. S. 639.) Über das Ergebnis seiner Unterss. gibt Vf. folgende Zusammenfassung. Die gewöhnliche Dialyse vergrößert die Wirkungskraft der *Maltase* der *Takadiastase*; diese Wirkungskraft erreicht zunächst ein Maximum von 200% des ursprünglichen Wertes, geht dann auf 180% herunter, um weiterhin (nach 72-stündiger Dialyse) keine Änderung mehr zu erleiden. Gleichzeitig sind die reduzierenden Substanzen und 74,4% der Asche des Takadiastasepräparats, insgesamt 94,73% aller festen Bestandteile, entfernt. Die in diesem Moment angewandte elektrische Dialyse entfernt noch eine weitere Menge von Mineralbestandteilen u. organischen Substanzen, vermindert aber gleichzeitig die Wirksamkeit der Maltase. Die relativ hohe Leitfähigkeit des positiven Schenkels der Fl. $K = 18,5 \cdot 10^{-6}$ zeigt, daß auch dann noch nicht alle Elektrolyte entfernt sind. Die Maltase wandert zum negativen Pol. Die durch elektrische Dialyse gereinigte Maltase besitzt eine gegen Helianthin schwach saure Rk. (Biochem. Ztschr. 56. 95—104. 4/10. [29/8.] Paris. Inst. PASTEUR.)
RIESSER.

J. Pieraerts, *Chemische Zusammensetzung der Samen von Dolichos multiflorus*. Die Pflanze ist in Nordamerika heimisch u. dient im belgischen Kongo zur Gründüngung. Aus 100 g der Samen wurden im Mittel erhalten 92% Samenkerne und 8% Samenhaut. Die Zus. in % war:

	Samenkerne	Samenhaut
Feuchtigkeit (bei 100°).	13,20	13,58
Trockensubstanz	86,80	86,42
Mineralstoffe	3,15	0,71
Fett	5,49	0,83
Rohcellulose	1,07	38,25
Pentosane	3,12	23,06
N-Stoffe	25,45	3,66
N-freie Extraktivstoffe (als Stärke)	42,63	24,78

Ein HCN abgebender Stoff war nicht nachzuweisen. Der Nährwert der Samen wird hervorgehoben u. mit dem anderer Leguminosensamen verglichen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 112—14. September. Lab. de recherches chimiques du Musée du Congo Belge.)
RÜBLE.

P. Nolf, *Einige auf die Koagulation des Blutes bezügliche Tatsachen*. (Vgl. S. 835.) Aus dem Gehirn von Hunden wurde das Lecithin extrahiert, mit Aceton von den anderen beigemengten Lipoiden befreit und die Einw. dieser Lecithin-extrakte auf das normale Plasma bei Säugetieren untersucht. Es zeigte sich, daß es von stärkster thromboplastischer Wrkg. ist, indem es nicht nur die Koagulation des gelösten Plasmas erheblich beschleunigt, sondern auch die schwierige Koagulation von Mischungen von Fibrinogen mit auf 56° erhitztem Hundeplasma oder -serum bewerkstelligt. Ebenso gelang die Koagulation von fluoriertem Plasma, aus dem man mit CaCl_2 das gesamte Alkalifluorid als Calciumfluorid ausgefällt hatte. Die thromboplastische Fähigkeit der Organextrakte ist wohl auf ihren Lecithin-

geholt zurückzuführen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1913. 637 bis 641. [2/8.]
FRANCK.

A. Loewy und S. Rosenberg, *Über die normale Höhe des Blutzuckergehalts bei Kaninchen und Hunden*. Bei Hunden, ebenso wie bei Kaninchen (vgl. HIRSCH und REINBACH, S. 1697), findet man bei der gewöhnlichen Art der Blutentnahme oft sehr schwankende Werte für den *Blutzucker*. Es ließ sich nun beim Hunde nachweisen, daß die Werte sofort konstant werden, bzw. nur innerhalb sehr enger Grenzen, 0,114—0,15%, schwanken, wenn die Blutentnahme bei Lokalanästhesie vorgenommen wurde; alle Verss., bei denen dieser Einfluß der Schmerzempfindung auf die Blutzuckermenge nicht berücksichtigt wurden, bedürfen also der Revision. (Biochem. Ztschr. 56. 114—16. 4/10. [11/9.] Berlin. Tierphysiol. Inst. d. Kgl. Landw. Hochsch.)
RIESSER.

S. Wermel, *Physikalische und biologische Eigenschaften des Blutes und Blutserums nach Röntgenstrahlenbehandlung*. Bestrahlt man Blut oder Blutserum in Vitro mit Röntgenstrahlen, so vermag dieses Blut nachher, wie durch zahlreiche Verss. nachgewiesen wird, die photographische Platte zu schwärzen. Es scheint also, daß das Blut die Röntgenstrahlen aufzunehmen u. nachher wieder abzugeben imstande ist. Die gleiche Eigenschaft hat das Blut eines mit Röntgenstrahlen behandelten Menschen, und zwar noch 3 Wochen nach der letzten Bestrahlung. Injiziert man Blut, das mit Röntgenstrahlen bestrahlt wurde, einem Menschen oder Tiere, so erhält dessen Blut ebenfalls die Eigenschaft, die Platte zu schwärzen, also gerade so, als ob das Tier direkt bestrahlt worden wäre. Auch einige biologische Wrkgg. des bestrahlten Blutes sind ähnliche wie die der direkten Bestrahlung. Diesen *photographischen Effekt zeigt das Blut* des Menschen auch innerhalb des Organismus. Denn auf Platten, die z. B. am Handgelenk befestigt wurden, konnte nach einigen Stunden Exposition die Konturen von Knochen und Blutgefäßen nachgewiesen werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 811—12. 15/10. [1/7.] Moskau.)
SACKUR.

Ernst Nathan, *Über die Wirkung kolloidaler Kieselsäure auf die roten Blutkörperchen*. Durch Kochen von Kieselsäureäthylester in $\frac{1}{200}$ -n. Salzsäure gelingt es regelmäßig, kolloidale Kieselsäurelsgg. zu erhalten, welche im Verein mit Serum konstant starke hämolytische Wrkgg. entfalten. Im Sinne der Beteiligung von Komplementen bei der Hämolyse durch Kieselsäure und Blutserum ergeben sich als weitere Argumente die Inaktivierung des wirksamen Prinzips der Serumkomponente durch Verd. im salzfreien Medium, sowie durch Behandlung mit Cobragift. Bei der Behandlung von Kaninchenblutkörperchen mit Kieselsäure ist das wirksame Prinzip quantitativ im Blutsediment vorhanden. Im Gegensatz dazu ist beim Beladen von Hammelblut mit Kieselsäure ein mehr oder weniger großer Verlust der lösenden Funktion vorhanden. Bei vorherigem Digerieren von Hammelblutkörperchen mit Kieselsäure und später erfolgendem Serumzusatz ist die hämolytische Wrkg. geringer als beim Mischen aller drei Komponenten. Beim Kaninchenblut besteht in dieser Hinsicht keine wesentliche Differenz. Die Behandlung von Hammelblutkörperchen führt zu einer Steigerung der Widerstandskraft gegenüber der Hämolyse durch Saponin. Werden Hammelblutkörperchen mit Kieselsäure behandelt, so kommt es zu einer erheblichen Unempfindlichkeit gegenüber der Komplementhämolyse des Amboceptors; das Amboceptorbindungsvermögen der Blutkörperchen wird unter geeigneten Bedingungen in hohem Maße herabgesetzt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Ther. I. Tl. 19. 216—34. 30/8. [4/7.] Frankfurt a/M. Inst. f. exp. Ther.)
PROSKAUER.

S. Abelin und O. Stiner, *Die Einwirkung des ultravioletten Lichtes auf das Komplement des Meerschweinchenserums*. Das ultraviolette Licht wirkt auf das Meerschweinchen komplementeschädigend ein, das in dicken Schichten bestrahlte Serum verliert sogar in starken Verdünnungen auch bei längerer Bestrahlung seinen Komplementgehalt nicht. Es läßt sich aber eine Verlangsamung der Hämolyse bei Benutzung des den ultravioletten Strahlen ausgesetzten Komplements beobachten. Das Komplement des mit dünnen Schichten bestrahlten Meerschweinchenserums wird nach einer halben Stunde vollständig zerstört, bis zu einer Verdünnung von 25%. (75 Tle. 0,8% NaCl-Lsg. plus 25 Tle. Serum.) In noch dünneren Schichten bestrahlt, wird das Meerschweinchenserum auch in stärkeren Konzentrationen seines Komplements beraubt. In einer 2 mm dicken Schicht geht das Komplement selbst in unverdünntem Serum nach 10–15 Min. Bestrahlung zugrunde. Bei Serumverdünnung bis zu 10% genügt eine Bestrahlung von 5 Min. und bei 1% sogar 1 Min., um das Komplement vollständig seiner Wirkung zu berauben. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. und experimentelle Therapie 1 Tl. 19. 1–8. 5/8. [22/5.] Bern, Universitäts-Inst. zur Erforschung der Infektions-Krankh.) PROSKAUER.

Ludwig Gozony, *Über serologische Unterschiede zwischen mütterlichem und fötalem Blutserum*. Das fötale Meerschweinchenserum enthält weder ein hämolysierendes, noch ein baktericides Komplement. Das fötale Kaninchenserum enthält kein hämolysierendes Komplement, ist jedoch baktericid. Beim fötalen Meerschweinchenserum und Schweineserum fehlt der wirksame Teil der Albuminfraktion des hämolysierenden Komplements. Die Globulinfraktion ist jedoch wirksam. Das Blutserum junger Kaninchen erreicht erst am 12. Lebenstage die hämolysierende Kraft des mütterlichen Serums. (Ztschr. f. Imm.-Forsch. u. exp. Ther. I. Tl. 19. 172–85. 30/8. [19/6.] Budapest, Bakt. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

R. Doerr und R. Pick, *Die primäre Toxizität der Antisera*. Die primäre Toxizität der Organantiseria und anderer Immunsera vom Kaninchen ist nicht durch die Giftigkeit der als Antigene verwendeten Substrate bedingt. Die relative Unempfindlichkeit der weißen Maus gegen Organantiseria, welche für das Meerschweinchen in gleicher Dosis giftig sind, ist nicht auf das Fehlen von passendem Antigen in den Organen der weißen Maus, sondern auf seine geringe Menge zurückzuführen. Toxische Normalsera werden nicht durch die Erythrocyten der vergifteten Tierespezies, wohl aber durch die Organe derselben entgiftet. Vielleicht beruht daher die Normalserumgiftigkeit auf einem ähnlichen Mechanismus wie die der Immunsera, nämlich auf der Wrkg. cytotoxischer Normalantikörper auf fixes Zellantigen. Präcipitine für Pferdeharn präcipitieren auch Hundeharn, nicht aber Menschen- oder Rinderharn. Präcipitine für Menschenharn oder n. Kaninchenserum rufen in Pferde- oder Hundeharn keine Flockung hervor (ein Versuch). Es sprechen manche Tatsachen zugunsten der Annahme, daß die aktive, vielleicht auch die passive Anaphylaxie nicht auf der humoralen Entstehung eines Eiweißabbaugiftes beruhen muß, sondern als intracelluläre Rk. zwischen Eiweißantigenen und Antikörpern mit konsekutiven physikalischen Störungen aufgefaßt werden kann. In letzterem Falle wäre der Mechanismus mit dem der primären Serumwirkung identisch und nur insofern invers, als die andere Rk.-Komponente den fixen Zellbestandteil repräsentiert. (Ztschr. f. Imm.-Forsch. u. exp. Ther. I. Tl. 19. 251–92. 18/9. [12/7.] Wien. Bakt. Lab. d. Milit. San. Comités.) PROSKAUER.

R. Baß und E. Klausner, *Über Veränderungen des Serums nach Chloroform-, bezw. Äthereinwirkung*. Durch Behandeln mit Chlf. oder Ä. gewinnt jedes normale Serum die Fähigkeit der Selbsthemmung in so hohem Grade, daß die 10-fache

Menge Meerschweinchenkomplement unwirksam gemacht werden kann. Die Eigenschaft geht durch Inaktivierung verloren; andererseits bleibt vorher inaktiviertes Serum auch nach Behandeln mit \bar{A} . oder Chlf. unwirksam. Mildert man die Einw. des Chlf., bezw. \bar{A} ., indem man, statt das Serum mit Chlf. zu schütteln, nur einen mit Chlf.-Dampf beladenen Luftstrom hindurchsendet oder indem man es nur kurz mit \bar{A} überschichtet stehen läßt, so erhält man ein Serum mit stark positiver *Komplementbindungsreaktion*.

Diese Veränderungen beruhen nicht auf einer Extraktion der Lipoide, sondern vielmehr auf einer Zustandsänderung der Serumkolloide. Der Beweis ist durch das Verhalten inaktivierten Serums, durch die Wirksamkeit auch der Chlf.-dämpfe, durch die Unwirksamkeit des PAe. oder des Toluols, endlich durch die Tatsache gegeben, daß nachträglicher Zusatz von Lipoiden zum extrahierten Serum die Selbsthemmung nicht wieder zum Verschwinden bringt. Wahrscheinlich ist die künstlich bewirkte Komplementbindungsreaktion identisch mit der nach Narkose beobachteten und vielleicht auch durch die gleichen physikalisch-chemischen Änderungen der Serumkolloide bedingt wie die Komplementbindungsreaktion des luetischen Serums. (Biochem. Ztschr. 56. 105—13. 4/10. [5/9.] Prag. Serolog. Inst. d. K. K. deutschen dermatolog. Univ.-Klinik.)

RIESSER.

Kurt Meyer, *Über Lipoidpräcipitine. Über antigene Eigenschaften von Lipoiden*. Bandwurmmunsera flocken die Emulsionen des aus Bandwurmleibesubstanz hergestellten Lecithins noch in weitgehenden Verdd. aus. Heterologe Sera wirken nur in hohen Konzentrationen ausflockend. Heterologes Lecithin wird durch Bandwurmsera nicht ausgeflockt. In hohen Immunserumkonzentrationen kann die Präcipitatbildung ausbleiben, bereits gebildetes Präcipitat wird weder durch Antigen, noch durch Antikörperüberschuß wieder gelöst. Bei geeigneten Mengenverhältnissen werden sowohl Antigen wie Antikörper quantitativ ausgefällt.

Bei halbstündigem Erhitzen auf 65° verlieren die Sera ihre Präcipitationswrkg.; sie hemmen nunmehr die Präcipitation durch natives Serum. Erhitzen des Lipoids auf 65 oder 100° setzt seine Fällbarkeit nicht herab, sondern scheint sie etwas zu erhöhen. Komplementhaltiges Serum hemmt die Lipoidpräcipitation. Aus dem Präcipitat läßt sich durch Behandlung mit A. oder \bar{A} . das Lipoid quantitativ wiedergewinnen. Der Antikörper läßt sich nur zum geringen Teil nachweisen, wahrscheinlich wegen der bei der Alkohol- oder Ätherbehandlung stattfindenden teilweisen Eiweißkoagulation. Nach Kochen des Präcipitats läßt sich das Lipoid ebenfalls quantitativ wiedergewinnen, während der Antikörper zerstört oder wenigstens seines Komplementbindungsvermögens beraubt wird. Im salzfreien Medium geht die Lipoidpräcipitation nicht vor sich. Die Aktivierungswrkg. der Salze nimmt mit der Wertigkeit ihrer Kationen zu, doch nicht in gleich starkem Maße wie ihre eigene Ausflockungswrkg. auf das Bandwurmllecithin. Heterologes Lecithin wird auch im Gemisch mit Bandwurmeiweiß nicht von Bandwurmmunserum ausgeflockt. (Ztschr. f. Imm.-Forsch. u. exp. Ther. I. Tl. 19. 313—25. 18/9. [31/7.] Stettin. Serobakt. Lab. d. Stadtkrankenhauses.)

PROSKAUER.

Edgard Zunz, *Untersuchungen über die Adsorption der Toxine, Lysine und ihrer Antikörper durch Kieselsäure*. Die elektroosmotische Kieselsäure besitzt ein höheres Adsorptionsvermögen für Diphtherietoxin und bis zu einem gewissen Grade für Tetanustoxin als die chemisch reine Kieselsäure. Hingegen besitzt letztere ein höheres Adsorptionsvermögen für die Antitoxine dieser Gifte als die elektroosmotische Kieselsäure. Weder der Zusatz von Silberhydrosol, Perubalsam oder Isarol zu letzterer Kieselsäure, noch die vorherige Adsorption von Te, Au oder Ag durch diese Säure verhindern die Adsorption des Diphtherietoxins. Diese wird

hingegen durch Zusatz von H_2O_2 oder Zuckerkohle zur elektroosmotischen Kieselsäure verhindert. Tonerdehydrat adsorbiert die Toxine und das Antitoxin des Tetanus, nicht aber das Antitoxin der Diphtherie. Die alkalische Rk. befördert die Adsorption des Diphtherietoxins durch Kieselsäure oder Tonerdehydrat. Sowohl die elektroosmotische als die chemisch reine Kieselsäure adsorbieren manchmal das Diphtherieantitoxin schon aus dem Antidiphtherieserum, was für die Tierkohle nie der Fall ist. Kaolin, Kieselgur, Talk und Ton adsorbieren weder Diphtherietoxin, noch Antitoxin; Kaolin und Ton adsorbieren sowohl Tetanustoxin wie das -Antitoxin; Talk adsorbiert nur Tetanustoxin, Kieselgur nur Tetanusantitoxin.

Tetanuslysin wird meistens sowohl durch die chemisch reine Kieselsäure, als durch die elektroosmotische Kieselsäure völlig oder teilweise adsorbiert. Ton und Kaolin besitzen kein sehr ausgeprägtes Adsorptionsvermögen für Tetanuslysin. Kieselgur, Talk und Tonerdehydrat adsorbieren dieses Lysin nur in sehr geringem Grade. Das Lysin des Cobragiftes wird sowohl durch die elektroosmotische, als durch die chemisch reine Kieselsäure adsorbiert. Das Antilysin des Schlangengiftserums wird durch die chemisch reine Kieselsäure teilweise, durch die elektroosmotische hingegen nicht adsorbiert. Beide Kieselsäuren adsorbieren nur ausnahmsweise den Diphtherietoxin-Diphtherieantitoxinkomplex. Sowohl das Tetanusantilysin als der Tetanustoxin-Tetanusantitoxinkomplex werden weder durch die beiden Kieselsäuren, noch durch Kaolin, Kieselgur, Talk oder Tonerdehydrat adsorbiert. Der aus dem Lysin des Schlangengiftes und dessen Antilysin bestehende Komplex wird weder durch die elektroosmotische, noch durch die chemisch reine Kieselsäure adsorbiert. Noch nicht völlig aufgeklärte Umstände können die Adsorptionsfähigkeit der beiden Kieselsäuren für Toxine, Lysine und deren Antikörper beeinflussen, so daß man unter denselben Versuchsbedingungen bisweilen ganz andere Ergebnisse als gewöhnlich erzielt. Tierkohle adsorbiert die Toxine der Diphtherie und des Tetanus, das Tetanuslysin und Tetanusantitoxin, nicht aber Diphtherieantitoxin, noch Tetanusantilysin, ebensowenig wie den Diphtherietoxin-Diphtherieantitoxinkomplex oder den Tetanustoxin-Tetanusantitoxinkomplex. Die auf elektroosmotischem Wege gereinigte Zuckerkohle adsorbiert Diphtherietoxin nicht. (Ztschr. f. Imm.-Forsch. u. exp. Ther. I. Tl. 19. 326—54. 18/9. [4/8.] Brüssel. Inst. f. Ther. d. Univ.) PROSKAUER.

Alex ZALOZIECKI, *Über den Antikörpernachweis im Liquor cerebrospinalis, seine theoretische und praktische Bedeutung.* Der Antikörpergehalt des Liquors geht mit dem Eiweißgehalt desselben und mit dem Antikörpergehalt des Blutes parallel, derjenige des Blutes war in den untersuchten Fällen stets erheblich höher gewesen als der des Liquors. Quantitative Vergleiche zwischen Serumgehalt und Liquor nach WASSERMANN sind unzulässig, Schlüsse aus der Stärke der Hämolysehemmung auf die Menge der Luesreagine ist nur bedingt statthaft. Auch zwischen den Luesreaginen und dem Eiweißgehalt des Liquors sind enge Beziehungen vorhanden. Bei nichtluetischen Meningitiden von Luetikern können die im Serum vorhandenen Luesreagine in den Liquor übertreten und sind dann in diesem in der gleichen Stärke nachweisbar wie bei der Lues cerebri. Man hat bis jetzt noch keinen Anhaltspunkt dafür, daß die Reagine bei der Lues und Metalues des Zentralnervensystems nach dem Liquor in höherem Maße abfließen würden als nach dem Blute; im Liquor sind aber die Verhältnisse für die Komplementbindungsreaktion wesentlich günstiger als im Serum. Diagnostische Spekulationen bezüglich des Antikörpergehaltes im Liquor sind abzulehnen; dieser wird stets zugleich mit dem Liquoreiweißgehalt und mit dem Antikörpergehalt des Blutes zu betrachten sein. (Arch. f. Hyg. 80. 196—215. Leipzig. Med. Klinik d. Univ.) PROSKAUER.

Ivar Bang, *Über die Zuckerbildung der Froschleber*. Die von LESSER (S. 593) aufgestellten Sätze, daß die intakte Froschleber während 4 Stdn. keinen Zucker bildet, während die zerriebene Leber viel Zucker ergibt und daß hierbei die Blutdiastase keine Rolle spielt, ist durch die Verss. dieses Autors nicht genügend gestützt. Vf. hält auch jetzt daran fest, daß die Blutdiastase den Glykogenschwund in der überlebenden Froschleber bewirke und kommt selbst bei Anwendung des Verf. von LESSER zum gleichen Resultat. Die Angriffe, die LESSER gegen die Brauchbarkeit der vom Vf. in seinen Arbeiten (Biochem. Ztschr. 52. 40. 80; C. 1913. I. 1546) angewandten Methodik erhebt, werden zurückgewiesen. (Biochem. Ztschr. 56. 153—57. 4/10. [24/8.])
RIESSER.

J. Tugendreich und C. Russo, *Über die Wirkung von Chinaalkaloiden auf Pneumokokkenkulturen*. Der chemotherapeutischen Wirkung des Äthylhydrocupreins gegenüber den Pneumokokken im Tierkörper entspricht eine sehr hohe Wirksamkeit dieser Verb. im Reagensglas, wie sie bereits WRIGHT festgestellt hat. Bei einer Einwirkungstemp. von 37° wird die Wirksamkeit des Äthylhydrocupreins auf Pneumokokken in vitro wesentlich erhöht. Von den anderen Chinaalkaloiden übt nur das Isopropylhydrocuprein einen nennenswerten Einfluß auf Pneumokokken in vitro aus. Ebenso wie im Tierkörper läßt sich die Festigkeit der Pneumokokken gegenüber dem Äthylhydrocuprein durch geeignete Behandlung der Kulturen auch in vitro erzielen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therap. I. Teil. 19. 156 bis 171. 30/8. [13/6.] Berlin. Bakt. Abteil. d. Pathol. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

G. Gimel, *Einfluß einiger Mineralsalze, insbesondere des Zinnchlorürs und des basischen Wismutnitrats auf die alkoholische Gärung*. Die Verss. POZZI-ESCOTS (S. 1693) sind unter ganz anderen Bedingungen ausgeführt als die Verss. des Vfs. und vermögen somit nicht die aus letzteren gezogenen Schlüsse zu erschüttern. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 31. 128—29. September.) RÜHLE.

Rudolf Meyer, *Eine neue Art von Penicillium*. Die morphologischen Eigenschaften des auf verschiedenen Substraten gezüchteten *Penicillium*s sind folgende: Dicke der Hyphen 2—5 μ , Länge des Pinsels 30—50 μ , der Sterigmen 8—2 μ . Alle Teile glatt und farblos. Er ist ein aerober Pilz, wird durch höhere Temp. getötet. In einem Substrat, bestehend aus 5% Rohrzucker mit 5 ccm Nährsalzlg. in dest. W. entwickelt der Pilz ein gelbes Pigment. Analog verhalten sich Stärkezucker, Dextrin, A. Lactose und Brauerwürze versagen. Es wurde ferner der Einfluß von SS., Salzen, Asparagin usw. auf die Pigmentbildung untersucht. Eiweiß, Gelatine usw. ließen kein Pigment aufkommen. Bevorzugte Pigmentbilder sind also Krystalloide. Bei festen Substraten trat das Pigment nicht auf. — Das Pigment ist im Zellinhalt gelöst; l. in A. und Bzn. mit gelber Farbe; nach Verdunsten hinterlassen die Lsgg. braune Tröpfchen. Schwache Alkalien entfärben das gelbe Mycel; starke SS. färben es blutrot. Der Farbstoff wird durch Licht oder durch Hitze zerstört. Die alkob. Lsg. des Pigments rötet Lackmus, bläut nicht Kongopapier, reduziert nicht FEHLING'sche Lsg. Mit Formaldehyd Entfärbung, mit KMnO_4 in der Kälte keine Entfärbung: $n_D^{20} = 1,37024$. Die spektroskopische Unters. ergab Absorption aller Farben vom Hellgrün ab nach rechts bis Violett. (Apoth.-Ztg. 28. 763—66. 24/8. Mykol. Lab. der Techn. Hochschule. Hannover.)
SCHÖNFELD.

Th. Bokorny, *Die schädliche Wirkung der Enzyme; Versuche mit Hefe*. Die Wrkg. der Enzyme auf Pflanzen ist noch nicht geprüft. Es wurden Verss. angestellt, um Enzyme auf ihre Wrkg. auf Hefen und andere Mikroorganismen zu prüfen. Die Nährflüssigkeit, bestehend aus 10% Dextrose, 0,5% Asparagin u. den nötigen Mineralsalzen wurde mit 0,5 g Hefe auf 25 ccm Fl. und mit 2% Enzym versetzt. Die Ergebnisse waren folgende: *Diastase* hat alle Mikroorganismen getötet oder geschädigt. *Pepsin*, *Trypsin*, *Papayotin* und *Emulsin* übten ebenfalls eine giftige Wrkg. aus. Die giftige Wrkg. ist bei den angeführten Verss. nicht auf das Vorhandensein anderer giftiger Stoffe zurückzuführen. Der Vf. führt diese Wrkg. auf eine besondere atomistische Beschaffenheit der Enzymmoleküle zurück, indem er annimmt, daß ihre Giftwirkung durch die in solchen Molekülen vorhandenen eigenartigen und heftigen Atomschwingungen verursacht ist. (Allgem. Brauer- und Hopfenzeitung 53. 2571—72. 9/9. Sep.) SCHÖNFELD.

L. Lichtwitz, *Bemerkungen zu der Mitteilung von J. Meisenheimer, St. Gambarjan und L. Semper „Anreicherung des Invertasegehaltes lebender Hefen“*. Die Studien des Vfs. (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 78. 129; C. 1912. II. 367) über die Schwächung der *Hefeninvertase* bei Züchtung auf Invertzucker sind in der kritischen Besprechung von MEISENHEIMER, GAMBARJAN und SEMPER (S. 982) teilweise unrichtig referiert. Vor allem scheint dem Vf. ein Vergleich zwischen den beiderseitigen Ergebnissen schon deswegen unangebracht, weil die Arbeitsbedingungen wesentlich voneinander abweichen. Unter den von MEISENHEIMER, GAMBARJAN u. SEMPER gewählten Versuchsbedingungen sind die Ergebnisse des Vfs. gar nicht zu erwarten. (Biochem. Ztschr. 56. 160—62. 4/10. [11/9.] Göttingen. Med. Univ.-Klinik.) RIESSER.

P. Lindner, *Bemerkungen zu A. J. Kluывers Mitteilung über die Assimilierbarkeit der Maltose durch Hefen*. Der Hinweis von KLUYVER (S. 603), daß die KAHLBAUMSche Maltose N-haltig ist und daher bei Hefeassimilationsverss. einen Fehler bedingen kann, hat den Vf. zu einer Revision seiner eigenen Verss. (vgl. Wchschr. f. Brauerei 27. 509; 28. 561; C. 1910. II. 1626; 1912. I. 510) über Assimilation verschiedener N-Quellen durch Hefen in Ggw. von Maltose oder Glucose veranlaßt. Die Maltose wurde durch Umkrystallisieren von den N-haltigen Verunreinigungen befreit. Bei Anwendung der Kombination Harnstoff-Glucose oder Harnstoff-Maltose ergab sich nunmehr kein Unterschied hinsichtlich der Verwertung der beiden Zucker. Auch die gerade in Verss. mit KAHLBAUMScher Maltose früher bestätigte Fähigkeit der Hefen, Luft-N zu assimilieren, muß nunmehr wieder in Frage gestellt werden; jedenfalls gaben neue Verss. mit gereinigter Maltose bisher widersprechende Resultate. Eine direkte Assimilation der Maltose durch die Hefe erscheint dem Vf. wahrscheinlich. Neuere Verss. über die Assimilation von Rohrzucker einerseits, Glucose u. Fructose andererseits durch *Sachsia suaveolens* weisen ebenfalls auf eine direkte Assimilierbarkeit des Disaccharids, ohne vorausgegangene Invertierung. (Biochem. Ztschr. 56. 163—66. 4/10. [20/8.]) RIESSER.

Eugen Rosenthal und Wladislans Bamberger, *Experimentelle Untersuchung über die Beeinflussung der Platinkatalyse durch Bakterienfiltrate*. Eine selbständige H_2O_2 zersetzende Wrkg. von Bakterienleibern und Bakterienfiltraten konnten die Vff. nur vereinzelt beobachten. Die Blutkatalase konnte durch reine unbeimpfte, sterile Bouillon gefördert werden in ihrer Wrkg. auf H_2O_2 ; die gleiche Wrkg. entfalteten Bakterienfiltrate, nur ist ihnen eine mehr intensive Wrkg. eigen. Die durch kolloidales Platin erzeugte Katalyse des H_2O_2 wird durch reine Bouillon gehemmt; Filtrate avirulenter Kulturen weisen eine weniger intensive Hemmung auf als die reine Bouillon. Demgegenüber entfalten Filtrate virulenter Keime eine noch viel

stärkere Hemmung der Platinkatalyse, als bei avirulenten Kulturen, beziehungsweise reiner Bouillon beobachtet werden kann. Vff. besprechen die möglichen Ursachen dieser Tatsachen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therap. I. Teil. 19. 9—18. 5/2. [2/4.] Budapest. Chem.-biolog. Lab. d. 4. Abt. d. St. Rochushospitals.)

PROSKAUER.

H. Dold und A. Hanau, *Über die Beziehung des Anaphylatoxins zu den Endotoxinen*. Desanaphylatoxierte Bakterien (Cholera-bakt.), d. h. Bakterien, welche durch wiederholte Vorbehandlung mit frischem Meerschweinchenserum ihrer Fähigkeit zur Anaphylatoxinbildung in vitro beraubt sind, liefern in vivo (Injektion in die Bauchhöhle der Meerschweinchen) kein Anaphylatoxin mehr. Solches Bakterienmaterial erwies sich aber bei intraperitonealer Verimpfung keineswegs als entgiftet, es war nur beträchtlich weniger giftig als das Kontrollmaterial, welches in der gleichen Weise statt mit Serum mit physiologischer NaCl-Lsg. vorbehandelt worden war. Vff. schließen daraus, daß die beim gewöhnlichen Endotoxinvers. (intraperitoneale Verimpfung von toten Bakterienleibern) auftretende Giftwrkg. aus 2 Tln. sich zusammensetzt: aus einer Anaphylatoxinwrkg. und der eigentlichen Endotoxinwrkg. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experiment. Therap. I. Tl. 19. 31—43. 5/8. [10/6.] Straßburg. Inst. f. Hyg. u. Bakteriolog. d. Univ.)

PROSKAUER.

Y. Fukuhara und J. Ando, *Über die Bakteriengifte, insbesondere die Bakterienleibesgifte. Immunisierender Effekt der verschiedenen Giftpräparate*. Vff. stellten Verss. mit Typhus-, Cholera- und Paratyphusgiften an u. kamen zu folgenden Schlüssen: Die Antiwaschwassersera zeigten keine antitoxische Wirkung. Die giftwidrige Wrkg. der Typhus- u. Cholerasera sind wesentlich auf eine spaltende Entgiftung zurückzuführen. Die Entgiftungsverss. mit Typhusbouillonfiltratserum zeigen eine unregelmäßige Serumwrkg. Auch Waschgifte, wie die Verss. mit Waschwassergiftserum, d. h. ausgewaschenen Bakterien, zeigten, ließen sich leicht entgiften. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experiment. Therap. I. Tl. 19. 207—15. 30/8. [30/6.] Osaka. Pathol. Bakt. Inet. in d. Med. Akad.)

PROSKAUER.

Kurt Poppe, *Über die Frage der Ubiquität der Paratyphusbacillen in Nahrungsmitteln*. Unter Berücksichtigung der in den mitgeteilten Untersuchungsergebnissen geschilderten Resultate muß unbedingt daran festgehalten werden, daß den Paratyphusbacillen eine erhebliche Verbreitung in der Außenwelt als Saprophyten nicht zukommt, so daß man von einer Ubiquität nicht sprechen kann. Im besonderen sind Paratyphusbacillen in unverdorbenen Wurst- u. Fleischwaren bei Verwendung geeigneter Nachweismethoden (die Ergebnisse bei Mäusefütterung müssen unberücksichtigt bleiben) nicht in einer so großen Zahl nachgewiesen worden, wie man bis vor einiger Zeit annahm. Die Beantwortung der Frage, ob die in einwandfreien Nahrungsmitteln gefundenen Bakterien der Paratyphusgruppe für Menschen pathogene Eigenschaften haben, hängt mit der Vielseitigkeit der Pathogenität der einzelnen Glieder der Paratyphusgruppe aufs engste zusammen, wenn auch im allgemeinen angenommen wird, daß der Bac. paratyphi B. vorwiegend pathogen für den Menschen und der Bac. supesterifer ausgesprochen tierpathogen ist, so ist doch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die tierpathogenen Vertreter der Paratyphusgruppe unter gewissen Bedingungen für Menschen krank machende Eigenschaften erwerben können. (Arch. f. Hyg. 80. 216—27. Berlin.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Netolitzky, *Ergänzungen zu „Nahrungs- und Heilmittel der Urägypter“*. (Vgl. Vff. Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 607; Die Umschau 45. 953;

C. 1911. II. 382). Es wird mitgeteilt, daß nach dem Vf. gewordenen Mitteilungen Mäuseessen noch heute in Ägypten geübt wird; allerdings dienen die Mäuse weder als Hungernahrung, noch als Medikament, wie Vf. annahm. — Anschließend werden noch einige alte und noch heute vorkommende Verwendungsarten der Maus angegeben als Zeichen des noch immer vorhandenen Glaubens an ihre Heilkraft. Weitere Bemerkungen betreffen einen Bericht über das Präparieren von Fischkonserven im heutigen Ägypten. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 425—27. 15/10. 3/9. Czernowitz.) RÜHLE.

W. I. Baragiola und W. Boller, *Sogenannte alkoholfreie Weine des Handels. Darstellung der Ergebnisse von Traubensaftuntersuchungen im Sinne der neueren chemisch-physikalischen Lehren.* (Vgl. BARAGIOLA, S. 179.) Im Eingang wird kurz bemerkt, daß Vf. im Gegensatz zum „Schweizerischen Lebensmittelbuche“ solchen unvergorenen, durch Pasteurisieren (Erwärmen) haltbar gemachten Säften nicht die Bezeichnung „Wein“ zuerkennen können, die vielmehr vergorenen Säften vorbehalten bleiben muß. Durch die weiterhin beschriebene eingehende Unters. zweier solcher unvergorenen Säfte hat sich ergeben, daß zwischen diesen Erzeugnissen u. frischem Traubenmoste wesentliche analytische u. physikalische Unterschiede bestehen. Es wird die Frage aufgeworfen, ob das Pasteurisieren als ein in hygienischer Beziehung künftig unbedenklich zuzulassendes Verf. der Kellerbehandlung betrachtet werden kann, weil durch das Erwärmen die Enzyme des Weines, die sicher eine Wrkg. auf den Körper haben, abgetötet werden.

Die Unters. beider Traubensäfte, bzgl. alkoholfreier Weine des Handels geschah nach chemisch-analytischen und chemisch-physikalischen Verff. im unvergorenen Zustande und nach der Vergärung; ein dritter Traubensaft von bekannter Zus. wurde nur chemisch-physikalisch untersucht. Die analytischen Ergebnisse wurden zur Aufstellung von Bilanzen der Extraktstoffe, der SS. u. der Asche benutzt, u. es hat sich gezeigt, daß die Berechnungsarten, die hierfür für Wein Gültigkeit haben, auch auf Traubensäfte Anwendung finden können. Durch chemisch-physikalische Bilanzierung der SS. u. Basen wurde ein Bild des Bindungszustandes der einzelnen organischen und anorganischen SS. des Weines gewonnen, ein Bild, das nach einer früheren Arbeit BARAGIOLAS (S. 179) auf rein chemisch-analytischem Wege nicht zu erlangen ist. — Wegen der weiteren Ergebnisse u. der Ausführung der Unters. im einzelnen, die sich der Wiedergabe in einem kurzen Referate entzieht, muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 369—408. 15/10. [15/7.] Wädenswil. Chem. Abt. d. schweiz. Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau.) RÜHLE.

L. Wolfrum und Joh. Pinnow, *Über Citronenessenz.* Auf Grund der eingehenden Erörterung ergeben sich für die Begriffsbestimmung, die Beurteilung u. die Gewinnung einer Citronenessenz folgende Sätze: 1. Citronenessenz ist der alkoh. Auszug aus den frischen Schalen der Citrone; er ist ausgezeichnet durch verschiedene Extraktivstoffe und phosphorsäurereiche Asche. Zur Herst. des Auszuges empfiehlt sich, die Schalen mit A. von 70 Raum-% gerade zu überschichten; künstliche Färbung des Auszuges ist unzulässig. — 2. Neben Schalenauszüge sind als Citronenessenz auch alkoh. Lsgg. von Citronenöl zuzulassen; die Lsgg. sollen 10% Öl, jedenfalls aber 0,3% Citral enthalten; Einhaltung der letzten Forderung entbindet von der ersten. — 3. Auch Gemische der unter 1. und 2. genannten Arten in beliebigem Verhältnisse, aber ohne weitere Verdünnung, sind zulässig.

Die Best. der Menge des in einer Citronenessenz vorhandenen Öles geschieht bei größeren Ölmengen unmittelbar aus dem Volumen des mit verd. NaCl-Lsg. ab-

geschiedenen Öles, bei geringen Mengen Öles aus der Vermehrung des Volumens des zu seiner Ausschüttung benutzten Petroleums. Im ersteren Falle gibt man in ein Zentrifugierröhrchen (Butyrometer zur Milchfettbest. nach GERBER) W., die zu prüfende Essenz und 10 ccm gesättigte NaCl-Lsg.; das Gesamtvolumen soll 22–23 ccm betragen. Nach vorsichtigem Mischen ohne Schütteln wird zentrifugiert. Der Inhalt eines Teiles der kalibrierten Röhre wurde zu 0,0125 ccm, die ihm entsprechende Menge Öles zu 0,01075 g ermittelt. Wenn weniger als 0,15 g Öl zugegen ist, also bei etwa 6 ccm einer Essenz mit weniger als $2\frac{1}{2}$ g Öl in 100 ccm, muß ein Lösungsmittel für das Öl zugesetzt werden; als solches hat sich bestes Petroleum (Kaiseröl) bewährt, von dem 0,3–0,5 ccm zu verwenden sind. In diesem Falle müssen die Röhrchen vor dem Zentrifugieren durchgeschüttelt werden. Neben dem Versuchsröhrchen ist ein in gleicher Weise, aber mit verd. A. statt mit Essenz beschicktes Kontrollröhrchen einzulegen. Zur Best. von Ölmengen unter 0,8% (bezgl. 0,08 g) und besonders zur Best. des Ölgehaltes im alkoh. Auszuge der Citronenschalen empfiehlt sich die Best. der Polarisation des benzolischen Auszuges unter Berücksichtigung des Volumens der Essenz und der Benzolschicht. Die spezifische Drehung des Citronenöles in benzolischer Lsg. weicht wenig von der des reinen Öles ab und steigt deshalb auch nur wenig mit Erhöhung der Konzentration an. Für die Umrechnung in g Öl kann vielleicht als Mittelwert $[\alpha]_D = 70^\circ$ W. gesetzt werden. Die spezifische Drehung des Citronenöles ändert sich beträchtlich mit dem Wechsel des Lösungsmittels und der Konzentration. Die Refraktion des Citronenöles nimmt bei Luftzutritt stark zu infolge B. stark lichtbrechender Stoffe. Wegen aller Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 409–22. 15/10. [24/8.] Bremen. Chem. Staatslab.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

K. Aoki und H. Kodama, *Beitrag zur Frage der Immunisierung mit abgetöteten Trypanosomen*. Es gelang den Vff. nicht, Kaninchen, Ratten u. Mäuse durch Vorbehandlung mit Aufschwemmungen abgetöteter Dourinetrypanosomen gegen eine nachfolgende Infektion mit demselben Trypanosomen zu schützen. Auch durch die Vorbehandlung mit sehr großen Mengen getrockneten Trypanosomenmaterials konnten weder Kaninchen, noch Ratten gegen die Infektion mit Dourinetrypanosomen geschützt werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experiment. Therap. I. Tl. 18. 693 bis 700. 26/7. [5/6.] Straßburg. Inst. f. Hyg. u. Bakteriologie.) PROSKAUER.

M. Tsurumi, *Über die Präcipitation und Komplementbindung mit Cuorin bei Lepra und die Beziehungen von Cuorin und Lecithin zu Lepraseren bei den Reaktionen*. In den meisten Fällen von Lepra, besonders von Knotenlepra, fällt die Präcipitnrk. mit Cuorin positiv aus. Die Komplementbindung mit Cuorin als Antigen fiel ebenfalls bei Lepra positiv aus. In der Herzbeutelflüssigkeit und im Pleuralexsudat einer Lepraleiche ließen sich beide Antikörper nachweisen, sie fehlten aber in der Galle. Der komplementbindende Antikörper für Cuorin bei Lepra geht bei Präcipitation ins Präcipitat über. Der komplementbindende Antikörper und die Präcipitine gegen Cuorin verändern sich wesentlich, wenn sie 30 Minuten lang auf 63° erhitzt werden. Also stehen beide Antikörper in innigem Zusammenhang. Es besteht keine Beziehung zwischen Cuorin u. Lecithin bei den Rkk., also sind Präcipitation und der komplementbindende Antikörper gegen Cuorin bei Lepra von denen gegen Lecithin ganz verschieden. (Ztschr. f.

Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Tl. 19. 19—30. 5/8. [6/6.] Tokio. Inst. f. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

L. Horowitz, *Zur Frage über Cholera-toxine und Antitoxine*. Die giftigsten Filtrate konnte Vf. mittels Züchtung der Cholera-vibrionen in Bouillon mit 1% Glucosegehalt gewinnen. In eiweißfreien Nährmedien ergibt die Endotoxinlag. von Cholera-bakterien keine Biuretrk., woraus sich schließen läßt, daß die Endotoxine nicht eiweißartiger Natur sind, sondern vielmehr toxische Abbauprod. der Proteine der Cholera-bakterienzelle vorstellen. Die Cholera-kulturen in Glucosebouillon, die nach 3—4 Tagen große Mengen gel. Endotoxine enthalten und dabei eine sichere Autosterilisierung erleiden, erweisen sich als sehr geeignet für Immunisierungszwecke. In vitro, ohne Zusatz von Komplement, werden Toxine durch Serum nicht abgebaut; diese Wrkg. tritt nur im Tierkörper oder in vitro mit Zusatz von Komplement zutage. Es scheinen sich also Verhältnisse wie bei der Bakteriolyse abzuspielen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Tl. 19. 44—65. 5/8. [12/6.] Petersburg. Städt. Unters.-Amt u. Hyg. Lab.) PROSKAUER.

W. Kolle, O. Hartoch, O. Rothermundt und W. Schürmann, *Chemotherapeutische Experimentalstudien bei Trypanosomeninfektionen*. Es gelingt sowohl mit dem metallischen Sb, als auch mit den verschiedenen wasserunlös. organischen und anorganischen Sb-Präparaten, sofern diese das Sb nur in 3-wertiger Form enthalten, bei intramuskulärer Injektion Mäuse zu heilen. Das Antimontrioxyd (*Trixidin*) ist von allen bisher bekannten Antimonpräparaten bei intramuskulärer Injektion das wirksamste, bezogen auf den chemotherapeutischen Koeffizienten u. die Dauersterilisierung, wobei es gelingt, durch 1 oder 2 intramuskuläre Injektionen von absolut ungiftigen Dosen des Trixidins die Dauersterilisierung infizierter Mäuse in 100% Fälle durchzuführen. In bezug auf den Index 1 : 100 steht das Antimontrioxyd nicht nur weit über allen Antimonpräparaten, sondern überhaupt über allen unl. bisher bekannten chemotherapeutischen Mitteln. Es ist möglich, die akuten und chronischen Infektionen kleiner Tiere, die mit Nagana-, Dourine- oder Schlafkrankheitstrypanosomen infiziert sind, durch die kutane Anwendung des metallischen Antimons oder bestimmter unl. Antimonverb. in Salbenform in einem großen Prozentsatz zu heilen, ohne daß die geringsten toxischen Wrkgg. der Medikamente akuter oder chronischer Natur zur Wrkg. gelangen. Die chemotherapeutische Sonderstellung der unl. depotbildenden, langsam resorbierbaren Antimonverb. läßt sich auch durch die prophylaktischen Wrkgg. des Antimontrioxyds demonstrieren. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Tl. 19. 66—97. 5/8. [14/6.] Bern. Univ. Inst. f. Hyg. u. Bakteriol.) PROSKAUER.

Marcel-V. Le Fèvre de Aric, *Über die Wrkg. des kolloidalen Silbers auf die Phagocytose*. Unter dem Einfluß der intramuskulären Einspritzung einer elektrisch dargestellten Lag. kolloidalen Silbers (Elektragols) nimmt sowohl beim Meerschweinchen als Kaninchen das phagocytäre Vermögen der weißen Blutkörperchen auf Colibacillen zu. Bei beiden Tieren übt die intramuskuläre Einspritzung des kolloidalen Silbers entweder keinen oder einen ungünstigen Einfluß auf die Phagocytose der *Pyocyanusbacillen* u. der *Staphylokokken* aus. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Tl. 19. 98—114. 5/8. [15/6.] Brüssel. Therapeut. Lab. Univ.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

K. Busz und F. W. Rüsberg, *Mineralogisch-chemische Untersuchungen an Olivin- und Melilithkrystallen in Hochofenschlacken*. I. Mineralien der Olivin-Gruppe. a) *Fayalit*. Eine Stufe bestand aus Fayalit, dessen Zus. 1. fast der theoretischen des reinen Eisenorthosilicats entspricht. D.¹⁵ 4,28. — b) *Manganfayalit*. Einem solchen kommt auf Grund von Analyse 2. die Formel $3\text{Fe}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mn}_2\text{SiO}_4$ oder $\text{Fe}_3\text{MnSi}_2\text{O}_8$ zu, dabei wurden 1,45 S als isomorphes Gemenge von (Fe, Mn)S berechnet. D.¹⁹ 4,25. Ein anderer Manganfayalit enthielt von ihm nicht trennbare Spinelleinlagerungen. Es betrug nämlich in konz. HCl der Spinellrückstand nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. 5,75%, nach 48 Stdn. 3,65%, derselbe ist also l. Die Analysen 3a. (durch Aufschließen mit Soda, 3b. durch Lösen in konz. HCl) ergeben demnach kein genaues Bild von der Zus. des Fayalits, in der Hauptsache scheint derselbe aus $5\text{Fe}_2\text{SiO}_4 \cdot 1\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ zu bestehen. Der *Spinell* hatte die Zus. 4., welcher die Formel $3\text{R}^{10}\text{O} \cdot 2\text{R}_2^{\text{III}}\text{O}_3$ entspricht. — c) *Kalkolivine* waren teils Eisenmangan-kalkolivin [$10\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 6(\text{Fe, Mg})_2\text{SiO}_4 \cdot 3\text{Mn}_2\text{SiO}_4$] mit D.⁸ 3,341 und Zus. 5., teils Magnesiummangan-kalkolivin (D.^{22,5} 3,19), der mit jüngerem Melilith vergesellschaftet war. Sie sind optisch negative Doppelsalze vom Typus $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{R}_2\text{SiO}_4$ (R = Fe, Mn, Mg), auf deren Winkelverhältnisse CaO einen vorherrschenden Einfluß ausübt, und die sich aus einem Schmelzmagma R_2SiO_4 (R = Ca, Fe, Mn, Mg) — also Verhältnis des Sauerstoffs der Basen zu dem der Säuren etwa = 1 — bilden.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	MnO
1.	29,59	1,54	—	—	69,18	Sp.
2.	27,79	0,39	—	—	51,90	17,44
3a.	28,41	3,09	—	0,60	51,99	10,19
3b.	28,13	2,42	—	0,55	49,65	9,68
4.	—	16,03	50,55	—	—	4,57
5.	33,17	—	—	—	18,97	11,21
6.	39,84	4,34	0,12	—	—	2,30
7.	42,39	1,09	—	—	1,30	4,38

	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	S	Summe
1.	—	—	—	—	Sp.	—
2.	—	0,88	—	—	1,45	99,85
3a.	2,65	3,29	—	—	—	100,22
3b.	2,92	2,26	—	—	—	100,09 ¹⁾
4.	12,34	17,56	—	—	—	—
5.	2,09	35,11	—	—	—	100,55
6.	10,20	36,03	4,37	2,01	—	99,21
7.	12,16	39,10	—	—	—	100,42.

¹⁾ +4,48% in HCl unl.

— II. Mineralien der Melilithgruppe bilden in Hochofenschlacken große, einfache, wohlausgebildete Krystalle (Prismen, Würfel, dünne oder dicke Tafeln), die teilweise Pflöckstruktur aufweisen und entweder schwarz (Einschlüsse von durch Schwefeleisen schwarz gefärbtem Glas) oder grün (Einschlüsse von Mangansulfid) gefärbt sind. Die Analysen wasserklarer Krystalle ergaben die Zahlen unter 6. (D. 2,957) und 7. Nach VOGT sollen die Melilithe Mischungen des Akermanit ($4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$) und des Gehlenit-silicats ($3\text{R}^{10}\text{O} \cdot \text{R}_2^{\text{III}}\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) sein, im vorliegenden Falle kommt man aber nicht auf Akermanit, wenn man die mögliche Gehlenit-

menge abzieht. Will man die Melilithe als Mischungen zweier Grundverb. auffassen u. soll die eine dem Gehlenit entsprechen, so ist die andere ($R_3^{11}Si_2O_7$) von der Diorthokieselsäure herzuleiten, deren Bleisalz (Barysilit, $Pb_3Si_2O_7$) bekannt ist. Will man aber VOGTS Auffassung in bezug auf die optisch-positiven, künstlichen Melilithe beibehalten, so muß man annehmen, daß neben $Ca_2Si_2O_5$ gelegentlich auch Akermanit auftritt. Man kann aber schließlich auch 3 Grundverb.: $3R^{10}O \cdot R_3^{10}O_3 \cdot 2SiO_2$ mit Ca_2SiO_4 u. $CaSiO_3$ annehmen, wobei $Ca_3Si_2O_7$ als von den beiden letzteren bestehend gedacht ist (vgl. HLAWATSCH, TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. 23. 415). (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 625—34. 15/10. Münster.) ETZOLD.

M. Lazarević, *Nochmals „zu Tućans Bauzitfrage“*. Vf. weist den Vorwurf zurück, daß er TUĆAN (S. 613) falsch zitiert habe. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 600—1. 1/10. Wien.) ETZOLD.

F. Angel, *Über Wolkonskoit*. Das dunkelgrüne Material stammte aus permischen, kalkigen Sandsteinen im Gebiete nahe dem großen Chromeisenerzvorkommen des Ural entspringender Flüsse. Härte ca. 1, D. 2,337. Die Wolkonskoite sind Mineralgele, deren Wassergehalt eine Funktion des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft ist. Beim Erhitzen bis zu 280—300° wird die Substanz braunschwarz u. die grüne Farbe erscheint beim Abkühlen nicht wieder. Die Aufschließung erfolgt durch wiederholtes Aufschmelzen mit Kaliumnatriumcarbonat oder Kaliumbisulfat. Material von Perm hatte Zus. 1., solches von Echinovka 2.; daraus ergab sich die Formel $(H_2, Mg, Fe, Ca)_3(Cr, Fe, Al)_2Si_2O_{12}$, welche sehr an die des Uwarowits erinnert, nur daß dessen CaO-Gehalt hier ein hoher Gehalt an chemisch gebundenem W. gegenübersteht. — Ein *künstliches Chromkieselsäuregel* wurde durch Zusammenrühren der stark verd. Lsgg. von Natronwasserglas und grünem Chromchlorid und Dialyse erhalten. Dasselbe verhielt sich wie Wolkonskoit und wurde allmählich immer schwerer l. Die Zus. steht unter 3., woraus Vf. die Formel $n(H_6Cr_2Si_2O_{12}) + m(H_4SiO_4)$ oder, wenn an Stelle der einfachen Orthokieselsäure eine Polymerisation vermutet wird, $3n(H_6Cr_2Si_2O_{12}) + m(H_{12}Si_2O_{12})$ herleitet. Der erste Teil der Formel ist eine komplexe Chromkieselsäure (*Chromgranatkieselsäure*), aus der dreifachen Orthokieselsäure durch Ersatz von 6H durch Cr_2 ableitbar.

	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	H ₂ O über 160°	H ₂ O bis 160°	Summe
1.	36,04	24,79	0,63	4,60	4,65	2,33	4,88	6,65	15,17	99,74
2.	37,14	22,77	4,33	2,13	3,46	2,77	4,09	7,38	15,53	99,60
3.	40,33	28,47	—	—	—	—	—	14,06 ¹⁾	16,86 ²⁾	99,72.

¹⁾ gebunden, ²⁾ adsorbiert.

(Ztschr. f. Krystallogr. 52. 568—79. 2/9. Graz.)

ETZOLD.

H. A. Brouwer, *Neue Funde von Gesteinen der Alkalireihe auf Timor*. Unter Beifügung von Analysen werden Alkalitrachyte und Keratophyre, shonkinitisch-thermalitische Gesteine und Kamptonite beschrieben, die samt und sonders Seltenheiten im niederländisch-ostindischen Archipel sind. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 570—76. 15/9. Batavia.) ETZOLD.

Helge Backlund, *Über chemische Veränderungen in mechanisch deformierten Gesteinen*. Auf dem Cerro Negro in der Pampaebene Argentinien's erweist sich das gesamte Gestein durch Druckmetamorphose in der auffälligsten Weise umgewandelt. Es sind aus einem grobporphyrischen, von pegmatitischen u. aplitischen

MM. durchsetzten Granit durch Pressung, Durchklüftung und längs der Klüfte erfolgte Reibung gneisartige u. mylonitische Gesteine hervorgegangen. Vf. beschreibt diese Gesteine u. führt Analysen DITTRICHs an von 1. ebenkörnigem, roten Gneis, 2. Fleckengneis, 3. grauem Gneis u. 4. aus diesem mutmaßlich hervorgegangenem, hellgrauen, gestreiften Mylonit. Die Analysen, wegen deren auf das Original verwiesen sei, zeigen recht erhebliche Abweichungen, doch will es durch sie und den Vergleich mit anderen von ähnlich deformierten Gesteinen nicht gelingen, einer gesetzmäßigen Veränderung auf die Spur zu kommen. Jedenfalls kann die chemische Analyse nicht immer Aufschluß über die Zugehörigkeit, Herkunft und Natur zweifelhafter u. schwer zu deutender Gesteine eines alten, stark gestörten Grundgebirges geben. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 593—600. 1/10. 634—42. 15/10. Buenos Aires.) ETZOLD.

Bruno Doss, *Über die Herkunft des Naturgases auf der Insel Kokskar im Finnischen Meerbusen nebst Bemerkungen über die Entstehung der Insel.* Auf der 30 km nordöstlich von Reval gelegenen Insel zeigten sich beim Bohren nach W. Gasausströmungen von bisweilen großer Heftigkeit. Das Gas brannte, angezündet, mit 4 m langer Flamme, wurde von H. VON WINKLER (Chem.-Ztg. 1905. 670; C. 1905. II. 852) untersucht und wird noch immer zur Beleuchtung des Leuchturms u. in der Hauswirtschaft des bedienenden Personals verwendet, wobei mehr Gas austritt, als verwendet werden kann. Während MICKWITZ in Zeitungsartikeln das Gas auf durch den Diluvialgletscher verschleppte und gleichsam zusammengekehrte organische Reste zurückführte, tritt Vf. dafür ein, daß dasselbe aus dem Dictyonemaschiefer oder aus untersilurischem Brandschiefer stammt. Für diese Auffassung sprechen analytische und Destillationsbefunde. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 601—10. 1/10. Riga.) ETZOLD.

Svante Arrhenius, *Widerlegung der physikalischen Einwände gegen die Kohlen-säuretheorie.* Vf. hält seine Behauptung über den *Einfluß der atmosphärischen Kohlen-säure auf die Temperaturverhältnisse der Erde* aufrecht. Durch Neuberechnungen hat er gefunden, daß ein Sinken des atmosphärischen Kohlen-säuregehaltes auf 50% genügt, um die Temp. auf diejenige der Eiszeit (d. h. um 4,5°) herabzusetzen. Die frühere Berechnung hatte ein Sinken auf 42% verlangt, welche Ziffer Vf. für die wahrscheinlichere hält. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 582—83. 15/9.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

H. F. Strumphler, *Die Bestimmung von organischen Stoffen im Wasser für technische Zwecke.* Bei der Best. organischer Stoffe in Kesselwasser usw. kann man KMnO_4 $\frac{1}{10}$ -n. statt $\frac{1}{100}$ -n. gebrauchen. Die Best. wird folgendermaßen ausgeführt: 100 ccm W. werden mit 10 ccm H_2SO_4 1:3 angesäuert und 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Oxalsäure zugesetzt; dann wird erhitzt u. so viel KMnO_4 zugesetzt, daß die Farbe stark rosa bleibt. Nach 10 Min. langem Kochen wird mit Oxalsäure $\frac{1}{10}$ -n. entfärbt und mit KMnO_4 auf schwach Rosa zurücktitriert. Dabei muß für das KMnO_4 eine sehr schmale Bürette verwendet und das Volumen der ausfließenden Tropfen bestimmt werden. (Chemisch Weekblad 10. 820—21. 13/9. Oldenzaal.) SCHÖNFELD.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Allgemeine Betrachtungen über die Verfahren der Maßanalyse* (S. 617). Es wird allgemein die Verwendung titrierter Normallegg. und titrierter empirischer Lsgg. besprochen und ersteren vor letzteren der Vorzug

gegeben. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 31. 124—27. September. Lima [Peru].) RÜHLE.

E. H. Riesenfeld und G. Pfützer, *Über den spektralanalytischen Nachweis der Erdalkalien im Gange der qualitativen Analyse. II.* (I. Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2628; C. 1906. II. 1358.) Es wird ein *Apparat zur Erzeugung von Bogen-spektren* beschrieben, der sich zum Nachweis der Erdalkalien im Gange der qualitativen Analyse besser eignet als der Spektralbunsenbrenner, da er auch *Magnesium* nachzuweisen gestattet, das im Bunsenbrenner kein Emissionsspektrum zeigt, u. der beim *Nachweis von Calcium, Strontium u. Barium* den Bunsenbrenner an Empfindlichkeit um das 20—2000-fache übertrifft. — Zum Nachweis der Erdalkalien dienen am besten die in nachstehender Tabelle angezeigten Linien. Diese konnten noch deutlich wahrgenommen werden in Lsgg., welche in 1 cem enthielten: $a = \text{mg Salz}$ + aq ; $b = \text{mg Metall}$:

	a	b
Ba: 493,4 $\mu\mu$ und 455,4 $\mu\mu$	0,01	0,006
Sr: 460,8 „ „ 421,6 „	0,1	0,03
Ca: 612,2 „ „ 422,7 „	0,01	0,002
516,8 }	1,0	0,1.
Mg 517,3 } „		
518,4 }		

Zum Nachweis des Kaliums eignet sich der Bogenapp. nicht. Die Grenze der Nachweisbarkeit liegt bei einem Gehalt von 20 mg KCl oder 11 mg K in 1 cem. Hingegen läßt sich der Flammenbogen zur Unterscheidung wägbarer und unwägbarer Mengen von *Natriumsalzen* benutzen. Während die D-Linie (589,3 $\mu\mu$) im Bogen- wie im Bunsenbrenner schon durch die geringen Natriumspuren, die sich stets in der Laboratoriumsluft, im dest. W. usw. befinden, hervorgerufen wird, tritt bei wägbaren Natriummengen im Lichtbogen neben anderen Linien des Natriumspektrums besonders auch die von 568,6 $\mu\mu$ Wellenlänge hervor. Und zwar liegt die Grenze der deutlichen Sichtbarkeit dieser Linien bei einem Gehalt von 0,04 mg Natrium in 1 cem. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3140—44. 25/10. [29/8.] Chem. Univ.-Lab. Freiburg i. Br. Abt. naturwiss.-mathemat. Fakultät.) BLOCH.

Ivar Bang, *Über die Chlorbestimmung im Blute.* Die von ROGÉE u. FRITSCH (S. 993) empfohlene *Best. des Cl im Blute* nach Enteiweißung mittels kolloidalen Eisenhydroxyds ist keine Verbesserung des von LARSSON (Biochem. Ztschr. 49. 479; C. 1913. I. 1724) empfohlenen Verf., da die Eisenmethode eine Beseitigung der die Cl-Titration beeinträchtigenden Körper nicht gewährleistet. Auch eine Zeitersparnis bedeutet die Methode von ROGÉE und FRITSCH nicht. (Biochem. Ztschr. 56. 158. 4/10. [24/8.]) RIESSER.

Ivar Bang, *Antikritik gegen Hattas Kritik der Zuckerbestimmungsmethode von Bang.* Die von HATTA (S. 541) als Fehler der BANGschen Zuckerbestimmungsmethode I bezeichnete Selbstreduktion der Cu-Lsg. ist dadurch vorgetäuscht worden, daß HATTA in den Kontrollvers. die Cu-Lsg. ohne Zusatz, statt gemäß Vorschrift, unter Zusatz von 10 cem W. kochte. Dadurch mußte eine Konzentrierung der Cu-Lsg. beim Kochen eintreten. Überdies könnte selbst eine wirkliche Selbstreduktion für die Genauigkeit des Resultats keine Rolle spielen, da die Cu-Werte überall empirisch gefunden sind. (Biochem. Ztschr. 56. 159. 4/10. [24/8.]) RIESSER.

Thure Sundberg, *Über die Berechnung des Cocosfettgehaltes in Butter nach Polenske.* Erörterungen über die Berechnungsart auf Grund der REICHERT-MEISZL-

schen und POLENSKESchen Zahl (vgl. POLENSKE, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 7. 273; Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 20. 545; C. 1904. I. 905). (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 422—24. 15/10. [18/8.] Stockholm. Lab. des Gesundheitsamtes der Stadt.) RÜHLE.

W. Herbig, *Über den Prozentgehalt der Türkischrothöle*. Nach Vf. darf für den Prozentgehalt sulfurierter Öle im Handel nur die genaue quantitative Best. des Gesamtfettes maßgebend sein. Die noch immer in der Handelspraxis übliche volumetrische Methode der Gesamtfettbest. ist als gänzlich ungenau (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13. 187; C. 1906. II. 1462) zu verwerfen und vorteilhaft durch die gewichtsanalytische unter Benutzung des App. von RÖHRIG (Färber-Ztg. 23. 89; C. 1912. II. 1934) zu ersetzen. Hinsichtlich der Wirksamkeit der einzelnen Bestandteile der Rohöle als Ölbeize ist wohl anzunehmen, daß den Sulfofettsäuren, bezw. Oxyfettsäuren die Hauptbedeutung zukommt. Der Wirkungswert eines Rohöles hängt aber außerdem auch von der Mitarbeit der freien Fettsäuren, des Neutralfettes und auch der durch Polymerisation entstehenden Körper ab. Die Wertmessung geschieht am einfachsten und besten nach Vf. durch Best. des Gesamtfettes durch h. Behandlung mit HCl. Die Abscheidung der chemisch gebundenen H_2SO_4 erfolgt fast vollständig schon in der Kälte und ist bereits nach kurzem Erhitzen vollständig. Die Best. der Säurezahl oder der Verseifungszahl im abgeschiedenen Fett bietet keine Gewähr, am ehesten noch die gewichtsanalytische Gesamtfettbest., vielleicht unter besonderer Berücksichtigung des Gehaltes an gebundener H_2SO_4 . (Seifensieder-Ztg. 40. 906—8. 20/8. Chemnitz.) ROTH-Cöthen.

M. Rhein, *Über die biologische Differenzierung normaler Tierharnen mit Hilfe der anaphylaktischen Reaktion*. Mit Hilfe der Rk. ließen sich n. Tierharnen voneinander unterscheiden. Die Unterscheidung versagte bei den Harnen verwandtschaftlich nebeneinander stehender Individuen, wie z. B. Ziege und Hammel, Mensch und Affe. Ein 1 Stde. lang gekochter, 1 Monat lang gefaulter und 1 Monat lang angetrockneter n. Menschenharn hatte seinen antigenen Charakter verloren. In einwandfreien geruchlosen, aus biologischen Körpern fließenden Abwässern war durch Anaphylaxie kein Menscheneiweiß mehr nachzuweisen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie, I. Tl., 19. 143—55. 30/8. [19/6.] Straßburg. Inst. f. Hyg. u. Bakter.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

Hugo Ditz, *Nochmals über das vermeintliche Vorkommen eines Peroxyds in dem der Einwirkung der Luft ausgesetzten Kalkhydrat*. Im Anschluß an die kürzlich (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 208; C. 1913. I. 1470) mitgeteilte Widerlegung des vermeintlichen Beweises für die B. eines Peroxyds bei der Einw. von Luft auf Kalkhydrat wendet sich Vf. gegen die erneuten Ausführungen VAUBELS (S. 547). Nach Ansicht des Yfs. sind sämtliche von VAUBEL für den Nachweis von Superoxyd im Kalkhydrat mit angeblich positivem Erfolg angewendeten Rkk. für diesen Zweck unsicher, bezw. unbrauchbar. Ebenso sind seine sämtlichen angegebenen Resultate über die „quantitative“ Best. des Superoxyds unrichtig, da die Anwendung seiner Methode hier prinzipiell unstatthaft und das Superoxyd auch mittels der sehr empfindlichen und charakteristischen Titansäurereaktion qualitativ nicht nachweisbar ist. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 443—56. 17/9. [Juli.] Prag.) POSNER.

Hugo Ditz und Franz Kanhäuser, *Über das Vorkommen und die Art der Bildung von Nitrit und Nitrat in der Einwirkung der Luft ausgesetztem Kalk-*
XVII. 2.

hydrat und anderen Verbindungen. Wie DITZ gefunden hat, sind die von VAUBEL mitgeteilten Rkk. des der Einw. der Luft ausgesetzten Kalkhydrats nicht auf Peroxyd (vgl. das vorstehende Ref.), sondern auf Eisen- und Manganverbb., sowie auf das durch Einw. der Luft gebildete Nitrit zurückzuführen. Die Vf. haben nun die möglichen Entstehungsursachen für die Nitritbildung weiter untersucht. Sie geben zunächst eine Übersicht der bisher zu dieser Frage veröffentlichten älteren Arbeiten. In der vorliegenden Arbeit wird nachgewiesen, daß Kalkhydrat aus der Luft allmählich geringe Mengen von salpetriger S. aufnimmt, aber nicht etwa die Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff in der Luft veranlaßt. Auch eine Oxydation von Ammoniak wird durch Kalkhydrat nicht bewirkt. Nach mehreren Wochen konnten neben Nitrit auch Nitrate nachgewiesen werden. Die quantitative Prüfung ergab, daß die Menge der aufgenommenen salpetrigen S. anscheinend nach relativ kurzer Zeit ein Maximum erreicht und dann nicht mehr oder nur noch unwesentlich zunimmt. Wahrscheinlich ist dies darauf zurückzuführen, daß in der Oberflächenschicht durch Einw. der Kohlensäure das Kalkhydrat bald in Carbonat übergeht und letzteres, wie besondere Verss. zeigen, salpetrige S. nur wenig aufnimmt. Vielleicht spaltet auch Kohlensäure aus dem einmal gebildeten Nitrit wieder salpetrige S. ab. Die Menge der aufgenommenen Salpetersäure ist geringer als die der salpetrigen S. Auch mit Gemischen von Kalkhydrat und Eisenrost wurden Verss. angestellt. Auch hier war die B. von Stickstoffsäuren weder durch Oxydation von Stickstoff, noch von Ammoniak nachzuweisen. Die Menge des gebildeten Nitrats war hier größer als die des Nitrits und verhältnismäßig größer als bei den Verss. mit eisenfreiem Kalkhydrat. Ob durch gefälltes Eisenhydroxyd die Oxydation von Stickstoff oder Ammoniak bewirkt werden kann, wie von anderer Seite behauptet worden ist, muß noch geprüft werden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 456 bis 479. 17/9. [Juli.] Prag.)

POSNER.

E. Zschimmer, Das Fluorglas. Das mit hohen Fluorgehalten (8–10% reines Fluor) herstellbare Fluorglas geht im mittleren Brechungsindex (Natriumlinie) bis auf den Wert $n = 1,45$ (Flußspat hat 1,43) herab, in der „relativen Brechung“ (mittlere Brechung minus 1 durch mittlere Zerstreuung) hinauf bis auf den Wert $v = 70$ (Flußspat 95–97). Beim gewöhnlichen Kronglas sind die entsprechenden Konstanten $n = 1,52$ und $v = 59$. Die Brechung und Zerstreuung des Quarzglases ($n = 1,458$, $v = 67,6$) kann durch Fluorglas genau nachgeahmt werden, obwohl diese beiden Gläser chemisch völlig verschiedene Beschaffenheit haben. (Umschau 17. 629–30. 26/7.)

BLOCH.

Ulrich Raydt, Poröse Metalle. Besprechung dieser Erfindung von H. J. HANNOVER in Kopenhagen. (Umschau 17. 270–73. 14/3.)

BLOCH.

L. Brancourt, Beitrag zum Studium der Melasse. Im Anschluß an die Veröffentlichung ROUBÍNEKS (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 341; C. 1913. I. 1843) bespricht Vf. die beim Auskrystallisieren von Zucker aus Melasse obwaltenden Verhältnisse; es wird den Ausführungen ROUBÍNEKS beigetreten und der von anderer Seite behauptete Einfluß organisch-saurer Ca-Salze auf die Krystallisation als nicht vorhanden nachgewiesen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 31. 104–8. September.)

RÜHLE.

O. Fürnrohr, Zur Schaumhaltigkeit der Biere. Zur Unters. des Bieres auf seine schaumhaltende Eigenschaft wurde es zunächst auf eine besondere Art entkohlensäuert. Während der Entkohlensäuerung steigt der Schaum höher u. setzt sich langsamer ab bei Bieren mit größerem Gehalt an schaumhaltenden Eiweiß-

stoffen, als bei Bieren mit geringerem Anteil der schaumhaltenden Stoffe. So bietet diese Art der Entkohlensäuerung ein gewisses Kriterium für die Schaumbaltigkeit des Bieres. Die Natur der schaumhaltenden Eiweißstoffe wurde durch CuSO_4 -, ZnSO_4 - und Phosphorwolframsäurefällungen festgestellt. Durch Filtrieren des Bieres werden schaumhaltende Bestandteile entfernt, und zwar hauptsächlich Primäralbumosen. Es werden sodann die Resultate einer Malzunters. mitgeteilt, aus denen hervorgeht, wie man sich die im Malz befindlichen schaumhaltenden Eiweißstoffe für das zu werdende Bier 1. von vornherein im Sudhause bewahrt oder 2. sie im Sudhause erzeugen kann und 3. sie bei falsch angewandtem Sudverfahren durch raschen Abbau der Eiweißstoffe einbüßt. Das Malz wurde auf die diastatische und peptische Kraft bei verschiedenen Temp. untersucht und die Resultate in eine Kurventafel (s. im Original) eingetragen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 36. 473—75. 27/8. 481—88. 4/9.) SCHÖNFELD.

B. Seibriger, *Über die Löslichkeit der Inhaltsstoffe des Hopfens* (vgl. Wchschr. f. Brauerei 30. 177 A. 196; C. 1913. I. 2005). Es gelang dem Vf., festzustellen, daß die in PAe. II. α - und β -Bittersäure nach längerem Stehen in eine in PAe. unl. Form übergehen. Diese Prodd. schmecken bitter im Gegensatz zur üblichen Annahme, daß die in PAe. unl. Anteile des Hopfens weder bitter, noch antiseptisch sind. In CCl_4 sind diese Umwandlungsprodd. l. (Wchschr. f. Brauerei 30. 530. 4/9. Berlin. Rohstoff-Stickstoffabteilung d. Versuchsanst. f. Brauerei.) SCHÖNFELD.

W. Windisch und Derz, *Über den Einfluß der Reaktion auf die Stärkeverzuckerung mit besonderer Berücksichtigung der Phosphate*. Nach einer demnächst zur Veröffentlichung kommenden Methode wurden die Mengen der primären und sekundären Phosphate im Malzauszug bestimmt. Es ergab sich, daß die l. Phosphorsäure vorwiegend als primäres Phosphat vorliegt. Zwecks Prüfung des Verhaltens der Diastase gegen SS., Alkalien, bezw. gegen saure und alkal. Salze wurden diese Stoffe zu einer 2%ig. Stärkelsg. zugesetzt, die auf 10 ccm 0,1—1,0 ccm Malzauszug enthielt. Die diastatische Kraft wurde nach LINTNER bestimmt. Die tabellarisch zusammengestellten Resultate ergaben folgendes: Die diastatische Kraft und die gebildete Maltose nimmt mit steigendem Säurezusatz ab. Zur Vernichtung der diastatischen Kraft genügen 3,6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 , bezw. 16 ccm NaOH $\frac{1}{10}$ -n. auf 100 ccm Malzauszug. Da zur Neutralisation von 100 ccm Malz gegen Methylorange 3,5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 verbraucht wurden, so geht daraus hervor, daß die kleinsten Mengen H_2SO_4 absolut schädlich für die diastatische Wrkg. sind. K_3PO_4 wirkt ebenso schädigend wie SS. und Basen, K_2HPO_4 wirkt hemmend, KH_2PO_4 wirkt bei Zusatz großer Mengen fördernd. — Die Übertragung dieser Versuchsergebnisse auf praktische Verhältnisse war schwierig. Es wurde dem Brauwasser S. zugesetzt bis zur neutralen Rk., um die alkal. Rk. der Würze herabzusetzen; es trat aber das Gegenteil ein, die Würze war stärker alkal. gegen Methylorange. Dies trat selbst beim Übersäuern des Carbonatwassers ein. Vermutlich gehen während des Maischens große Mengen organischer Salze und anderer alkal. reagierender Stoffe in Lsg. Die Acidität steigt nicht proportional mit der Menge der zugesetzten S. Die gleichen Regeln zeigten sich beim Säuern mit Bacillus Delbrücki. (Wchschr. f. Brauerei 30. 533—37. 11/9.) SCHÖNFELD.

F. Schönfeld, *Die Malze des letzten und vorletzten Jahres in ihrem Gehalt an Mineralbestandteilen*. (Vgl. Wchschr. f. Brauerei 30. 237. 252; C. 1913. I. 2071. II. 1345.) Analog den Würzen und Gersten ist auch die Zus. des Malzes der Jahre 1911 und 1912 eine verschiedene. Die Malze des letzten Jahres waren

eiweißreich, sowie reich an Mineralstoffen, besonders an Alkaliphosphorsäure. (Webschr. f. Brauerei 30. 524—27. 4/9.)

SCHÖNFELD.

H. Salvaterra, *Quantitative Untersuchungen über das Anfärben von Seide mit basischen Farbstoffen*. Die vor einiger Zeit (Monatshefte f. Chemie 34. 255; C. 1913. I. 1547) mitgeteilten Verss. darüber, ob die unter gleichen Verhältnissen auf Seide fixierten Mengen verschiedener Farbstoffe im Verhältnis ihrer Mol.-Geww. stehen, hatte kein bestimmtes Ergebnis geliefert, weil die damals untersuchten Farbstoffe zu verschieden konstituiert waren. Vf. hat die Unters. jetzt mit nahe verwandten Farbstoffen (Krystallviolett, p-Fuchsin, Fuchsin, Neufuchsin, Neusolidgrün 3 B) wiederholt und in der Tat gefunden, daß die von der Faser aufgenommenen Mengen Farbbase im gleichen Verhältnis stehen wie die Mol.-Geww. der Farbbasen (Carbinolbasen). Daraus muß wohl geschlossen werden, daß es sich bei dem Ausfärben der angeführten Triphenylmethanfarbstoffe auf Seide um chemische Vorgänge handelt, so daß also die Theorie der Salzbildung dieser Farbstoffe mit der Seidenfaser eine neue Stütze erhält. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 502—4. 17/9. Wien. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe der K. K. Techn. Hochschule.)

POSNER.

Patente.

Kl. 12h. Nr. 267003 vom 26/10. 1912. [10/11. 1913].

William States Lée, City of Charlotte, Nord-Carolina, V. St. A., *Vorrichtung zur Durchführung endothermischer Gasreaktionen im elektrischen Flammenbogen*, insbesondere zur Überführung von Stickstoff in nitrose Gase. Es werden drehbar befestigte, runde Scheiben aus geeignetem Material in einer gemeinsamen Ebene angeordnet. Der Lichtbogen zwischen ihnen springt anfänglich in der Verbindungslinie der Mittelpunkte über. Durch die gegenseitige Bewegung der beiden endlosen, einander gegenüberliegenden Elektroden wird der Lichtbogen in besonders hohem Maße von der Verbindungslinie durch den gegenüberliegenden Punkt aus zu einer Flamme von großer Oberfläche ausgebildet.

Kl. 12i. Nr. 263390 vom 24/7. 1912. [13/11. 1913].

Anton Messerschmitt, Stolberg (Rheinl.), *Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff durch abwechselnde Oxydation und Reduktion von Eisen mittels Wasserdampf und reduzierender Gase*. Als Kontaktkörper werden solche aus kompaktem Eisen bestehende Gegenstände verwendet, welche bei möglichst geringer Eisenmasse den Gasen eine große Oberfläche darbieten. In erster Linie eignen sich Eisenrohre dazu. Gute Wirkungen erzielt man beispielsweise dann, wenn man als Kontaktkörper Eisenrohre von relativ kleinem Querschnitt verwendet, welche sowohl an ihrer Innen- als auch ihrer Außenfläche mit den Gasen in Berührung kommen, so daß beide Flächen an den sich abspielenden Reaktionen teilnehmen. Die Wirkung kann noch durch Durchlochung der Eisenrohre gesteigert werden. Man kann die Eisenrohre in Bündeln oder flachen Schichten oder in jeder beliebigen anderen Form, welche eine gute Beheizung gewährleistet, anordnen. Die Beheizung kann entweder indirekt erfolgen, indem man die zweckmäßig nur kurzen Röhrenbündel in Retorten einschiebt, welche von außen beheizt werden, während durch das Innere der Retorten abwechselnd Dampf u. reduzierende Gase geleitet werden. Man kann aber auch direkt beheizen, indem man z. B. die Rohre in einem Generatorschacht oder Überhitzer anordnet, diesen durch Heizgase entsprechend

aufheizt und dann abwechselnd reduzierende Gase, bezw. Dampf derart einleitet, daß diese Reaktionsmittel mit der zur Verfügung stehenden Eisenoberfläche in möglichst innige Berührung kommen.

Kl. 12i. Nr. 267138 vom 15/2. 1912. [11/11. 1913].

Gervats Düron, Wiesbaden, *Turm für ein Turmsystem zur Herstellung von Schwefelsäure*. Die gleichmäßige Verteilung der Gase innerhalb des Turmes wird dadurch erzielt, daß die Gase durch eine mittlere zentrale Leitung im Innern des nach oben hin an seiner Außenwandung konisch zulaufenden Turmes eingeführt werden, die an ihrem unteren Ende mit strahlenförmig angeordneten Austrittsöffnungen versehen ist, aus denen die Gase nach allen Seiten hin radial in den Turm austreten. Um einen gleichmäßigen Aufstieg der derart gleichmäßig eingeführten Gase innerhalb des Turmes zu erreichen, werden die Gase am oberen Ende des Turmes nicht durch eine Leitung abgeführt, sondern durch strahlenförmig angeordnete Zweigleitungen der Abführungsleitungen der Gase zum nächsten Turm, wobei die Eintrittsöffnungen in die einzelnen Zweigleitungen gleichmäßig über den ganzen Turmquerschnitt verteilt sind.

Kl. 12o. Nr. 267083 vom 6/8. 1912. [11/11. 1913].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von neutral reagierenden, löslichen Alkalisalzen aromatischer Stibinsäuren*. Man stellt die Salze her, indem man aromatische Stibinsäuren mit Alkali bis zur neutralen Rk. oder im Überschuß versetzt und im letzteren Falle mit einer geeigneten S. das überschüssige Alkali abstumpft, bis neutrale Rk. eingetreten ist. Die so erhaltene Lsg. wird entweder durch Eindampfen zur Trockne gebracht oder aus ihr durch Versetzen mit A., Kochsalzlg. oder einer anderen geeigneten Fällflüssigkeit das neutral reagierende stibinsaure Alkali ausgefällt. Man kann auch die *Stibinsäure* in überschüssigem Alkali auflösen und aus der alkal. reagierenden Lsg. durch Zusatz von Fällmitteln, z. B. überschüssige Alkalilauge oder Kochsalzlg., das stibinsaure Alkali ausfällen, abfiltrieren und so lange mit einer neutralen Fällflüssigkeit, z. B. Kochsalzlg. oder A., auswaschen, bis sowohl das abfließende Filtrat wie der Filterrückstand neutral reagieren. Sind in den durch Eindampfen oder Ausfällen gewonnenen festen, neutral reagierenden Alkalisalzen der aromatischen Stibinsäuren noch verunreinigende Salze enthalten, so extrahiert man das stibinsaure Salz mittels h. Methylalkohols und gewinnt es dann in reinem, festem Zustande durch Verdampfen der methylalkoh. Lsg. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. der neutralen Natriumsalze von *Phenylstibinsäure*, von *Acetyl-p-aminophenylstibinsäure* und von *p-Aminophenylstibinsäure*.

Kl. 12o. Nr. 267204 vom 24/4. 1912. [11/11. 1913].

Hugo Strauss, Leipzig, *Verfahren zur Darstellung von primären Monochlorverbindungen der höheren Kohlenwasserstoffe des Erdöles, Braunkohlenteeröles u. dgl.* durch Behandeln von KW-stoffen in Dampfform mit Chlor, dadurch gekennzeichnet, daß die Einw. bei vermindertem Druck erfolgt. Es findet fast gar keine Zers. der hochmolekularen KW-stoffe statt, und man erhält in vorzüglicher Ausbeute im wesentlichen primäre Monochloride der KW-stoffe, sofern dafür gesorgt wird, daß die Menge des einwirkenden Chlors die theoretische Menge nicht wesentlich überschreitet. Die Einw. des Chlors auf die KW-stoffe findet zweckmäßig bei einer Temp. statt, die durchschnittlich das Doppelte der Siedepunkttemp. des betreffenden KW-stoffs beträgt. Die Dauer der Einw. wächst mit steigender Siedetemp. des KW-stoffes und beträgt bei den niederen Gliedern etwa 20 Min, bei den höheren bis zu 5 Stdn. Man unterstützt die Einw. von Chlor vorteilhaft durch Zugabe einer

geringen Menge Jod. Die Monohalogenverbb. der höheren KW-stoffe des Rohpetroleums o. dgl. besitzen technisches Interesse, weil sie sich in Alkohole u. diese wiederum in Fettsäuren überführen lassen, welche den aus Tier- u. Pflanzenfetten erhältlichen entsprechen. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung eines KW-stoffgemisches vom Kp. 173—238°, das im wesentlichen aus $C_{10}H_{22}$, $H_{11}H_{14}$, $C_{12}H_{26}$ und $C_{13}H_{28}$ besteht.

Kl. 12o. Nr. 267205 vom 15/10. 1910. [11/11. 1913].

Henry V. Walker, Newark, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Chlorhydrinen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die bei der Petroleumdest. abfallenden olefinreichen, flüssigen Fraktionen, wie die sogenannte Gasnaphtha, mit einem Gemisch von Alkalibicarbonat und Alkalihypochloritlsg. behandelt. Das gewonnene Chlorhydringemisch ist eine gelbliche Fl., die einen charakteristischen campherähnlichen Geruch besitzt, unl. in W., mischbar mit organischen Lösungsmitteln, wie A., Ä. oder Benzin.

Kl. 12o. Nr. 267206 vom 1/7. 1911. [12/11. 1913].

Heinrich Immendorff und Hubert Kappen, Jena, *Verfahren zur Herstellung eines an Dicyandiamid reichen Gemisches von Harnstoff und Dicyandiamid aus Cyanamid* durch Erhitzen mit einem Katalysator (mit Ausnahme von Ackererde u. Zeolith), dadurch gekennzeichnet, daß die Rk. in alkal. Lsg. stattfindet. Man kann hierbei entweder so arbeiten, daß man der Cyanamidlsg. von vornherein durch Zusatz von Alkalien die erforderliche Alkalinität gibt, und hierbei erhält man die höchste Ausbeute an Dicyandiamid, oder man arbeitet so, daß man von der neutralen Cyanamidlsg. ausgeht und die Ammoniakbildung während des Erhitzens mit dem Katalysator durch Anwendung möglichst hoher Temp. befördert, so daß also die anfänglich neutrale Cyanamidlsg. im Verlauf des Erhitzens möglichst bald stark alkal. wird. Als Katalysatoren können beispielsweise verwendet werden Mangan-superoxyd und seine Hydrate, Manganoxyd und seine Hydrate, Bleisuperoxyd, Aluminiumoxyd und seine Hydrate, Zinnsäure, Chromoxyd und seine Hydrate, Kieselsäurehydrat. Aus dem gewonnenen Gemisch von *Dicyandiamid* u. *Harnstoff* können beide Stoffe durch fraktionierte Krystallisation oder nach einem beliebigen anderen Verf. getrennt gewonnen werden. Das Dicyandiamid kann auch in der Mischung durch Eindampfen mit SS. in Dicyandiamidsalz übergeführt werden, welches, da es in A. unl. ist, leicht von dem Harnstoff getrennt werden kann.

Kl. 12o. Nr. 267207 vom 3/11. 1911. [12/11. 1913].

Heinrich Immendorff und Hubert Kappen, Jena, *Verfahren zur Herstellung von Harnstoff aus Cyanamid* durch Erhitzen mit geringen Mengen S. in wss. Lsg., dadurch gekennzeichnet, daß unter Druck erhitzt wird.

Kl. 12o. Nr. 267271 vom 20/7. 1912. [12/11. 1913].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von Substitutionsprodukten des 2-Trichlormethylbenzophenons*. Es wurde gefunden, daß Benzophenone, die außer der 2-Methylgruppe im selben Kerne einen weiteren Substituenten besitzen, sich glatt in der Seitenkette chlorieren lassen. — Die erforderlichen 2-Methylbenzophenone gewinnt man nach FRIEDEL-CRAFTS aus Arylcarbonsäurechloriden und solchen Toluolderivaten, die den Eingriff des Säurechlorids in die 2-Stellung zu einer Methylgruppe zulassen. — Das aus 4-Chlortoluol und 2-Chlorbenzoylchlorid in Ggw. von Aluminiumchlorid dargestellte 5,2'-Dichlor-2-methylbenzophenon ist ein schwach gelbes Öl, Kp₁₂ 225°. Es liefert mit Chlor bei 170—180° das 5,2'-Dichlor-2-trichlormethylbenzophenon, weiße Krystalle,

F. 117°. — Aus 4-Chlortoluol u. Benzoylchlorid wird 5-Chlor-2-methylbenzophenon, ein schwach gelbes Öl, Kp.₃₀ 210°, erhalten. — 2,4-Dimethyl-2'-chlorbenzophenon, aus 2-Chlorbenzoylchlorid und 1,3-Xylol in Ggw. von Aluminiumchlorid, ist flüssig, Kp.₁₀ 210°. — Aus 1,3-Xylol und Benzoylchlorid in Ggw. von Aluminiumchlorid entsteht 2,4-Dimethylbenzophenon, Kp.₁₀ 180°, dessen beide Methylgruppen beim Einleiten von Chlor bei 170—190° chloriert werden; das Prod. ist ein gelbes Pulver. — Die 2-Trichlormethylbenzophenonderivate sind Ausgangsmaterialien zur Darst. der entsprechenden Carbonsäuren, die für Anthrachinonsynthesen Verwendung finden sollen. Die Carbonsäuren werden aus den Trichloriden erhalten entweder durch Erhitzen mit verd. Natronlauge unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck, oder durch Verrühren mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temp. und Verd. mit W. So liefert 5,2'-Dichlor-2-trichlormethylbenzophenon 5,2'-Dichlorbenzophenon-2-carbonsäure (F. etwa 190°), 2-Trichlormethyl-4-trichlormethyl-2'-chlorbenzophenon 2'-Chlorbenzophenon-2,4-dicarbonsäure (F. 304°). Man kann aber auch die 2-Trichlormethylbenzophenonderivate direkt in Anthrachinonabkömmlige überführen. Erhitzt man sie für sich, gegebenenfalls in geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, oder in Ggw. von Kondensationsmitteln, so wird Chlorwasserstoff abgespalten, und man gelangt zu Anthrachinonderivaten. Erhitzt man z. B. 2-Trichlormethyl-5-chlorbenzophenon (I.) für sich, oder löst man das Chlorid in Schwefel-



kohlenstoff, fügt Aluminiumchlorid hinzu und erwärmt, so entsteht das Mesochlorid (II.), das mit W. oder A. 2-Chloranthrachinon liefert. — Beim Erhitzen von 2-Trichlormethyl-4-trichlormethyl-2'-chlorbenzophenon mit konz. Schwefelsäure entsteht 1-Chloranthrachinon-6-carbonsäure.

Kl. 12^o. Nr. 267380 vom 18/8. 1912. [13/11. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Guanidinsalzen. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß man durch Hydrolyse von Dicyandiamid, bezw. Dicyandiamidinsalzen mit SS. ohne Anwendung von Druck zu fast theoretischen Ausbeuten von Guanidin gelangen kann, wenn man den Prozeß unterbricht, sobald sich kein Dicyandiamidin in der Reaktionsm. mehr nachweisen läßt. An Stelle des Dicyandiamidins kann man auch andere Umwandlungsprod. des Dicyandiamids, wie z. B. Biguanid, oder andere Polymerisationsprod. des Cyanamids, wie z. B. Melamin, als Ausgangsmaterial benutzen.

Kl. 12^p. Nr. 267208 vom 9/11. 1912. [12/11. 1913].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, Verfahren zur Darstellung von Estern der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man Halogenessigsäureester auf Salze der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure einwirken läßt. 2-Phenylchinolin-4-carbonsäureglykolsäureäthylester aus dem Na-Salz der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure und Chloressigsäureäthylester in A. unter Druck bei ca. 120°, ist ein schwach gelbes, klares Öl von aromatischem Geruch, Kp.₁₅ 250°, l. A., Ä., Chlf., Aceton und Olivenöl, kann durch Impfen zur Krystallisation gebracht werden, F. 60°. 2-Phenylchinolin-4-carbonsäureglykolsäurementhylester, aus dem Na-Salz der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure und Chloressigsäurementhylester, ist ein dickes Öl, l. in organischen Fl.

Kl. 12^p. Nr. 267209 vom 3/11. 1912. [10/11. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a/Rh. und Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Estern der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure

und ihrer Homologen. Es wurde gefunden, daß man durch Überführung der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure in ihren Acetolester zu einem Prod. gelangt, das die wertvolle Einw. der freien S. auf die Harnsäureausscheidung besitzt. Die neue Verb. hat vor der freien S. den Vorzug der Geschmackslosigkeit bei leichter Spaltbarkeit. Sie stellt daher ein wertvolles pharmazeutisches Prod. dar. Der Acetolester der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure, aus dem Na-Salz der S. und Chloraceton, bildet weiße Nadeln aus A., F. 104°, unl. in W. u. Alkalien, l. in A., Bzl., Toluol und SS. Acetolester der 2,3-Diphenylchinolin-4-carbonsäure, Pulver, F. 170°, l. in A., Bzl., Toluol, SS., unl. in W. Acetolester der 6-Methyl-2-phenylchinolin-4-carbonsäure, F. 197—198°, Acetolester der 2-p-Anisylchinolin-4-carbonsäure, F. 180—181°.

Kl. 29b. Nr. 267010 vom 16/2. 1911. [5/11. 1913].

Langley Shaw, Sydney (New-Südwalles), *Mittel zum Reinigen und Entfetten von Rohwolle in Wasser*, bestehend aus einem Gemisch von fein gemahlenem natürlichen Tonerdesilikat, das etwa 40% Tonerde und 45% Kieselerde enthält, und einer kleineren, etwa ein Drittel der ganzen M. betragenden Menge von Natriumborat, -carbonat und -stearat oder deren Äquivalenten.

Kl. 39b. Nr. 266887 vom 29/12. 1912. [31/10. 1913].

Orrin A. Wheeler, Edward D. Loewenthal und Berthold Loewenthal, Chicago, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Kautschukregeneraten aus cellulosehaltigen Kautschukabfällen*, darin bestehend, daß man die zerkleinerten Abfälle zunächst mit Alkallauge behandelt und die M. sodann mit Schwefelkohlenstoff im Druckgefäß erhitzt.

Kl. 39b. Nr. 266957 vom 16/4. 1912. [1/11. 1913].

Thomas Daniel Kelly, Southend-on-Sea, Engl., *Verfahren zur Herstellung einer als Gummiersatz oder als Kittmittel brauchbaren Masse*. Ein durch Erhitzen von Torf, Pflanzensamen, Samenhülsen oder dergl. mit W. mit oder ohne Zusatz eines Alkalis unter Druck erhaltenes Extrakt von salbenartiger Konsistenz wird nach dem Abfiltrieren von den ungelöst gebliebenen Bestandteilen mit vegetabilischen oder mineralischen Ölen bei Ggw. von Kalk- oder Magnesiaement erhitzt.

Kl. 42c. Nr. 266679 vom 16/2. 1913. [29/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 262827; C. 1913. II. 835.)

Rudolf Burkhardt, Nordhausen, *Vorrichtung zum Messen des Volumens oder des Gewichtes von Gasen, Dämpfen oder Flüssigkeiten*. Die Durchgangsöffnungen liegen nicht wie bei der Vorrichtung des Hauptpatents im inneren Gehäusezylinder, sondern in einem diesen Zylinder umfangenden Kolbenschieber u. sind nicht durch Zwischenwände voneinander getrennt, sondern zu einer Öffnung vereinigt, welche durch zwei horizontale Geraden u. zwei Kurven begrenzt wird. Der Druckkolben ist mittels Kolbenstange direkt mit dem Kolbenschieber verbunden.

Kl. 42i. Nr. 266836 vom 30/1. 1913. [31/10. 1913].

W. C. Heraeus, G. m. b. H., Hanau a. M., *Temperaturregler*, bei welchem ein elektrischer Kontakt durch zwei sich verschieden stark ausdehnende Körper eingeschaltet wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Kontakthebel von einem elektrisch isolierten Knopf getragen wird, der auf Spitzen, bezw. Schneiden ruht, die durch die beiden Ausdehnungskörper gegeneinander verstellt werden.