Chemisches Zentralblatt.

1914 Band I. Nr. 6. 11. Februar.

Apparate.

H. E. Schaumburg, *Einfache Rührvorrichtung für Reagensgläser.* Zum Durchmischen des Inhalts von Reagensgläsern benutzt man mit Vorteil ein Glasrohr, das an einem Ende zu einer Kugel aufgeblasen ist, deren Durchmesser etwa 1 mm geringer ist als die lichte Weite des Reagierrohres. (Chem.-Ztg. **37**. 1581. 23/12. 1913. Wien.) JUNG.

Flüssigkeitsheber „*Gerlo*". Der Heber besitzt in seinem höchsten Punkt eine Saugpumpe; der Abflußschenkel trägt am unteren Ende einen Hahn. An Bleihebern wird der Verschluß durch ein Näpfchen mit Abflußtülle, das durch einen Hebelarm bewegt wird, bewerkstelligt. Der Heber wird von der Techn. Vertriebsgesellschaft GEHRKE und LOEHR, Berlin NO. 55, in den Handel gebracht. (Chem.-Ztg. **38**. 7. 1/1.) JUNG.

Erwin Kittl, *Einiges über Untersuchungsmethoden bei höheren Temperaturen und das Heizmikroskop.* Vf. beschreibt kurz die thermischen und optischen Untersuchungsmethoden bei hohen Tempp. u. besonders das DOELTERsche von C. REICHERT in Wien gebaute Heizmikroskop. Dabei werden Winke für die empfehlenswerte Verwendung u. für noch wünschenswerte Verbesserungen gegeben. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **61**. 745—48. 27/12. 1913.) ETZOLD.

George Stanley Walpole, *Gaselektrode für allgemeinen Gebrauch.* Es wird eine *Tauchgaselektrode* mit besonders konstruiertem Füllungsapparat und Träger für konstantes Temperaturbad beschrieben. Vf. benutzt die von MICHAELIS angegebene, gerade die Fl. berührende Platinspitze und die kalomelgesättigte Kaliumchloridelektrode (MICHAELIS und DAVIDOW, Biochem. Ztschr. **46**. 131; C. **1912**. II. 2149). Der App. eignet sich gut zur Best. der H-Ionenkonzentration in allen, auch CO_2-haltigen Fll., sowie zur elektrometrischen Best. des Endpunktes von Titrationen. Abbildungen des App. und nähere Beschreibung siehe im Original. (Biochem. Journ. **7**. 410—28. Juli. [11/6.] 1913. WELLCOME Physiological Research Laboratories. Herne Hill.) FRANCK.

Thomas Gray, *Ein selbsttätiger Gasprobennehmer und einige Beobachtungen über das Probenehmen.* Der App., der an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung beschrieben wird, gestattet, ständig während einer beliebigen Spanne Zeit aus einem Gasstrome Proben zu entnehmen u. somit zu einer *Durchschnittsprobe des Gases* zu gelangen. Die Wirksamkeit des App. beruht darauf, daß in dem mit Hg, W. oder wss. Lsgg. von Glycerin oder $MgCl_2$ gefüllten und mit dem Gasstrome in Verb. stehenden Sammelgefäße die Absperrflüssigkeit beständig sinkt und somit Gas in das Sammelgefäß ständig gesaugt wird. Bei den üblichen, in der Industrie gebräuchlichen gasförmigen Heizstoffen und ihren Ver-

brennungsprodd. kann als Absperrflüssigkeit eine wss. Lsg. von Glycerin oder $MgCl_2$ für kurze Zeiträume benutzt werden ohne Änderungen in der Zus. des Gases durch Absorption befürchten zu müssen. Eine längere Berührung mit solchen Absperrflüssigkeiten und Schütteln damit ist aber zu vermeiden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **32**. 1092—94. 15/12. 1913.) RÜHLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Herz, *Bericht über die Fortschritte der physikalischen Chemie im Jahre 1913.* Zusammenfassung der Forschungsergebnisse. (Chem.-Ztg. **38**. 25—28. 6/1. und 42—46. 8/1.) JUNG.

F. W. Clarke, T. E. Thorpe, Wi. Ostwald und G. Urbain, *Jahresbericht des Internationalen Komitees der Atomgewichte 1914.* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 8 bis 11. 24/1. 1914; Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 247—50. 7/1. 1914; Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 22—24. 1/1. 1914; Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **23**. 671—75; Ztschr. f. anorg. Ch. **84**. 273—76. 19/12. 1913; Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 93—96. 22/12. 1913; Österr. Chem.-Ztg. [2] **16**. 334—35. 15/12. 1913. — C. **1914**. I. 95.) BLOCH.

Agnes Pockels, *Über Randwinkel und Ausbreitung von Flüssigkeiten auf festen Körpern.* Reine Oberflächen wurden durch Ausglühen, bezw. durch Abfeilen hergestellt. Die Reinheit wurde dadurch konstatiert, daß auf W. schwimmender Talkstaub von dem festen Körper nicht mehr abgestoßen wird. Der Randwinkel wurde beim Vorrücken und Zusammenziehen des Tropfens beobachtet. Die Differenz beider Werte ist um so geringer, je leichter beweglich die Fl. ist. Die Resultate waren die folgenden. *Wasser* benetzt (Randwinkel Null) Eis, Glas, Metalle, l. Salze, welche seine Oberflächenspannung erhöhen, u. überhaupt die meisten anorganischen Stoffe. W. bildet endliche Randwinkel an Kohle, festem Bzl., Fetten, Harzen und vielen anderen organischen Substanzen. *Glycerin* benetzt Glas u. Pt. *Olivenöl* benetzt Kohle und Cu, bildet Randwinkel an Eis, Glas, Pt, Zn. *Ölsäure* bildet Randwinkel an Eis, Glas, Pt. *Benzol* benetzt Kohle, Cu, bildet Randwinkel an Glas, Zn, Pt. *Benzin*, *Petroleum*, *Terpentinöl* benetzen Eis, Glas, Pt, Kohle. *Schwefelkohlenstoff* benetzt Eis, bildet Randwinkel an Glas, Pt. *Äthyläther* benetzt Eis, Kohle, bildet Randwinkel an Glas, Pt. *Äthylalkohol* benetzt Eis, Glas, Pt, Zn, Cu, Kohle. (Physikal. Ztschr. **15**. 39—46. 1/1. 1914. [7/11. 1913.].) BYK.

O. Lehmann, *Die Quellung flüssiger Krystalle.* Vf. charakterisiert die fl. Krystalle als Gebilde, denen zwar keine Raumgitteranordnung, wohl aber eine Orientierung der Moleküle zukommt. Außer der regellosen u. der Raumgitteranordnung der Moleküle, die die alte Theorie der Aggregatzustände voraussehen läßt, werden als Zwischenformen von Gleichgewichtsanordnungen noch beschrieben: die halbisotropen Krystalle, der Zustand radial um die Achse eines Capillarrohres angeordneter Molekülblättchen, eine Lagerung der Molekülachsen auf konaxialen Kegelflächen mit gemeinsamer Basis, die sphärolithische und die Fächerstruktur. Dazu kommen die kugelförmigen Krystalltropfen, die überhaupt keine Raumgitterstruktur mehr enthalten. Durch Quellung, d. h. durch Eindringen von W. und anderen Lösungsmitteln in Capillarröhrchen, die mit den fl. Krystallen gefüllt sind, erhält man die sogenannten Myelinformen, Zylinder mit halbkugelförmig gerundetem Ende und radialer Anordnung der Molekülachsen. Der Wassereintritt, z. B. bei Ammoniumoleat, erfolgt nicht durch Diffusion, sondern unter B. eines wasserreicheren Hydrats. Mit der Entstehung dieser Myelinformen hängt eine mit großer Schnellig-

keit wellenartig fortschreitende Änderung der Struktur zusammen, welche man häufig auf der Basis konischer Störungen bei Krystalltropfen beobachtet. (Physikal. Ztschr. 14. 1129—34.) BYK.

I. Traube, *Über den kritischen Zustand.* Während die übliche Einphasentheorie der kritischen Erscheinungen fordert, daß diese nur zu beobachten sein sollen, wenn die Füllung des Röhrchens der kritischen D. entspricht, hat **Hein** bei Verss., die er auf Veranlassung des Vfs. vorgenommen hat, das Verschwinden des Meniscus in CO_2 bei 2 DD. konstatieren können, die sich wie 1 : 1,7 verhielten. Vf. deutet dies vom Standpunkt seiner Zweiphasentheorie, die im kritischen Zustand die unbegrenzte Mischbarkeit zweier Molekülgattungen, der Gasonen und der Fluidonen, sieht. (Physikal. Ztschr. 15. 54—56. 1/1. 1914. [13/11. 1913.] Charlottenburg. Wien. Naturforscherversammlung.) BYK.

R. Marcelin, *Ein Ausdruck der Umwandlungsgeschwindigkeiten physiko-chemischer Systeme als Funktion der Affinität.* In einer früheren Unters. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 1052; C. 1911. I. 367) war die Umwandlungsgeschwindigkeit, im besonderen die Rk.-Geschwindigkeit in einem homogenen System und die Krystallisationsgeschwindigkeit, als Ergebnis der Affinitäten zweier entgegengesetzt gerichteter Vorgänge betrachtet worden. Es ist allgemein die Geschwindigkeit:

$$v = M\left[f\left(-\frac{A_1}{RT}\right) - f\left(-\frac{A_2}{RT}\right)\right],$$

wo M eine nur von der Temp. und der Natur der an der Rk. beteiligten Stoffe abhängige Konstante, A_1 und A_2 die Affinitäten der beiden inversen Systeme sind. Diese Gleichung wird jetzt auf die *Diffusion, Verdampfung, Sublimation* und *Auflösung* angewendet und führt zu den schon bekannten Gleichungen für die Geschwindigkeit dieser Vorgänge. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1419—22. [22/12. 1913].) MEYER.

M. Rothmann, *Ist das Poiseuillesche Gesetz für Suspensionen gültig?* Mittels einer vom Vf. angegebenen Methode (vgl. Original) wird an Glascapillaren festgestellt, daß das POISEUILLEsche Gesetz für Suspensionsflüssigkeit keine Geltung hat, daß vielmehr der *Viscositätskoeffizient der Suspensionen* (Blut) eine vom treibenden Druck und dem Quotienten aus Körperchengröße und Capillardurchmesser abhängige Größe ist, es sei denn, daß der Wert dieses Quotienten klein und zugleich die relative Zahl der Körperchen gering ist. Die mit verschiedenen Viscosimetern festgestellten *Werte der inneren Reibung des Blutes* können nicht miteinander verglichen werden, da die Dimensionen der verwandten Capillaren meist unbekannt, die benutzten Drucke verschieden waren. Vf. formuliert die erforderlichen Bedingungen für die Konstruktion der Apparate für die Viscosimetrie des Blutes. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 155. 318—48. 9/1. Breslau. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

Karl Fredenhagen, *Das Verhalten der Wehneltelektrode in verschiedenen Gasen.* (Vgl. Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 65. 42; C. 1913. II. 229.) *Stickstoff* setzt die Wirksamkeit der Wehneltkathode herab, während die Temperaturabhängigkeit bestehen bleibt und vielleicht sogar noch in erhöhtem Grade zum Ausdruck kommt. *Sauerstoff* setzt den Effekt stark herab und vermindert, namentlich bei höheren Drucken, wesentlich die Temperaturabhängigkeit. *Wasserstoff* erhöht den Effekt und unterdrückt den Temperatureinfluß fast vollständig. Vf. sucht diese Resultate durch die Anschauung zu erklären, daß das die Kathode bildende Erdalkalimetalloxyd eine dauernde Reduktion und neuerliche Oxydation erleidet,

Methan u. *Leuchtgas* verhalten sich ähnlich wie H_2. (Physikal. Ztschr. **15.** 19—27. 1/1. 1914. [19/11. 1913.] Leipzig. Theoret.-Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

W. H. Keesom, *Über die Magnetisierung von ferromagnetischen Körpern in Beziehung zur Annahme einer Nullpunktsenergie.* Zunächst wird die Energie der molekularen Rotation bei Abwesenheit einer Richtkraft betrachtet und hierauf die Quantentheorie in die Theorie von WEISZ für den ferromagnetischen Zustand eingeführt. Da die Rotationsenergie der Molekularmagnete nach der Quantentheorie von den in dem betrachteten Körper auftretenden Frequenzen abhängig ist, und da diese unter dem Einfluß des Magnetfeldes geändert werden können, kann auch die erwähnte Rotationsenergie vom Felde abhängig sein. Die Art der Abhängigkeit kann thermodynamisch vollständig hergeleitet werden, wenn die Energie bei Abwesenheit eines Feldes als Temperaturfunktion bekannt ist. Die gewonnenen Formeln werden benutzt, um die beobachtete spontane Magnetisierung von *Magnetit* und *Nickel* darzustellen. Die Übereinstimmung ist bei Magnetit sehr befriedigend, bei Ni etwas weniger gut. Für die Suszeptibilität im erregt-ferromagnetischen Zustand oberhalb des Curiepunktes in Abhängigkeit von der Temp. wird ein Verlauf abgeleitet, der qualitativ mit dem bei Ni, Fe und Co gefundenen übereinstimmt. Ein magnetisches Molekül ist nach der Auffassung des Vfs. ein solches mit einem kleinen Trägheitsmoment um eine bestimmte Achse, das infolge dieses Umstandes mit Nullpunktsenergie mit großer Geschwindigkeit um die Achse rotiert; es trägt wenigstens ein Elektron, das an einen außerhalb der Achse gelegenen Ort des Moleküls gebunden ist. (Physikal. Ztschr. **15.** 8—17. 1/1. 86—88. 15/1. 1914. [13/11. 1913.] Leiden.) BYK.

J. M. Crafts, *Allgemeiner Vergleich von Dampfdrucken.* (Vgl. Journ. de Chim. physique **11.** 429; C. **1913.** II. 867.) Zur Best. der Dampfdrucke einer Fl. bei bestimmter Temp. wird die Formel: $T - T' = (T_a'' - T_a''')C$ vorgeschlagen, in der T und T' die Kpp. irgend einer Fl. unter den Drucken P u. P', T_a'' u. T_a''' die Kpp. einer Bezugsflüssigkeit unter denselben Drucken sind. C ist eine von der Temp. unabhängige Konstante. Als Bezugsflüssigkeit wird das Naphthalin gewählt, dessen Kpp. vom Vf. zwischen 80 und 2200 mm genau bestimmt worden sind. In einer größeren Tabelle werden für acht verschiedene Drucke, die den Kpp. des Naphthalins 118,06°, 138,06°, 158,06°, 178,06°, 198,06°, 218,06°, 238,06° und 258,06° entsprechen, die beobachteten und nach dieser Formel berechneten *Kpp. des Stickstoffs*, *Sauerstoffs*, *Schwefeldioxyds*, *Schwefelkohlenstoffs*, *Broms*, *n-Hexans*, *Benzols*, *Äthylacetats*, *Phenols*, *Anilins*, *Benzophenons*, *Quecksilbers* und *Schwefels* angegeben. Der Wert des Ausdruckes $20\,C/T$, wo T der absolute Kp. unter 760 mm Druck ist, liegt in der Nähe von 0,04.

Da diese einfache Formel für die Stoffe *Wasserstoff*, *Chlor*, *Wasser*, *Äthylalkohol*, *Isoamylalkohol*, *Essigsäure* und *Isobuttersäure* nicht mehr zutrifft, so wird sie umgeändert in: $T - T' = (T_a'' - T_a''')\cdot[C \pm c(t' - t)]$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **157.** 1403—5. [22/12.* 1913].) MEYER.

G. Foex, *Die Molekularfelder in den Krystallen und die Energie beim absoluten Nullpunkt.* Nach KAMERLINGH ONNES, PERRIER u. OOSTERHUIS (Communications from the Phys. Lab. LEYDE, Nr. 122—124 und 132) gehorcht kein fester paramagnetischer Körper dem CURIEschen Gesetz bis hinab zu sehr tiefen Tempp. OOSTERHUIS hat (Physikal. Ztschr. **14.** 862; C. **1913.** II. 1544) die Abweichungen auf eine kinetische Rotationsenergie der Moleküle zurückgeführt, die beim Nullpunkt existieren würde, und deren Vorhandensein schon EINSTEIN für möglich gehalten hat. Vf. zeigt, daß es nicht nötig ist, zur Erklärung der beobachteten

Tatsachen die klassische kinetische Theorie aufzugeben. Die OOSTERHUISschen Überlegungen tragen nicht den gegenseitigen Einww. der Moleküle Rechnung. Wahrscheinlich besitzen in den krystallisierten Stoffen die Moleküle Orientierungen, die im Zusammenhang mit der Symmetrie des Mediums stehen; wahrscheinlich erzeugt auch, da die Moleküle einander sehr nahe stehen, eine durch das Magnetfeld hervorgerufene Orientierung ein Molekularfeld, das auf die frühere Orientierung einwirkt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 1145—48. [8/12.* 1913].) BUGGE.

J. Elster und H. Geitel, *Über die Verwendung lichtelektrischer Cadmium- und Zinkzellen zur Photometrie des ultravioletten Sonnenlichtes.* Zinkkugeln in Luft geben einen mit der Zeit veränderlichen photoelektrischen Effekt und sind deshalb zur Photometrie schlecht zu verwenden. Dagegen erhält man konstante Zellen, wenn man Zn oder auch Cd im Vakuum über glühendem Ca in eine Kugel von ultraviolett durchlässigem Uviolglas hineindestilliert, die nachträglich mit verd. A gefüllt werden kann. Die Vakuumzellen sind zwar vor einer Schädigung der Konstanz infolge von Glimmentladung sicher, der die A-Zellen ausgesetzt sind; dafür geben sie aber im Gegensatz zu den letzteren nur einen unbequem kleinen Photostrom. Der Photostrom ist der Lichtstärke proportional. Der Photoeffekt beim Zn erreicht erst im Violett, derjenige beim Cd sogar erst im Ultraviolett merkliche Beträge; infolgedessen ist nicht so leicht wie bei den im Sichtbaren empfindlichen Alkalizellen eine Überschreitung des Meßbereiches bei höherer Empfindlichkeit zu befürchten. Bei der Photometrie der ultravioletten Sonnenstrahlung stört die begrenzte Durchlässigkeit des Uviolglases nicht, da sich die Sonnenstrahlung überhaupt nur bis zu 291 $\mu\mu$ erstreckt. (Physikal. Ztschr. **15**. 1—8. 1/1. 1914. [November 1913.] Wolfenbüttel.) BYK.

J. Sam Guy und Harry C. Jones, *Eine quantitative Studie über Absorptionsspektren mittels des Radiomikrometers.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **13**. 649; C. **1912**. II. 1263; GUY, SCHAEFFER und JONES, Physikal. Ztschr. **14**. 278; C. **1913**. I. 1655.) Nachzutragen ist, daß auch *Nickelsalze* (Chlorid, Nitrat, Sulfat) und *Kobaltsalze* (Chlorid, Bromid, Nitrat, Sulfat, Acetat) mit Hilfe des Radiomikrometers bezüglich ihrer Absorption studiert wurden. (Amer. Chem. Journ. **50**. 257—308. November 1913. JOHNS HOPKINS University.) BYK.

H. Deslandres und V. Burson, *Einwirkung des Magnetfeldes auf die Linien der arithmetischen Serien in einer Bande des Leuchtgases. Änderungen mit der Zahl der Linien und mit der Feldstärke.* Die violette Bande λ 3889 des *Leuchtgases* bildet, wie sich bei der Unters. mit einem Spektroheliographen von hohem Auflösungsvermögen ergab, vier arithmetische Serien von Linien. Ihr Verhalten wurde in Magnetfeldern von 3000, 9500, 17000 und 24000 Gauß (Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien) untersucht. An den 22 Dupletts zeigten sich hierbei folgende Veränderungen: 1. Teilungen in polarisierte Komponenten (Zeemaneffekt), 2. Verschiebungen analog den von DESLANDRES und D'AZAMBUJA (vgl. S. 102) an der Bande des Wasserdampfes beobachteten, 3. Vereinfachungen enger Dupletts. Die Linien derselben arithmetischen Serie werden alle in der gleichen Weise zerlegt oder verschoben; die Größe der Teilungen oder Verschiebungen ändert sich nur von einer Linie zur anderen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 1105—11. [8/12.* 1913].) BUGGE.

Anorganische Chemie.

S. Tanatar, *Über Superoxyde.* Die von den Forschungen des Vfs. abweichenden Resultate von TUBANDT und RIEDEL (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44.** 2565; C. **1911.** II. 1420) liegen teils in der Verschiedenheit der Arbeitsmethoden, teils in der Verschiedenheit der Ausgangsmaterialien. In der Lsg. des nach dem früher angewandten Verf. hergestellten *Nickelperoxyds* in 25%ig. H_2SO_4 ist nach der Jodkalirk. auch Hydroperoxyd enthalten, nicht nur Perschwefelsäure (TUBANDT und RIEDEL), welche aus Schwefelsäure und H_2O_2 entstehen kann. Die größte Menge des sich bei der Rk. bildenden Peroxyds wird aber durch Nickelperoxyd zers. Auch mit dem Titanreaktiv gelingt bisweilen ein indirekter Nachweis des Hydroperoxyds. Kobaltfreies Nickelhydroxydul und kobaltfreie Nickelsalze geben mit Cyankalium keine Spur von Hydroperoxyd. Auch andere der von TUBANDT und RIEDEL beschriebenen Erscheinungen treten nur auf, wenn Kobaltcyankalium in der Lsg. vorhanden ist. Nickelcyankalium liefert im Gegensatz zu Kobaltcyankalium bei der Oxydation kein Hydroperoxyd. — Die experimentelle Grundlage der Ansicht des Vfs. dürfte doch nicht erschüttert sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47.** 87—89. 24/1. 1914. [8/12. 1913.] Chem. Lab. Univ. Odessa.) BLOCH.

Gabriel Klinger, *Zur Frage der intermediären Bildung von Stickstofftrioxyd bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Stickoxyd. Verhalten des Stickstofftrioxyds gegen Kaliumhydroxyd.* Der Vf. bestätigt die Angaben von RASCHIG und von LUNGE, daß Stickstofftrioxyd, N_2O_3, von konz. Schwefelsäure glatt, von KOH dagegen nur unter teilweiser NO-Abspaltung, aufgenommen wird. Trockenes Stangenkali jedoch, bei welchem genau wie bei konz. H_2SO_4 Feuchtigkeit vollkommen ausgeschaltet ist, absorbiert wie diese das trockene N_2O_3 glatt und quantitativ. — Nach RASCHIG (Ztschr. f. angew. Ch. **18.** 1281; C. **1905.** II. 932) geht das Stickoxyd beim Zusammentreffen mit Sauerstoff rasch in Stickstofftrioxyd über und letzteres oxydiert sich langsam weiter zu Stickstoffperoxyd. LUNGE (Ztschr. f. angew. Ch. **20.** 1716; C. **1908.** I. 492) bleibt dabei, daß bei gewöhnlicher Temp. Stickoxyd durch freien Sauerstoff direkt in Peroxyd übergeführt wird ohne intermediäre B. von Stickstofftrioxyd. Die Verss. des Vfs. beweisen nun, daß bei der Einw. von Sauerstoff auf Stickoxyd immer zunächst Stickstofftrioxyd entsteht, welch' letzteres sich durch die weitere Einw. von Sauerstoff zu Stickstoffperoxyd oxydiert, wie es RASCHIG angegeben hat. In einer Pipette befinden sich trockene Kalistangen und eine abgemessene Menge trockenen Sauerstoffs; in die Pipette wird weiter eine abgemessene Menge trockenes Stickoxyd zugeführt; die Menge des Sauerstoffs ist ca. sechsmal so groß, als es nötig ist, um das Stickoxyd in Stickstoffperoxyd überzuführen. Wenn nach LUNGE direkt NO_2 sich bildet nach $2NO + O_2 = 2NO_2$ und dieses von KOH zu einem Gemisch von KNO_2 und KNO_3 gebunden wird, so müssen, nachdem 2 Vol. NO und 1 Vol. O_2 verschwinden, zwei Drittel der Kontraktion dem angewendeten Stickoxyd entsprechen. Wenn aber die Rk. nach $4NO + O_2 = 2N_2O_3$ verläuft, und das gebildete N_2O_3 vom KOH zu Nitrit gebunden wird, so muß, nachdem 4 Vol. NO und 1 Vol. O_2 verschwinden, $^4/_5$ der Kontraktion dem angewendeten Stickoxyd entsprechen. Und dies war auch immer der Fall. Damit ist die Bildung von N_2O_3 bei der Einwirkung von O auf NO bewiesen. — NO_2 wird von KOH sofort glatt zu KNO_2 und KNO_3 gebunden. NO geht momentan keine Verb. mit KOH ein. Nachdem aber eine monomolekulare Mischung von NO_2 und NO von trockenem KOH sofort glatt zu KNO_2 gebunden wird, so kann das NO nicht als solches anwesend sein, denn sonst müßte es bei der Absorption zurückbleiben, sondern es kann nur an NO_2

gebunden (als N_2O_3) sein. Demnach muß man eine Mischung von NO_2 und NO als N_2O_3 betrachten. (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 7—8. 2/1. 1914. [18/11. 1913.] Chem. Univ.-Lab. Zürich.) BLOCH.

Walter Craven Ball und **Harold Helling Abram**, *Die Nitrite des Thalliums, Lithiums, Caesiums und Rubidiums.* Diese Nitrite werden durch Umsetzung des Alkalisulfats mit der äquivalenten Menge Bariumnitrit u. Eindampfen der filtrierten Lsg. erhalten. — $RbNO_2$, gelbliche Krystallmasse, sll. in W., swl. in h. A., fast unl. in Aceton. — $TlNO_2$, tief orangerote, weiche Krystallmasse, schm. sehr leicht, sll. in W., unl. in A. — $LiNO_2$, weiße Nadeln mit $1H_2O$, sll. in W. — Caesiumnitrit, gelbliche, hygroskopische Krystallmasse. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 2130—34. Dez. 1913. London. Albemarle St. The DAVY-FARADAY Research Lab.) FRANZ.

Hans Gemsky, *Krystallographische und thermische Untersuchung des ternären Systems Bariumchlorid-Kaliumchlorid-Natriumchlorid.* Zunächst wurden die binären Systeme der Komponenten untersucht: 1. $BaCl_2$ und KCl bilden eine kongruent schmelzende Verb. $BaCl_2 \cdot 2KCl$, die aus dem Schmelzfluß in rhombischen Nadeln krystallisiert. — 2. $BaCl_2$ u. NaCl krystallisieren eutektisch aus dem Schmelzfluß. — 3. Die Angabe, daß KCl u. NaCl eine ununterbrochene Mischungsreihe bilden, wird bestätigt. $BaCl_2$ ist dimorph mit enantiotroper Umwandlung: monoklin $\overset{930°}{\rightleftharpoons}$ einfachbrechend. — Zur Unters. des ternären Systems wurde im Dreieck mit den Komponenten in den Ecken und dem Punkt für $BaCl_2 \cdot 2KCl$ auf der $BaCl_2$—KCl-Seite zunächst der die Systempunkte NaCl u. $BaCl_2 \cdot 2KCl$ verbindende Schnitt untersucht. Es ergab sich, daß das Doppelsalz in einem Teil des Systems unter Zers. schmilzt. Dann erfolgte die Aufnahme der Abkühlungskurven von Schmelzen, deren Konzentrationen acht weiteren Schnitten angehören, u. die Unters. der krystallisierten Schmelzen u. Mk. Aus dem Ergebnis ist ein ternäres Raumgitter bestimmt, bei dem in einem ternären eutektischen Punkt (E) 4 Existenzgebiete krystallisierter Phasen zusammentreffen. Dies widerspricht der Phasenregel von W. GIBBS $B + 1 = P + F$ für konstanten äußeren Druck (Bestandteile $B = 3$, so daß die Anzahl der Phasen, falls der Freiheitsgrad $F = 0$ ist, den höchsten Wert $P = 4$ erreicht, hier dürften daher in dem ternären eutektischen Punkte nicht 4, sondern nur 3 krystallisierte Phasen mit der Schmelze im Gleichgewichte sein). Zur Klärung des Widerspruchs wird das System $BaCl_2$-KCl-NaCl als Grenzfall zweier Typen von Dreistoffsystemen aufgefaßt: I. Die Komponente B ($BaCl_2$), die Verb. D ($BaCl_2 \cdot 2KCl$) und die Komponente C (NaCl-reiche Grenzmischkrystalle) koexistieren im eutektischen Punkte E. Die Komponente A (KCl-reiche Grenzmischkrystalle) ist schon früher in einem Punkte T resorbiert worden. — II. Die Komponenten A und C koexistieren mit B im ternären Eutektikum. Die Verb. besitzt eine Minimaltemperatur T, unterhalb welcher sie nicht existenzfähig ist. — Rückt in beiden Typen T sehr nahe an E, so haben wir den Fall, der bei dem Dreistoffsystem $BaCl_2$-KCl-NaCl vorliegt. Nach dem Typus I dürften im Teilsystem $BaCl_2 \cdot 2KCl$-KCl-NaCl keine eutektischen Haltezeiten auftreten. Nach Typus II dürfte das Doppelsalz in sämtlichen Schmelzen des Dreistoffsystems nicht mehr festzustellen sein, oder es müßte immerhin Resorptionserscheinungen aufweisen. Nun ist aber das Doppelsalz in den Schliffen in gut ausgebildeten Krystallen wahrzunehmen, die von neugebildeten Doppelsalzkryställchen eingefaßt sind, und in Konzentrationen des Dreiecks (KCl)·($BaCl_2 \cdot 2KCl$)·(NaCl) fehlen, wenigstens teilweise, die eutektischen Haltezeiten; demnach ist das ternäre System $BaCl_2$-KCl-NaCl ein Grenzfall des Typus I. (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband **36**. 513—59. 25/11. 1913. Berlin.) ETZOLD.

B. Cabrera und **E. Moles**, *Die Magnetochemie der Eisenverbindungen und die Theorie des Magnetons.* 2. Mitt. (1. s. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **35.** 425; C. **1913.** II. 222.) Zur Unters. des Einflusses der Konzentration und des Zustandes des gel. Stoffes auf die *Suszeptibilität* wurden Messungen mit Lsgg. von *Ferrisulfat* und *Kaliumferrocyanid* ausgeführt. Die Kurve für die Suszeptibilität der Ferrisulfatlsgg. ähnelt der entsprechenden $FeCl_3$-Kurve; sie nähert sich mit wachsender Konzentration der Magnetonenzahl 27. Für sehr verd. Lsgg. scheint sie nicht wie beim $FeCl_3$ zu einer ganzen Zahl von Magnetonen zu führen. Um dem Einfluß der in den Lsgg. anwesenden freien *Schwefelsäure* Rechnung zu tragen, wurde die spezifische Suszeptibilität der letzteren ermittelt. Die mit angesäuerten Lsgg. erhaltenen Resultate lassen sich dahin interpretieren, daß der Zustand des Eisens im Ferrisulfat in neutralen und in sauren Lsgg. nicht der gleiche ist; das wahre Ferriion entspricht den letzteren, da die Zahl der Magnetonen hier dieselbe ist wie diejenige, welche diesem Ion im $FeCl_3$ u. $Fe(NO_3)_3$ entspricht. Die molekulare Suszeptibilität des Kaliumferrocyanids erwies sich praktisch konstant. Der von QUINCKE beobachtete Diamagnetismus wurde bestätigt. Mit Lsgg. von *Ferrichlorid* verschiedener Konzentration wurden vergleichende Suszeptibilitätsmessungen vor und nach 15 Minuten langem Erhitzen ausgeführt. Die Änderung der Suszeptibilität ist sehr groß bei $^1/_{40}$-molaren Lsgg., die stark dissoziiert sind; sie ist unbedeutender bei $^1/_{20}$-molaren und fast nicht merklich bei $^1/_{10}$-molaren Lsgg. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **36.** 502—18. 15/12. [Juli] 1913. Madrid. Physik. Lab.) BUGGE.

Paul Pascal, *Untersuchung einiger Doppelcyanate und komplexen Cyanate.* (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 113.) Nachzutragen ist folgendes. Kobaltocyanate. Die Lsgg. der *Kobaltocyanate* zeigen bei jeder Verdünnung die analytischen Merkmale der Co-Salze. Das Kobaltocyanat ist also stark dissoziiert, jedoch wird es durch einen Überschuß an Alkalicyanat stabilisiert, und eine Lsg., welche 50% Kaliumcyanat enthält, wird freilich noch durch Kaliumferrocyanid, nicht aber mehr durch Alkalicarbonate gefällt. Die Kryoskopie der mit wachsenden Mengen von Alkalicyanat versetzten Lsgg. von Kobaltocyanat gibt Resultate, welche mit denjenigen des Uranylcyanats vergleichbar sind. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15.** 11—19. 5/1. Lille. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

I. Bellucci und **R. Corelli**, *Verbindungen des einwertigen Nickels.* I. Mitteilung. (Gazz. chim. ital. **43.** II. 569—86. 18/11. 1913. Rom. Chem. Inst. der Univ. — C. **1913.** II. 486.) CZENSNY.

Herbert Brereton Baker und **Leslie Henry Parker**, *Die Reaktion zwischen Natriumamalgam und Wasser.* Die durch die Menge des entwickelten H gemessene Geschwindigkeit der Rk. zwischen *Wasser u. Natriumamalgam* hängt von der Zubereitung des verwendeten destillierten W. ab; gleichzeitig steigt die Alkalinität der entstehenden Lsg. schneller als die Menge H. Die Frage, ob die Geschwindigkeit irgendwie von der Leitfähigkeit des W. abhängt, wurde durch zahlreiche Verss. verneint, wenngleich reineres W. weniger aktiv war. Nachdem auch Verss. in anderen Richtungen keine Erklärung für das verschiedene Verhalten des W. gebracht hatten, blieb allein die Annahme einer Verunreinigung des W. übrig, die die Leitfähigkeit des W. nicht wesentlich beeinflußt, und die beim Überhitzen des Dampfes während der Dest. zerstört wird, denn diese Behandlung des Dampfes vermindert die Aktivität des W. am meisten. Als diese Verunreinigung kommt allein *Wasserstoffperoxyd* in Frage, das dann auch selbst in einer Verdünnung von 1 : 100000 die Aktivität des W. enorm erhöht. (Journ. Chem. Soc. London **103.**

2060—71. Dezember 1913. London. South Kensington. The Imp. College of Science and Techn.) FRANZ.

Leslie Henry Parker, *Die Einwirkung von verschieden behandeltem Wasser auf Natriumamalgam* (vgl. vorst. Ref.). Läßt man gegen Na-Amalgam fast inaktives W. 10—30 Tage in Berührung mit Metallen stehen, so läßt sich bei Al, weniger bei Cu und Hg, eine Zunahme der Aktivität feststellen, was auf die B. von H_2O_2 zurückgeführt werden kann, wenngleich dessen Menge nicht so groß ist, daß es durch eine Rk. nachweisbar ist. Radiumbromid steigert die Aktivität des W. (vgl. KAILAN, Monatshefte f. Chemie **33**. 1329; C. **1913**. I. 621) erheblich. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 2071—73. Dezember 1913. London. South Kensington. The Imp. College of Science and Techn.) FRANZ.

Walter Craven Ball und **Harold Helling Abram**, *Wismutnitrite.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **97**. 1408; C. **1910**. II. 837.) Von den Verbb. des Wismutnitrits mit Alkalinitriten wurden zwei Reihen $X_3Bi(NO_2)_6$ und $X_2YBi(NO_2)_6$ mit X = NH_4, K, Rb, Cs, Tl, Y = Li, Na, Ag, erhalten; von der ersten fehlt nur das NH_4-Salz, von der zweiten wurden alle 15 möglichen dargestellt. $Na_3Bi(NO_2)_6$ und $Li_3Bi(NO_2)_6$ scheinen in Lsg. zu existieren. Ferner wurden 5 Salze mit Ni und einem Metall der X-Reihe gefunden. Diese Wismutsalze sind den Kobaltisalzen sehr ähnlich. Bei ihrer Darst. dürfen Chloride nur in geringer Menge anwesend sein; wegen ihrer meist leichten Hydrolysierbarkeit müssen konz. Nitritlsgg. verwendet werden.

$K_3Bi(NO_2)_6 \cdot H_2O$, goldgelbe, orange Tafeln, unbeständig. — $Rb_3Bi(NO_2)_6 \cdot 2H_2O$, orangegelbe Tafeln, sehr unbeständig. — $Cs_3Bi(NO_2)_6 \cdot Bi(NO_2)_3$, goldene bis orange, sechseckige Tafeln. — $Tl_3Bi(NO_2)_6 \cdot TlNO_2 \cdot H_2O$, goldgelbe, sechseckige Tafeln, unbeständig. — Diese Salze sind leichter l. und weniger beständig als die gemischten Salze. — $(NH_4)_2LiBi(NO_2)_6 \cdot H_2O$, hellgelbe Oktaeder, unbeständig, leicht hydrolysierbar. — $K_2LiBi(NO_2)_6$, hellgelbe Oktaeder, beständig, leicht hydrolysierbar. — $Rb_2LiBi(NO_2)_6$, gelbe Krystalle, wl., beständig. — $Cs_2LiBi(NO_2)_6$, gelbe Krystalle, swl., beständig. — $Tl_2LiBi(NO_2)_6$, bräunliche Krystalle, fast unl. — $(NH_4)_2AgBi(NO_2)_6$, rote Krystalle, wl., beständig, leicht hydrolysierbar. — $K_2AgBi(NO_2)_6$, orange Krystalle, swl., weniger beständig. — $Rb_2AgBi(NO_2)_6$, orangegelbe Krystalle, swl., gegen W. ziemlich beständig. — $Cs_2AgBi(NO_2)_6$, gelbliche Krystalle, unl., gegen W. recht beständig, wird am Licht schwarz, sonst beständig. — $Tl_2AgBi(NO_2)_6$, rotes Krystallpulver, unl., gegen W. ziemlich beständig, sonst ganz beständig. — Ammoniumnatriumwismutnitrit, $9NH_4NO_2 \cdot 6NaNO_2 \cdot 5Bi(NO_2)_3$, gelber Nd. aus sehr konz. Lsg., nur schwer rein zu erhalten. — $K_2NaBi(NO_2)_6$, kleine, hellgelbe Krystalle, sehr unbeständig, wird sofort hydrolysiert, Zus. steht nicht sicher fest. — $Rb_2NaBi(NO_2)_6$, hellgelber, krystallinischer Nd. — Caesiumnatriumwismutnitrit hat in Ggw. von K-Salz die Zus. $9CsNO_2 \cdot 6NaNO_2 \cdot 5Bi(NO_2)_3$; vermeidet man KNO_2 bei der Darst., so hat das Salz die normale Zus. $Cs_2NaBi(NO_2)_6$. — $Tl_2NaBi(NO_2)_6 \cdot H_2O$, honiggelbe Krystalle, ziemlich beständig, zers. sich langsam bei 100°; kann auch wasserfrei erhalten werden und ist dann ganz beständig. — Nickelammoniumwismutnitrit, gelbbraunes Krystallpulver, sehr unbeständig, W. zers. sofort, enthält W.; die Formel konnte nicht ermittelt werden. — Kaliumnickelwismutnitrit, gelbbraunes Krystallpulver, sehr unbeständig; die Zus. entspricht ungefähr der Formel $K_4NiBi_2(NO_2)_{12}$ + ca. $6H_2O$. — Rubidiumnickelwismutnitrit, rotgelbes Krystallpulver, wl., ziemlich beständig; die Zus. kann durch die Formel $Rb_7NiBi_3(NO_2)_{16} + 4H_2O$ ausgedrückt werden. — Caesiumnickelwismutnitrat, $Cs_7NiBi_3(NO_2)_{18} + 6H_2O$. — Thalliumnickelwismutnitrit, $Tl_4NiBi_2(NO_2)_{12}$, rotbraunes Krystallpulver, unl., be-

ständig, wird durch W. langsam zers. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 2110—30. Dez. 1913. London. Albemarle St. The DAVY-FARADAY Research Lab.) FRANZ.

Organische Chemie.

A. Pieroni und **E. Tonnioli**, *Über den Reaktionsmechanismus bei der Bildung des Jodoforms.* Die in der früheren Abhandlung zur Unters. der Jodoformbildung aus NaOJ und Aceton (vgl. PIERONI, Gazz. chim. ital. **42**. I. 534; C. **1912**. II. 321) unternommenen Verss. wurden wiederholt unter Ersatz des *Acetons* durch *Acetaldehyd.* Auch in diesem Falle hängt die entstandene Jodoformmenge von der Quantität des angewendeten Hydrojodids ab, und zwar ist die Rk. ebenfalls eine solche zweiter Ordnung. Jedoch ergibt sich aus den Tabellen (s. Original), daß die Differenz zwischen der gefundenen Jodoformmenge und der berechneten viel größer ist wie beim Aceton. Man muß also annehmen, daß die Jodoformbildung aus Acetaldehyd geringere Ausbeuten liefert, wie die aus Aceton. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie die in der früheren Publikation (l. c.) beschriebenen, nur wurde als konstante Temp. $+12^0$ gewählt. Wird der Acetaldehyd durch *Äthylalkohol* ersetzt, so werden die Ausbeuten noch geringer. Offenbar reagiert in einer ersten Phase der Rk. das KOJ nicht als Jodierungs-, sondern als Oxydationsmittel. Am verständlichsten werden die Vorgänge, wenn man annimmt, daß das Aceton in der Enolform reagiert, und sich das KOJ (analog wie die Hypochlorite an Äthylenbindungen unter B. von Glykolchlorhydrinen) an die Doppelbindung anlagert. Aus diesem Zwischenprod. wird dann KOH abgespalten, u. es entsteht Monojodaceton, welches in derselben Weise weiterhin in Di- und Trijodaceton übergeführt wird. Letzteres zerfällt dann in der alkal. Lsg. in Jodoform und Kaliumacetat:

$$CH_2{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}\cdot OH + J\cdot OK \longrightarrow CH_2J\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}\!<\!\begin{matrix}OH\\OK\end{matrix}.$$

Für den Acetaldehyd würde dementsprechend das Schema lauten:

$$CH_2{=}C\!<\!\begin{matrix}H\\OH\end{matrix} + J\cdot OK \longrightarrow CH_2J\cdot C\!<\!\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix} \longrightarrow CH_2J\cdot CHO \longrightarrow$$
$$CHJ_2\cdot CHO \longrightarrow CJ_3\cdot CHO \longrightarrow CHJ_3 + H\cdot COOK.$$

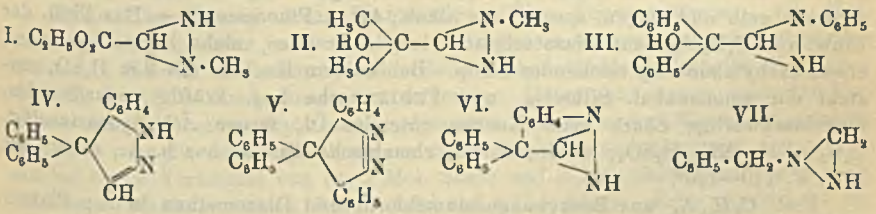
Die geringere Jodoformausbeute aus Aldehyd würde sich dann durch die geringere Beweglichkeit des desmotropen H-Atoms (Keto $\rightleftharpoons$ Enol) erklären. In Übereinstimmung mit dieser Hypothese ergaben Verss. der B. von Jodoform aus Paraldehyd und aus Acetylen negative Resultate, während aus dem Einwirkungsprod. des Acetylens auf $HgCl_2$, dem nach BILTZ und MUMM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4417; C. **1905**. I. 18) die Konstitution $(HgCl)_3C\cdot CHO$ (*Trichlormercuriacetaldehyd*) zukommt, Jodoform erhalten wurde, was ebenfalls in Übereinstimmung mit der Theorie steht, da schon aus der Formel zu ersehen ist, daß sich das Salz leicht in Aldehyd umwandeln kann. (Gazz. chim. ital. **43**. II. 620—25. 18/11. 1913. Bologna. Chem.-Pharm. Inst. der Univ.) CZENSNY.

Peter Bergell, *Über Lecithin und Lecithinsalze.* Im wesentlichen schon früher (vgl. S. 202) referiert. (Pharmaz. Ztg. **58**. 1047—48. 31/12. 1913.) DÜSTERBEHN.

Ernst Zerner, *Über Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Diazoessigester.* In Übereinstimmung mit FORSTER und CARDWELL (Journ. Chem. Soc. London **103**. 861; C. **1913**. II. 866) gelangt Vf. zu dem Schluß, daß für die *ali-*

phatischen Diazoverbb. die von THIELE vorgeschlagene offene Formel wahrscheinlicher als die cyclische ist; eine noch einfachere Erklärung verschiedener Additionsrkk. wäre dadurch gegeben, daß man in der offenen Formel das *2. Stickstoffatom* als *einwertig* betrachtet, entsprechend der Formel z. B. für *Diazomethan*, $CH_2{=}N{-}N{<}$. Die Addition von Organomagnesiumverbb. führt dann primär zu $CH_2{=}N{-}N{<}^{MgJ}_{R}$, die von HCl zu $CH_2{=}N{-}N{<}^{H}_{Cl}$. — Zunächst sollte untersucht werden, ob das *Stickoxydul* strukturell in irgendwelchem Zusammenhang mit dem Diazomethan u. Diazoessigester etc. steht. Es könnte entsprechend der THIELEschen Formulierung $O{=}N{\equiv}N$ etwa mit CH_3MgJ primär die Verb. $JMgO{\cdot}N : NCH_3$ liefern, die in nahem Zusammenhang mit dem bei Einw. von k., höchstkonz., wss. KOH auf Nitrosomethylurethan entstehenden Kaliummethylazotat, $CH_3N : NOK$, stünde und sich mit W. unter B. von Diazomethan zers. müßte. Stickoxydul reagiert indes mit äth. Lsgg. von Magnesiummethyljodid weder beim Stehen, noch bei längerem Erwärmen, kann also mit Diazomethan etc. nichts zu tun haben.

Diazoessigester gibt mit Methylmagnesiumjodid in lebhafter Rk. eine Verb., für die die Struktur eines *Glyoxylsäureäthylestermethylhydrazons*, $C_2H_5O_2C{\cdot}CH : N{\cdot}NHCH_3$, wahrscheinlicher ist als die eines *N-Methylhydraziessigsäureäthylesters* = I., und die mit sd., verd. H_2SO_4 in Glyoxylsäureäthylester und Methylhydrazinsulfat zerfällt; als Nebenprod. entsteht ein bei der Spaltung mit Säuren gleichfalls Methylhydrazin lieferndes Öl, wahrscheinlich das entsprechende Derivat des Oxyisobutyraldehyds, also entweder dessen Methylhydrazon, $(CH_3)_2C(OH){\cdot}CH : N{\cdot}NHCH_3$, oder das N-Methyldimethyloxymethylhydrazimethylen = II. Mit Phenylmagnesiumbromid liefert Diazoessigester nicht das erwartete Glyoxylsäureäthylesterphenylhydrazon oder ein Isomeres desselben, sondern das analoge Derivat des *Diphenyloxyacetaldehyds*, $(C_6H_5)_2C(OH){\cdot}CH : N{\cdot}NH{\cdot}C_6H_5$, bezw. Verb. III.; Hauptprod. der Rk. ist ein carbylaminartig riechendes, nicht krystallisierendes Öl. — Beim Kochen des obigen Diphenyloxyacetaldehydphenylhydrazons mit verd. H_2SO_4 resultiert an Stelle des Aldehyds unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O eine rote, durch konz. SS. noch tiefer gefärbte Verb., vermutlich = IV., bezw. V.; nach der 2. Formulierung wäre Verb. VI. zu erwarten gewesen, in der eine doppelte Bindung nicht vorkommt u. eine chromophore Gruppierung fehlt.



Für die Hydrazonformel der Prodd. aus Diazoessigester u. Organomagnesiumverbb. spricht auch, daß anderenfalls die Rk. bei Diazoessigester einerseits u. den Derivaten der Stickstoffwasserstoffsäure andererseits wesentlich verschieden verlaufen müßte. — Die Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Diazomethan führt zu einem Körper, der entweder das noch unbekannte *Benzylhydrazon des Formaldehyds*, $C_6H_5{\cdot}CH_2{\cdot}NH{\cdot}N : CH_2$, oder das *Benzylhydrazimethylen* = VII. repräsentieren muß; mit dem aus Benzylhydrazin und Formaldehyd entstehenden Prod. ist die Verb. nicht identisch.

Experimenteller Teil. Stickoxydul und CH_3MgJ s. o. — Beim Zutropfen von mit Ä. verd. Diazoessigester zu CH_3MgJ in Ä. erfolgt trotz energischer Kühlung heftige Rk.; man rührt nach kurzem Stehen in eine eisgekühlte, schwach ammo-

niakal. Lsg. von NH_4Cl und erschöpft mit Ä. Ausbeute an *Glyoxylsäureäthylchlormethylhydrazon*, $C_5H_{10}O_3N_2$ (bezw. I.), ca. 30% der Theorie; Nadeln (aus A., Bzl. oder h. W.), F. 91—92°, sll. in A., Ä. und Bzl., zll. in W., unl. in PAe. Gibt die MOLISCHsche Thymolrk., Rotfärbung mit konz. H_2SO_4 und 15%ig. alkoh. Thymollsg., und die Naphthoresorcinrk. von TOLLENS; reduziert kräftig ammoniakal. Silberlsg. und FEHLINGsche Lsg. und rötet fuchsinschweflige Säure beim Kochen. Die alkoh. Lsg. gibt mit alkoh. $AgNO_3$ keinen Nd.; auch bei Zusatz von NH_3 u. Erwärmung tritt keine Veränderung ein, erst bei Ggw. von etwas KOH erfolgt momentan Reduktion. Kurzes Kochen mit verd. H_2SO_4 bewirkt glatte Spaltung in Glyoxylsäureäthylester (isoliert als *Phenylhydrazon*, $C_{10}H_{12}O_2N_2$; gelbliche Nadeln aus wss. A., F. 129—130°, gelb l. in konz. H_2SO_4, mit etwas $FeCl_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ violettrot) und Methylhydrazinsulfat. — 5 Min. langes Kochen des Körpers aus Diazoessigester u. CH_3MgJ mit Essigsäureanhydrid ergibt die *Acetylverb.* $C_7H_{12}O_3N_2$; weiße Nadeln (aus h. Lg.), F. 67—69°, sll. in A., Ä. und Bzl., ll. in W., etwas schwerer in PAe.

In derselben Weise wie mit CH_3MgJ bringt man Diazoessigester mit Phenylmagnesiumbromid in Rk.; *Diphenyloxyacetaldehydphenylhydrazon*, $C_{20}H_{18}ON_2$ (oder III.?), Ausbeute ca. 2 g aus 10 g Diazoessigester, steigt bei Anwendung von ca. 4 Mol. Mg u. der entsprechenden Menge C_6H_5Br auf 4,5 g aus 8 g; rechteckige Platten oder platte Nadeln (aus A. mit W.), F. 132°; gibt mit konz. H_2SO_4, HCl oder HNO_3 schon in Spuren eine leuchtend rote Lsg., färbt sich selbst bei längerem Stehen im Exsiccator über H_2SO_4 partienweise oberflächlich rot. Ll. in organischen Mitteln, außer PAe., unl. in W. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 wird mit etwas $FeCl_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ violettrot. — 5 Min. langes Kochen mit ca. n. H_2SO_4 ergibt *Verb.* $C_{20}H_{16}N_2$ = IV., bezw. V.; Ausbeute 0,8—0,9 g aus 1 g. Rote Kryställchen (aus sd. A. mit W.), F. 69—70°, sll. in A., Ä., Bzl. und Eg., etwas weniger leicht in PAe., mit sehr schwacher Fluorescenz; unl. in verd. SS., gibt mit konz. H_2SO_4, HNO_3 oder HCl schon in Spuren eine intensive Rotfärbung. Alkoh. $AgNO_3$ gibt auch auf Zusatz von NH_3 keine Fällung, ammoniakal. Silberlsg. wird nicht reduziert. — *Verb.* $C_{20}H_{17}N_2Cl$, aus der roten Verb. in absol. A. mit alkoh. HCl, in annähernd quantitativer Ausbeute; silberweiße Nädelchen (aus Bzl. mit PAe.), sintert bei 160°, schm. teilweise bei 167—169° unter Dunkelfärbung, völlig geschm. erst bei 225—230°. Swl. in W., sll. in A., Bzl. und Eg., weniger in Ä., die Lsgg. sind schwach gelb und zeigen, speziell die alkoh., blaue Fluorescenz. — Das Prod. der Einw. von C_2H_5MgJ auf Diazoessigester ist ein brauner, nicht krystallisierender, etwas carbylaminartig riechender Sirup. Bei kurzem Kochen mit 2-n. H_2SO_4 entsteht ein ammoniakal. Silberlsg. und FEHLINGsche Lsg. kräftig reduzierendes, fuchsinschweflige Säure beim Kochen rötendes Öl, ferner *Äthylhydrazinsulfat*, $C_2H_5—NH—NH_2 \cdot H_2SO_4$; weiße, flache, rhombische Tafeln, aus h. A., sintert bei 105°, F. 110—120°.

Verb. $C_8H_{10}N_2$ aus Benzylmagnesiumchlorid und Diazomethan in Ä.; Platten (aus Ä.), F. 124°, reduziert ammoniakal. Silberlsg. beim Kochen, gibt keine BÜLOWsche Rk. — 40%ig., wss. Formaldehyd gibt mit Benzylhydrazinchlorhydrat in wenig W. unter Kühlung eine Verb., deren Stickstoffgehalt für die Formel $C_8H_{10}N_2$ zu niedrig ist; weiße Kryställchen, F. unscharf 64—68°, wird nach kurzer Zeit gelb u. klebrig. (Monatshefte f. Chemie 34. 1609—30. 3/11. [5/6.*] 1913. Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

Ernst Zerner, *Über Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Diazomethan und Diazoessigester.* (II. Mitteilung.) Ein weiteres, wesentliches Argument für die offene Formulierung der *aliphatischen Diazoverbb.* (vgl. vorstehendes Ref.) ist die B. von *Benzaldehydphenylhydrazon*, $C_{13}H_{12}N_2$, als Hauptprod. bei der Einw.

von Phenylmagnesiumbromid auf *Diazomethan.* Man treibt Diazomethan aus 10 ccm Nitrosomethylurethan u. methylalkoh. KOH durch einen langsamen Stickstoffstrom in eine gekühlte, äth. Lsg. von 2,5 g Mg und 18 g Brombenzol und zers. mit einer k., schwach ammoniakal. Ammoniumchloridlsg. Ausbeute 1,4—1,6 g. Reaktionsstadien:

$$CH_2{=}N{-}N< \longrightarrow CH_2{=}N{-}N<^{C_6H_5}_{MgBr} \longrightarrow {}^{C_6H_5\cdot CH_2}_{BrMg}{>}N{-}N<^{C_6H_5}_{MgBr} \longrightarrow$$
$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5.$$

Das 1. Reaktionsprod. ist demnach das leicht durch spontane Oxydation in Benzaldehydphenylhydrazon übergehende symm. Phenylbenzylhydrazin. (Monatshefte f. Chemie **34.** 1631—37. 3/11. [19/6.*] 1913. Wien. H. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

R. Kremann und **H. Hönel**, *Über die Reaktionsgeschwindigkeit der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton.* Bei der B. von *Mesityloxyd aus Aceton* unter der Einw. von H_2SO_4 ist eine intermediäre B. von einbasischer *Mesitylschwefelsäure* nicht nachweisbar, da der Titer der H_2SO_4-Acetonmischung bei 0° keine merkliche Veränderung zeigt. Zur Unters. der *Geschwindigkeit der Bildung von Mesityloxyd* ist die Best. der elektrischen Leitfähigkeit sehr geeignet. Vff. bestimmten hierfür zunächst die *Leitfähigkeit von Schwefelsäure in verschiedenen Acetonwassermischungen.* Das spezifische Leitvermögen von H_2SO_4 in diesen Mischungen steigt mit dem Wassergehalt zu Anfang ziemlich rasch an, bleibt dann eine Strecke praktisch konstant, um dann abermals zu steigen; bei geringen H_2SO_4-Gehalten ist diese Erscheinung (Hydratbildung) besonders ausgeprägt. Die Leitfähigkeit der Aceton-H_2SO_4-Mischungen steigt mit der Reaktionsdauer zunächst rasch, dann langsamer. Je mehr H_2SO_4 vorhanden ist, desto schneller und desto weiter geht die Reaktion. Die H_2SO_4 wirkt also nicht katalytisch, sondern dynamisch (wasserentziehend). Innerhalb einer halben Stunde werden bei Konzentrationen bis $^1/_2$ Mol. H_2SO_4 nicht mehr als 0,08 Vol.-% W., bei Konzentrationen bis $1^1/_2$ Mol. im Liter nicht nicht mehr als 0,2 Vol.% W. gebildet. Bei niedriger Temp. ist bei wenig H_2SO_4 die gebildete Menge W. relativ gering. (Monatshefte f. Chemie **34.** 1469—87. 3/11. [23/5.*] 1913. Graz. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Efisio Mameli und **Anna Mannessier**, *Über Polymorphismus.* III. Mitteilung. *Gleichgewichte in binären Systemen mit einer monotropen, isokryoskopischen Substanz.* (Kurzes Ref. nach Bolletino della Società Medico-Chirurgica di Pavia s. C. **1913.** I. 1665.) Nachzutragen ist folgendes: Untersucht wurde auch das Verhalten des *Salols* und *Cetylalkohols* gegenüber von *α- und β-Monochloressigsäure.* Bei Salol wies die Schmelzpunktskurve für α-Monochloressigsäure ein Eutektikum auf bei einem Verhältnis von ca. 2 Mol. Säure auf 3 Mol. Salol, bei der β-Verb. bei einem Verhältnis von ca. 5 Mol. *Salol* auf 4 Mol. Säure. Beim *Cetylalkohol* lag das Eutektikum bei einem Verhältnis von 5 Mol. Alkohol zu 6 Mol. α-Monochloressigsäure, bezw. 2 Mol. Alkohol zu 3 Mol. β-Monochloressigsäure. (Gazz. chim. ital. **43.** II. 586—609. 18/11. 1913. Pavia. Allg. Chem. Inst. der Univ.) CZENSNY.

Majory Stephenson, *Einige Ester der Palmitinsäure.* Es wird die Darst. der *Ester der Palmitinsäure* aus dem Glykol, Glycerin, Mannit und Glucose und dem Säurechlorid beschrieben. — *Palmitinsäurechlorid* aus Palmitinsäure und Phosphorpentachlorid durch Erwärmen. Farbloses Öl vom Kp.$_{15}$ 198—200°. Ausbeute 77%. — *Glykoldipalmitat,* $\begin{matrix}CH_2OOCC_{15}H_{31}\\ | \\ CH_2OOCC_{15}H_{31}\end{matrix}$, aus Palmitylchlorid, trocknem Glykol in Ggw. von Pyridin in Chlf.-Lsg. Rosetten von feinen Nadeln aus A. + Chlf., F. 65°, ll. in

allen organ. Lösungsmitteln. Ausbeute 94% (roh). — *Glycerintripalmitat, Tripalmitin*, aus Glycerin, Palmitylchlorid, Pyridin in Chlf. Nadeln vom F. 62°. — *Mannithexapalmitat*, $C_{15}H_{31}CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot (CH \cdot OOCC_{15}H_{31})_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot OCC_{15}H_{31}$, analog den vorigen Verbb. Feine Nadeln vom F. 64,5°; unl. in k. A., wl. in h. A., sonst in den organ. Lösungsmitteln ll. — *Glucosepentapalmitat*, $CH_2 \cdot COOC_{15}H_{31} \cdot (CH \cdot O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31})_4 \cdot CHO$, wie die vorigen. F. 62°; sll. in k. A. und den sonstigen organ. Lösungsmitteln, wl. in h. A. (Biochem. Journ. 7. 429—35. Juli. [14/6.] 1913. Univ. Coll. London.) FRANCK.

T. Passalacqua, *Äthoxymethylenmalonitril und seine Derivate. Äthoxymethylenmalonitril*, $C_6H_6ON_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH : C(CN)_2$, durch Kochen unter Rückfluß von Malonitril und Ortboameisensäureäthylester mit Acetanhydrid, Prismen aus wenig A., F. 67°, $Kp_{.15}$ 156—157°; l. in W., Bzl., A., Ä., Essigester, wl. in PAe. u. Lg. — *Aminomethylenmalonitril*, $C_4H_3N_3 = NH_2 \cdot CH : C(CN)_2$, durch Zutropfen von konz., wss. NH_3 zu Äthoxymethylenmalonitril, bis dieses sich gel. hat, weiße Schuppen, F. 140°; l. in A., Methylalkohol, wl. in W. und Lg., unl. in Ä., Bzl. u. Toluol. — *Carbaminomethylenmalonitril*, $C_5H_4ON_4 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH : C(CN)_2$, durch Schmelzen eines äquimolekularen Gemisches von Äthoxymethylenmalonitril und Harnstoff, weiße Nadeln aus viel sd. W., krystallinisches Pulver aus A., beginnt bei 180° gelb zu werden und wird bei 260° schwarz, ohne zu schm.; l. in Bzl., Toluol, Lg., Essigester und Aceton, wl. in A., Methylalkohol, W. und Essigsäure. — *Acetaminomethylenmalonitril*, $C_6H_5ON_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH : C(CN)_2$, aus einem äquimolekularen Gemisch von Äthoxymethylenmalonitril und Acetamid bei ca. 140°, weiße Nadeln aus W., F. 134°, verändert sich am Licht; l. in A., Ä. u. Essigester, wl. in W., swl. in Xylol und Toluol, unl. in Bzl., Lg. und PAe. — *Phenylhydrazinomethylenmalonitril*, $C_{10}H_8N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH : C(CN)_2$, aus Äthoxymethylenmalonitril u. Phenylhydrazin in Ä., orangegelbe Schuppen aus W., F. 136°, l. in Methylalkohol, A., Bzl. und Toluol, wl. in W. und Lg. — *p-Toluidomethylenmalonitril*, $C_{11}H_9N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH : C(CN)_2$, aus Äthoxymethylenmalonitril und p-Toluidin in Ä., seideglänzende Nadeln aus Methylalkohol, bräunt sich bei 260°, ohne zu schm., l. in A., unl. in Ä., W., Bzl. und Toluol. (Gazz. chim. ital. **43**. II. 566—69. 18/11. 1913. Palermo. Allg. Chem. Inst.) CZENSNY.

E. Rupp und A. Hölzle, *Über die Einwirkung von Alkali- und Erdalkalicyaniden auf Traubenzucker.* (Vgl. SCHUMACHER, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **5**. 1099; C. **1903**. I. 185.) Versetzt man eine Traubenzuckerlsg. mit KCN, so tritt nach kurzer Zeit Entw. von NH_3 auf, die Lsg. färbt sich gelblich, und ihre optische Aktivität geht im Laufe eines Tages auf den 10. bis 20. Teil und schließlich auf nahezu 0 zurück. Die sich hierbei abspielende Rk. ist folgende. Glucose und KCN addieren sich zur K-Verb. des Glucoheptonsäurenitrils; diese wird hydrolytisch gespalten, das Nitril zum Ammoniumsalz der Glucoheptonsäure verseift und dieses unter Abspaltung von NH_3 in das K-Salz der Glucoheptonsäure verwandelt. Die nähere Unters. des Reaktionsprod. bestätigte diesen Reaktionsverlauf. — Ein bequemer Weg zur *Darst. des Glucoheptonsäureanhydrids* besteht darin, 60 g Dextrose und 35 g reines Bariumcyanid in 60 g W. zu lösen, die Lsg. 8 Tage in den Vakuumexsiccator über H_2SO_4 zu stellen, darauf mit W. zu verdünnen, das Ba durch H_2SO_4 vorsichtig auszufällen, das Filtrat zur Extraktdicke einzudunsten und durch Impfen zur Krystallisation zu bringen. (Arch. der Pharm. **251**. 553—56. 17/12. 1913. Königsberg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Albrecht Stein, *Über einige fettsaure Ester der Hydrocellulose und ihre Verseifung.* Bei der Überführung von Cellulose in *Hydrocellulose* nach GIRARD ist

die mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmende Hydrolyse elementaranalytisch nicht nachweisbar (vgl. H. u. W. OST, LIEBIGS Ann. **398**. 313; C. **1913**. I. 1290). — Zur Darst. von *Hydrocelluloseestern der Essigsäurehomologen* wurde in ein Gemisch des betreffenden Säureanhydrids mit konz. H_2SO_4 GIRARDscher Hydrocellulose unter Kühlung auf Zimmertemp. eingetragen, der Ester nach 24-stdg. Stehen unter Schütteln durch Eingießen in W. oder verd. A. ausgefällt, nach dem Trocknen mit Chlf. behandelt und das Filtrat eingedunstet. In ihrem Verhalten entsprechen die Hydrocelluloseester der Essigsäurehomologen durchweg den Acetylcellulosen. Die analytischen Daten deuten auf einen hydrolytischen Abbau der Hydrocellulose mit steigender Schwefelsäurekonz., der aber vielleicht nur scheinbar ist, da die hochmolekularen Celluloseester Feuchtigkeit, bezw. Lösungsmittel schwer abgeben. Bis zur Triacylverb. verläuft die Veresterung leicht, von da ab schwieriger. — Eine Reihe von Veresterungen mit Essig- und Buttersäureanhydrid wurde unter Verwendung von Chloressigsäure als Kontaktsubstanz durchgeführt; die so erhaltenen Hydrocelluloseester enthalten kleine, wechselnde Mengen Cl chemisch gebunden. — Die Analyse einer Reihe von zum Teil sehr essigsäurereichen Acetylcellulosen stützt die Anschauung SCHLIEMANNS, daß bei jeder Spaltung des Cellulosemoleküls durch Wasseraufnahme eine Sauerstoffbrücke unter B. von zwei neuen Hydroxylgruppen gelöst wird und daher eine Hydrocellulose der Formel $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot H_2O$ nicht 3 n, sondern 3 n + 2 acetylierungsfähige Hydroxylgruppen besitzt. — Die Zus. einiger Acetyl- und Butyrylhydrocellulosen ergibt für die zugrunde liegende Hydrocellose etwa die Formel $(C_6H_{10}O_5)_7 \cdot H_2O = C_{42}H_{72}O_{36}$.

Während bei Acetylcellulosen eine Verdünnung von 1 Mol. H_2SO_4 : 1 Mol. H_2O genügt, um eine quantitative Verseifung in 2 Tagen herbeizuführen, ist bei den Homologen der Essigsäure eine stärkere H_2SO_4 notwendig, bei Butyrylcellulosen ca. 1,8 : 1, bei Valerylcellulosen ca. 3 : 1. — Vorverss. über den Einfluß eines Kohlensäuregehaltes des zur Dest. der Fettsäuren nach der Verseifung verwendeten W. auf die acidimetrisch zu ermittelnden Resultate ergaben, daß sich selbst bei $1^1/_2$-stdg. Kochen, nachdem schon über $^1/_6$ des W. überdestilliert ist, mit $^1/_{10}$-n. KOH noch verhältnismäßig viel S. nachweisen läßt; bei Zusatz einer geringen Menge Kalk zum W. wurde die im Destillat nachweisbare Säuremenge bedeutend vermindert und gleichgroß für gleiche Mengen Destillat, wodurch sich ein Korrektionsfaktor ermitteln ließ. — Die beim Kochen von Cellulosen oder Hydrocellulosen mit verd. H_2SO_4 entstehenden Zerfallsprodd. enthalten, in Übereinstimmung mit den Angaben OSTS, mit Wasserdampf flüchtige SS., vermutlich Ameisensäure u. Homologe. Bei gleichem Vol. der destillierten Fl., d. h. bei konstanter Konz. der H_2SO_4, ist die Zers. gleichmäßig. — Über das Verhalten der Essigsäure und ihrer Homologen bei der Dest. mit Wasserdampf vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **88**. 83; C. **1913**. II. 491. — Bei der obigen quantitativen Verseifung, Dest. der freigewordenen S. und Titration liefern auch kleinere Mengen als 1 g Substanzen gute Werte, wenn auf konstantes Vol. der destillierten Fl. geachtet und die Menge des Destillats zur Anbringung der Korrektion genau berücksichtigt wird. (Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 673—77. 14/11. [18/9.] 1913. Dresden. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule, u. Gr. Mochbern bei Breslau.) HÖHN.

Alfred W. Porter, *Über einen Inversionspunkt für flüssiges Kohlendioxyd in bezug auf den Joule-Thomsoneffekt.* In einer Unters. von JENKIN und PYE (Philosophical Transactions **1913**. A. Nr. 499) über die thermischen Eigenschaften der Kohlensäure bei tiefen Tempp. wurde für den JOULE-THOMSON-Effekt ein Inversionspunkt festgestellt, d. h. eine Temp., bei der der im allgemeinen abkühlend wirkende Effekt in eine Erwärmung übergeht. Da die beiden Forscher diesen Inversionspunkt auf eine vielleicht vorhandene geringe Menge Luft zurückgeführt

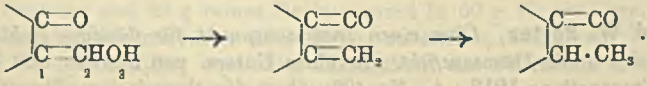
hatten, so sucht Vf., die Möglichkeit eines solchen Inversionspunktes an der Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Temp. zu prüfen.

Aus der Gleichung: $C_p\left(\frac{\delta T}{\delta p}\right)_{E+pv} = T\left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_p - v = T^2 \frac{\delta}{\delta T} \cdot \left(\frac{v}{T}\right)_p$ ergibt sich, daß der Inversionspunkt einem Minimum des Quotienten $\frac{v}{T}$ entsprechen muß. Eine Prüfung des Verhältnisses $\frac{v}{T}$ bei drei verschiedenen Drucken in seiner Abhängigkeit von der Temp. ergab, daß ein solches Minimum bei ungefähr —24° auftritt. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **89**. 377—78. 1/1. 1914. [6/10. bis 13/11.* 1913].) MEYER.

J. Th. Bornwater, *Über die Synthese von Amidooxalylbiuret*, $H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **32**. 334—39. [Juni 1913.] Leiden. — C. **1913**. II. 1739.) SCHÖNFELD.

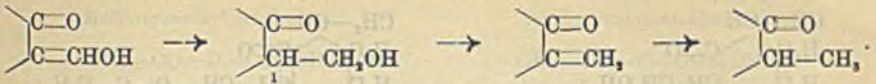
D. Ackermann, *Über den fermentativen Abbau des Kreatinins.* 2. Mitteilung. (1. Mitteilung, Ztschr. f. Biologie **62**. 208; C. **1913**. II. 1562.) Vf. ist es gelungen, bei der *Kreatininfäulnis Sarkosin* aufzufinden. Bei dem Vers. wurden 2,7 g Kreatinin mit 2,5 g Traubenzucker, 1,25 g Pepton WITTE, 1,25 g NaCl in 500 ccm W. gel. Spuren von Natriumphosphat und Magnesiumsulfatlsg. zugegeben und bei schwach sodaalkal. Rk. mit einigen Tropfen eines Pankreasfäulnisgemisches geimpft und 4 Wochen faulen gelassen. Aus dem Gemisch wurde das Sarkosin als Cu-Salz isoliert und daraus reines Sarkosin (F. 200—201°) dargestellt. — Da sich bei 12-tägiger Kreatininfäulnis N-Methylhydantoin nachweisen ließ, bei vierwöchentlicher aber nicht, sondern nur Sarkosin, so liegt es nahe, anzunehmen, daß der fermentative Abbau des Kreatinins bei der Fäulnis über N-Methylhydantoin zu Sarkosin führt. Über andere Annahmen vgl. Original. (Ztschr. f. Biologie **63**. 78 bis 82. 18/12. [11/10.] 1913. Würzburg. Physiolog. Inst.) RONA.

A. Kötz und E. Schaeffer, *Über ein neues Methylierungsverfahren: Methylverbindungen aus Oxymethylenverbindungen.* Theoretischer Teil. Vff. haben Verss. angestellt, in der hydroaromatischen Chemie durch Reduktion der ungesättigten Ketonalkohole zu gesättigten 1,3-Ketolen zu gelangen. I. a) *Reduktion von Oxymethylenverbb. gesättigter monocyclischer Ketone.* Bei der Reduktion von Oxymethylen-3-methyl-1-cyclohexanon-2 (vgl. MEYER, Diss., Göttingen 1913) mit Palladium wird die für 2 Doppelbindungen berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen, und es resultiert o-Dimethyl-1,3-cyclohexanon-2. Dieser eigenartige Reduktionsverlauf ist auf verschiedene Weise zu erklären. 1. Durch die reaktivierende Gruppe —CH=CH in α-Stellung zum OH könnte die Beweglichkeit des Hydroxyls derart gesteigert sein, daß die Reduktion zuerst an der OH-Gruppe angreift. Es werden dann zunächst Methenketone gebildet, die sofort zu Methylketonen reduziert werden:



2. Will man die sehr leichte Wasserstoffaufnahme der Oxymethylengruppen auf den Einfluß reaktivierender Gruppen zurückführen, so liegt folgende Annahme sehr nahe: Die Doppelbindung der Oxymethylengruppe nimmt unter dem Einfluß der β-ständigen Ketogruppe H_2 auf unter primärer B. eines Ketoalkohols. Durch

H_2O-Abspaltung werden Methenketone gebildet, die dann zu Methylketonen weiter reduziert werden:

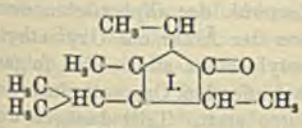


3. Eine andere Erklärung wäre die, daß durch Addition von 4 Atomen Wasserstoff an die konjugierten Doppelbindungen 1,3 Glykole gebildet werden. Diese spalten leicht H_2O ab, geben innere Anhydride und werden durch verd. H_2SO_4 in Methylketone umgelagert. Die B. von Methyl-n-propylketon aus Acetylaceton über Dimethyltrimethylenglykol und dessen Anhydrid beschreibt IPATIEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3223; C. **1913**. I. 150).

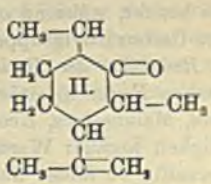
Bei der Unters. des *Oxymethylendihydrocarvons* stellte es sich heraus, daß die zweite Erklärung für den beschriebenen Reduktionsverlauf die richtige ist. Dies neue Methylierungsverf. wurde auf die gesättigten monocyclischen Ketone ausgedehnt. Es wurde aus Cyclohexanon 1,2-Methylcyclohexanon erhalten, identisch mit dem von WALLACH (LIEBIGS Ann. **329**. 376; C. **1904**. I. 516) aus 1,3-Methylcyclohexanon gewonnenen Keton. Methyl-1-cyclohexanon-2 wurde in das Dimethyl-1,3-cyclohexanon-2 übergeführt, identisch mit der von ZELINSKY u. KIPPING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 1542; C. **97**. II. 268) beschriebenen Verb. Methyl-1-cyclohexanon-2 wurde in das Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3 umgewandelt, identisch mit dem von SABATIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 553; C. **1906**. I. 1249) und KÖTZ und BLENDERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3704; C. **1913**. I. 409) erhaltenen Keton. Aus der zuletzt genannten Arbeit ergab sich, daß die neue Methylgruppe in 4-Stellung zur schon vorhandenen Methylgruppe eingetreten war, woraus folgt, daß beim β-Methylhexanon die Oxymethylengruppe in p-Stellung zur Methylgruppe tritt, und so nach dieser Methode eine eindeutige Methylierung des β-Methylcyclohexanons möglich ist. Eine Reduktion des Oxymethylenmenthons ist nur nach Abänderung des SKITAschen Verf. möglich; es wurde ohne Schutzkolloid in methylalkoh. Lsg. gearbeitet und die wss. Palladiumchlorürlsg. allmählich zugegeben, man erhielt auf diese Weise das o-Methylmenthon, identisch mit dem von MARTIN (SEMMLER, Die ätherischen Öle, III, 330) beschriebenen Keton. Auf gleiche Weise gelang die Reduktion des Oxymethylenpentanons zum o-Methylpentanon (vgl. WALLACH, LIEBIGS Ann. **331**. 322; C. **1904**. I. 1567).

I. b) *Reduktion von Oxymethylenverbb. gesättigter bicyclischer Ketone.* Bei der Reduktion des Oxymethylencamphers zum Methylcampher stellte sich heraus, daß dieselbe stark gehemmt wird durch den sauren Charakter der Verb., wie auch durch die abgeschwächte Wrkg. der CO-Gruppe (infolge der benachbarten Alkylgruppen).

I. c) *Reduktion von Oxymethylenverbb. ungesättigter bicyclischer Ketone.* Bei keiner der angewandten Methoden gelang eine völlige Reduktion der Oxymethylenverbb. des Isothujons, bezw. des Dihydrocarvons. Ein Teil der Oxymethylenverb. wird stets unverändert zurückgewonnen, jedoch gelang in beiden Fällen die Isolierung der zugehörigen Methylverbb. I. und II.:



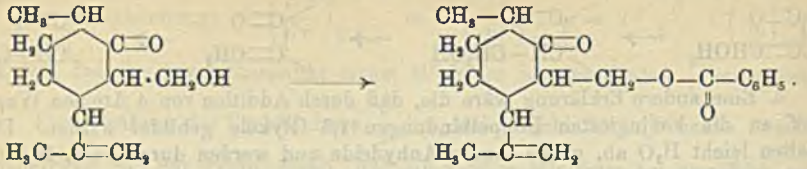
Methylisothujon



Methyldihydrocarvon

Bei der Reduktion des Oxymethylendihydrocarvons gelang die Isolierung des

entstandenen Zwischenprod., indem das Reduktionsprod. direkt benzoyliert wurde; es resultierte das Benzoat des zugehörigen β-Ketonalkohols:

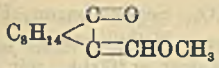


II. *Reduktion der Oxymethylenverbb. von Diketonen.* Es wurde das von CLAISEN LIEBIGS Ann. **297.** 57; C. **1907.** II. 1511) hergestellte *Oxymethylenacetylaceton*, $(CH_3CO)_2C : CHOH$, untersucht. Das bei der Kondensation von Acetylaceton und Orthoameisensäureester mit Essigsäureanhydrid entstehende *Äthoxymethylenacetylaceton*, $(CH_3CO)_2C : CHOC_2H_5$, wurde nach SKITA reduziert. Da bei der Reduktion erst die freie Oxymethylenverb. entsteht, und diese dann reduziert wird, so gelten die bei dem Äther gemachten Erfahrungen auch für die freie Oxymethylenverb. Die Reduktion ergab asymm. Diacetyläthan, $(CH_3CO)_2CH \cdot CH_3$, identisch mit dem von DUNSTANT und DYMONT (Journ. Chem. Soc. London **59.** 428. **61.** 648) erhaltenen Prod. Aus 1,1-Dimethylcyclohexandion-3,5 die Oxymethylenverb. herzustellen, gelang nicht infolge Reagierens des Diketons in der Enolform.

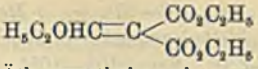
III. a) *Reduktion von Oxymethylenverbb. der Ketocarbonester. Oxymethylenacetessigester*, $CH_3 \cdot CO \cdot C(: CHOH) \cdot COOR$, verhält sich bei der Reduktion ähnlich wie Acetylaceton, es resultierte, wenn auch etwas langsam, nach mehrfachem Zufügen von frischem $PdCl_2$, quantitativer *Methylacetessigester*, identisch mit der von BRÜHL (Journ. f. prakt. Ch. **50.** 129) beschriebenen Verb. Bei der Reduktion nach PAAL nehmen geringe Mengen der Verb. für 2 Doppelbindungen H_2 auf, woraus folgt, daß die H_2O-Abspaltung aus dem primär gebildeten β-Ketonalkohol nicht auf die bei der Reduktion nach SKITA gebildete HCl zurückzuführen ist, sondern auf die große Beweglichkeit des unter der Einw. einer Ketogruppe (bezw. Keto- u. Carboxäthylgruppe) stehenden Wasserstoffatoms. Der als Lösungsmittel vorhandene Methylalkohol wirkt im gleichen Sinne.

III. b) *Reduktion der Oxymethylenverbb. von Dicarbonestern.* Die unter dem Einfluß von Carboxyäthylgruppen stehenden Oxymethylengruppen verhalten sich anders als die unter dem Einfluß von 2 Ketogruppen (bezw. Keto- und Carboxyäthylgruppe) stehenden Oxymethylengruppen. Untersucht wurden *Oxymethylenmalonsäureester* (vgl. CLAISEN, HAASE, LIEBIGS Ann. **277.** 75) und *Oxymethylenbernsteinsäureester* (WISLICENUS, LIEBIGS Ann. **363.** 347; C. **1909.** I. 153.) Der erstgenannte Ester nimmt auf keine Weise H_2 auf, der letztgenannte zeigt eine geringe H_2-Aufnahme. Demnach neigt die Doppelbindung, die nur unter dem Einfluß einer Carboxäthylgruppe steht, mehr zur H_2-Aufnahme als die Oxymethylengruppe, die 2 Carboxäthylgruppen benachbart ist. Aus den Versuchsergebnissen folgt, daß die außerordentlich leichte Reduzierbarkeit der Oxymethylenverb. von Ketonen, Diketonen und Ketocarbonestern auf dem *stark reaktivierenden* Einfluß der CO-Gruppen beruht, während offenbar die Nachbarschaft von bedeutend *weniger reaktivierenden* Carboxäthylgruppen die Beweglichkeit der Doppelbindung hemmt.

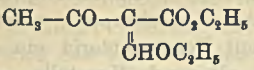
IV. *Reduktion der Derivate von Oxymethylenverbb. der aliphatischen und hydroaromatischen Reihe.* a) *Äther.* Bei der Reduktion der Äther der Oxymethylene des Camphers, Malonesters, Acetessigesters und Acetylacetons stellte sich folgende Gesetzmäßigkeit heraus: Werden die Äther der betreffenden Oxymethylene durch W. nicht verseift, so findet auch keine H_2-Aufnahme statt. Tritt dagegen durch W. leicht Spaltung ein, so wird für 2 Doppelbindungen H_2 aufgenommen unter B. der auch aus den freien Oxymethylenverbb. entstehenden Methylketone:



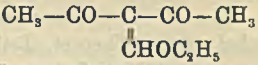
Methoxymethylencampher



Äthoxymethylenmalonester



Äthoxymethylenacetessigester



Äthoxymethylenacetylaceton

Die beiden ersten Verbb. nehmen keinen H_2 auf, die beiden letzten Äther werden quantitativ in die Methylverbb. umgewandelt. — b) *Ester.* Es werden analoge Resultate wie bei den Äthern erhalten. Wird nach PAAL gearbeitet, so tritt zunächst Verseifung ein und dann Reduktion zum Methylketon. Da die Verseifung ziemlich langsam vor sich geht, so konnte die Reduktion des gebildeten Oxymethylencamphers recht weit fortgeführt werden, da durch die sofortige Reduktion der gebildeten kleinen Mengen an Oxymethylenverb. die lähmende Wrkg. auf kolloidales Pd fortfällt. — c) *Salze.* Die Eisen- und Kupfersalze des Oxymethylencamphers lassen sich nicht reduzieren. — d) *Amide, Imide, Anhydride.* Mit negativem Erfolg verliefen die Reduktionsverss. des Amids, Imids und Anhydrids von Oxymethylencampher und des Amids von Oxymethylenmalonester. Aus diesen Verss. geht hervor, daß unter dem Einfluß „positiver" oder weniger stark „negativer Atomgruppen" die Reduktion der Oxymethylenverb. leidet event. ganz verhindert wird. — e) *Chloride. Oxymethylencampherchlorid,* $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\|\\C=CHCl\end{matrix}$, u. das *Chlorid* des *Oxymethylenbernsteinsäureesters* ergeben, nach PAAL reduziert, in guter Ausbeute Methylcampher (identisch mit dem von ASCHAN, Chemie der alicycl. Verbb., S. 980, beschriebenen Körper), bezw. ein Gemisch des Diäthyl- u. Dimethylesters der Methylenbernsteinsäure (charakterisiert durch Verseifung zur Methylenbernsteinsäure). Der Reaktionsverlauf ist wohl folgender: Es werden zunächst die sehr unbeständigen β-Chlorketone gebildet, die durch HCl-Abspaltung in die Methenketone übergehen, die dann zu den β-Methylketonen reduziert werden. Durch Einführung eines negativen Elementes an Stelle der OH-Gruppe gelingt die Reduktion von sonst nur sehr schwer oder gar nicht reduzierbaren Oxymethylenverbb. sehr leicht.

V. *Reduktionsverss. mit Aldol und β-Jodpropionsäureester. Aldol* ist bedeutend beständiger als die β-Ketonalkohole, es wird weder nach SKITA, noch nach PAAL H_2 aufgenommen. *β-Jodpropionsäureester* zeigt nur eine geringe H_2-Aufnahme.

VI. *Reduktion von Verbb., die gemäß ihrer Konstitution als Oxymethylenverbb. aufgefaßt werden können.* Es wurden noch *Acetylaceton* und die *Acetylverbb.* des *Camphers* und *β-Methylhexanons* untersucht. Diese Verbb. liegen zum Teil in Enolform vor und können dann als Oxymethylenverbb. angesprochen werden, die am CHOH methyliert sind. Eine Hydrierung nach PAAL unter gewöhnlichem Druck findet nicht statt. Auch ist es nicht möglich, die nach CLAISEN (LIEBIGS Ann. **291**. 56) hergestellte Enolform des *Dibenzoylacetons* zu hydrieren. Die Ursache dieser Mißerfolge ist wohl nur auf den Bau dieser Körper zurückzuführen. Die Einführung einer CH_3-Gruppe an Stelle des H-Atoms der Oxymethylengruppe wirkt analog auf die Doppelbindung wie eine Verätherung oder Veresterung der OH-Gruppe. Bei der Reduktion von Acetylaceton unter erhöhtem Druck und bei höherer Temp. erhielt IPATIEW (l. c.) Methylpropylketon.

Experimenteller Teil. *Dimethyl-1,3-cyclohexanon-2,* $C_8H_{14}O$. Kp.$_{12}$ 160 bis 170°. Menthonartig riechendes Öl. Semicarbazon, F. 196°. — *o-Methylcyclohexanon,* $C_7H_{14}O$. Kp. 165°. Semicarbazon, F. 191°. — *Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3,* $C_8H_{14}O$. Kp. 176°. Oxim, F. 97°. Semicarbazon, F. 155°. — *Methylmenthon,*

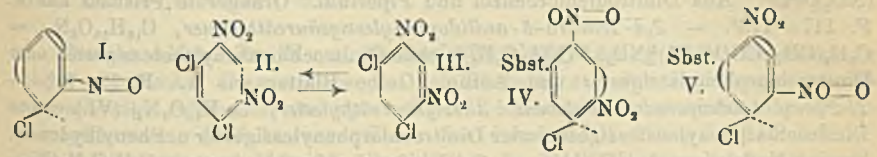
$C_{11}H_{20}O$. Kp.$_{13}$ 96—97°. — *o-Methylpentanon*, $C_6H_{10}O$. Semicarbazon, F. 174 bis 175°. — *Methylcampher*, $C_{11}H_{18}O$. Kp. 214—215°. — *Methylisothujon*, $C_{11}H_{18}O$. Kp. 229—230°, Kp.$_{11}$ 103—105°. $KMnO_4$-Lsg. wird sofort entfärbt, mit $FeCl_3$ erhält man keine Färbung. — *Methyldihydrocarvon*, $C_{11}H_{18}O$. Menthonartig riechendes Öl. Kp. 226—227°. Semicarbazon, F. 168°. Als Zwischenprod. entsteht der *β-Ketoalkohol* (siehe Theoret. Teil I b), welcher mit Benzoylchlorid ein *Benzoat*, $C_{18}H_{22}O_3$, vom F. 111° liefert, aus verd. A. schöne, glänzende Krystalle.

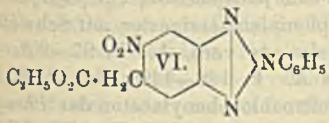
Methylacetessigester, $C_7H_{12}O_3$. Kp. 180°, Kp.$_{12}$ 73—75°. Semicarbazon, F. 183°. — *Methylacetylaceton*, $C_6H_{10}O_2$. Kp. 169—170°. — *Methylbernsteinsäureester*. Gemisch des *Diäthyl-* und *Dimethylesters* der *Methylbernsteinsäure*. Kp. 205—206°, Kp.$_{12}$ 80—81° (Kp. des Diäthylesters 217,5—218,5°, des Dimethylesters 197°). (Journ. f. prakt. Ch. [2] **88**. 604—40. 29/11. [Mai] 1913. Göttingen. Chem. Lab. der Univ.)
STEINHORST.

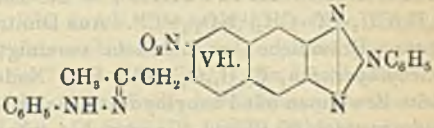
F. Viala, *Thermische und kryoskopische Untersuchung der Gemische von Benzol und Äthylalkohol.* Die Unters. wurde zu dem Zwecke unternommen, das Mol.-Gew. des A. in fl. Zustande zu bestimmen. Benutzt wurde hierzu das Gesetz der Löslichkeit von BAUD (Ann. Chim. et Phys. [8] **28**. 124; C. **1913**. II. 115); die Anwendung dieses Gesetzes machte die Best. der Verdünnungs- und spezifischen Wärmen der Gemische, sowie ihrer EE. (T_2) notwendig. Reiner, wasserfreier Äthylalkohol besitzt den E. —113,9° (BAUDINsches Isopentanthermometer). — Es ergab sich, daß die spezifische Wärme eines Gemisches von Bzl. und A. größer ist als diejenige, welche man aus den spezifischen Wärmen der Bestandteile berechnen kann. Die spezifische Wärme eines Gemisches von A. und Bzl. steht, wie aus den Beststt. gefolgert werden kann, in Beziehung zu der Mischwärme und scheint als Funktion der Konzentration einem analogen Gesetz zu folgen. — Die Berechnung des Mol.-Gew. des A. ergab endlich folgendes. Die molekulare Assoziation des A. in Benzollsg. nimmt mit der Konzentration zu. In verd. Lsg. sind alle Alkoholmoleküle einfach und besitzen das Mol.-Gew. 46. In konz. Lsg. sind die Alkoholmoleküle dagegen verdoppelt = 92; von einer gewissen Konzentration ab bleibt dieser Wert unverändert. Der reine fl. A. muß daher bei den beobachteten Tempp. (T_2 = 231—275,5°) aus verdoppelten Mol. bestehen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 5—11. 5/1.)
DÜSTERBEHN.

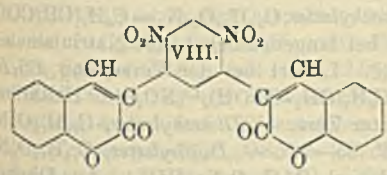
W. Borsche und **H. Bahr**, *Über Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der Chloratome im 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol und ihre Deutung: ein experimenteller Beweis für die Kekulésche Benzolformel.* Wie der eine der Vff. vor kurzem (LIEBIGS Ann. **386**. 356; C. **1912**. I. 645) ausgeführt hat, ist die Reaktionsfähigkeit des Chlors im o-Nitrochlorbenzol nicht auf lose Bindung des Halogenatoms, sondern auf die hervorragende Additionsfähigkeit des ungesättigten Systems I. zurückzuführen. In der Verwendung dieser Theorie auf das 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol sehen die Vff. einen Weg, um zwischen den Benzolformeln mit gleichmäßiger Affinitätserteilung und der KEKULÉschen Formel zu unterscheiden. Im ersteren Falle müssen die beiden Chloratome im 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol gleich reaktionsfähig sein, da sie vollkommen gleichartig gebunden sind. Nach der KEKULÉschen Formel müssen sie sich dagegen verschieden verhalten, weil auch bei Zuhilfenahme der bekannten Oszillationstheorie stets nur eins von ihnen an einem C haftet, das mit dem benachbarten nitrierten C durch eine einfache Bindung zusammenhängt (II. ⇌ III.). Da sich der Affinitätsüberschuß vor allem hier anhäuft, wird nur dieses Cl stark reaktionsfähig sein. Der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der beiden Chloratome ist bisher aus der Rk. mit Ammoniak und primären Aminen gefolgert worden, bei der zunächst immer nur ein Cl ersetzt wird. Hier wäre es denkbar, daß die für das erste Cl eintretenden Aminreste durch ihre basischen

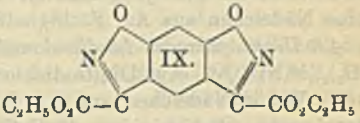
Eigenschaften die Wrkg. der Nitrogruppen auf das zweite Cl herabdrücken. Die Vff. haben daher jetzt das erste Cl gegen ein neutrales oder schwach saures Radikal ausgetauscht. Aber auch in diesem Falle, d. h. bei der Rk. des Dinitrodichlorbenzols mit Natriummalonester oder Natriumacetessigester, reagiert zunächst immer nur ein Cl-Atom, während das zweite wesentlich schwieriger in Rk. tritt. Vermutlich wird das bei der ersten Rk. entstehende Prod. einen Gleichgewichtszustand darstellen zwischen der Form IV. mit reaktionsschwachem und der Form V. mit reaktionskräftigem Cl.

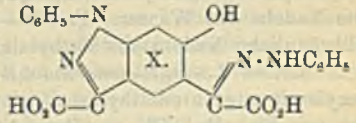












Experimentelles. *1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol.* Darst. aus m-Dichlorbenzol durch Nitrierung. — *m-Dichlorbenzol.* Darst. aus m-Chloranilin nach der SANDMEYERschen Methode oder aus 2,4-Dichloranilin mit A., rauchender HCl und Natriumnitrit. — *2,4-Dichloranilin.* Darst. durch Chlorierung von Acetanilid und Zers. der Acetylverb. mit Natronlauge. — *2,4-Dichlorphenylhydrazin*, $C_6H_6N_2Cl_2$. Aus vorstehender Verb. nach der Methode von E. FISCHER. Weiße Nadeln aus Lg. F. 90°. — *Benzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon*, $C_{13}H_{10}N_2Cl_2$. Farblose Rhomboeder aus A. F. 105°. — *2,4-Dichlorbenzoesäure* liefert bei der Dest. mit Natronkalk nur geringe Mengen Dichlorbenzol. Liefert bei der Nitrierung neben wenig 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol hauptsächlich *3,5-Dinitro-2,4-dichlorbenzoesäure*, $C_7H_2O_6N_2Cl_2$. Farblose Prismen aus verd. A. F. 210—211°.

2,4-Dinitro-5-chlorphenylmalonsäurediäthylester, $C_{13}H_{13}O_8N_2Cl = C_6H_2[CH(COO \cdot C_2H_5)_2]^1(NO_2)_2^{2,4}Cl^5$. Aus 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol u. Natriummalonester. Weiße Nadeln vom F. 59—60° oder Blättchen vom F. 63—64° aus A. — *2,4-Dinitro-5-chlorphenylessigsäure*, $C_8H_5O_6N_2Cl = C_6H_2[CH_2 \cdot COOH]^1(NO_2)_2^{2,4}Cl^5$. Aus vorstehendem Ester mit Schwefelsäure. Krystalle aus A. F. 161—162°. — *Methylester.* Gelblichweiße Nadeln aus Methylalkohol. F. 66°. — *Äthylester*, $C_{10}H_9O_6N_2Cl$. Nädelchen aus A. F. 81°. — *2,4-Dinitro-5-phenylaminophenylmalonsäurediäthylester*, $C_{19}H_{19}O_8N_3 = C_6H_2[CH(COOC_2H_5)_2]^1(NO_2)_2^{2,4}(NH \cdot C_6H_5)^5$. Aus Dinitrochlorphenylmalonsäurediäthylester und Anilin. Gelbe Blätter aus A. F. 118°. — *2,4-Dinitro-5-p-methoxyphenylaminophenylmalonsäurediäthylester*, $C_{20}H_{21}O_9N_3 = C_6H_2[CH(COO \cdot C_2H_5)_2]^1(NO_2)_2^{2,4}(NHC_6H_4OCH_3)^5$. Analog mit p-Anisidin. Orangerote Nadeln aus

A. F. 132°; wl. in k. A. — *α-2,4-Dinitro-5-chlorphenylacetessigsäureäthylester*, $C_{12}H_{11}O_7N_2Cl = C_6H_2[CH(COOC_2H_5)(CO \cdot CH_3)]^1(NO_2)_2^{2,4}Cl^5$. Aus 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol u. Natriumacetessigester. Dicke, gelbe Krystalle aus A. F. 115—116°. Liefert mit trocknem Ammoniakgas in Ä. den vorher beschriebenen 2,4-Dinitro-5-chlorphenylessigsäureäthylester. — *2,4-Dinitro-5-piperidophenylessigsäureäthylester*, $C_{15}H_{19}O_6N_3 = C_6H_2(CH_2 \cdot COOC_2H_5)^1(NO_2)_2^{2,4}(NC_5H_{10})^5$. Aus Dinitrochlorphenylacetessigester oder Dinitrochlorphenylessigester und Piperidin. Gelbe Nadeln aus A. F. 100—101°. — *2,4-Dinitro-1-piperido-5-chlorbenzol*, $C_{11}H_{12}O_4N_3Cl = C_6H_3(NC_5H_{10})^1 \cdot (NO_2)_2^{2,4}Cl^5$. Aus Dinitrodichlorbenzol und Piperidin. Orangerote Prismen aus A. F. 117—118°. — *2,4-Dinitro-5-anilidophenylessigsäureäthylester*, $C_{16}H_{15}O_6N_3 = C_6H_2(CH_2 \cdot COOC_2H_5)^1(NO_2)_2^{2,4}(NH \cdot C_6H_5)^5$. Aus Dinitrochlorphenylacetessigester oder Dinitrochlorphenylessigester und Anilin. Gelbe Blätter aus A. F. 75—76°. — *N-Phenyl-4-nitropseudoazimidobenzol-3-essigsäureäthylester*, $C_{16}H_{14}O_4N_4$ (VI.). Aus Dinitrochlorphenylacetessigester oder Dinitrochlorphenylessigester u. Phenylhydrazin. Braune Nadeln aus A. F. 119°. — *2,4-Dinitro-5-chlorphenylaceton*, $C_9H_7O_5N_2Cl = C_6H_2(CH_2 \cdot CO \cdot CH_3)^1(NO_2)_2^{2,4}Cl^5$. Aus Dinitrochlorphenylacetessigester mit Schwefelsäure. Bräunliche, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus verd. A. F. 97—98°. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{13}O_4N_4Cl$. Rote Nadeln aus A. F. 148—149°; zwl. in h. A. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin liefert das Dinitrochlorphenylaceton das *Phenylhydrazon des N-Pheuyl-3-acetonyl-4-nitropseudoazimidobenzols*, $C_{21}H_{17}O_2N_6$ (VII.). Gelbe Nädelchen aus A. F. 184—185° unter Zers.

4,6-Dinitrophenylen-1,3-dimalonsäuretetraäthylester, $C_{20}H_{24}O_{12}N_2 = C_6H_2[CH(COO \cdot C_2H_5)_2]_2^{1,3}(NO_2)_2^{4,6}$. Aus Dinitrodichlorbenzol bei langem Kochen mit Natriummalonester. Weiße Nädelchen aus A. F. 57—58°. Liefert bei der Verseifung *4,6-Dinitrophenylen-1,3-diessigsäure*, $C_{10}H_8O_8N_2 = C_6H_2(CH_2 \cdot COOH)_2^{1,3}(NO_2)_2^{4,6}$. Hellbräunliche Nadeln aus Wasser. F. 185—186° unter Zers. — *Dimethylester*, $C_{12}H_{12}O_8N_2$. Hellbräunliche Nadeln aus Methylalkohol. F. 95—96°. — *Diäthylester*, $C_{14}H_{16}O_8N_2$. F. 82—83°. — *1,3-Di-α-cumarino-4,6-dinitrobenzol*, $C_{24}H_{12}O_8N_2$ (VIII.). Aus Dinitrophenylendiessigsäurediäthylester mit Salicylaldehyd und Piperidin. Gelbe Nädelchen aus Eg. F. 267°. — *Benz-1,6; 3,4-diisoxazol-γ,γ'-dicarbonsäurediäthylester*, $C_{14}H_{12}O_6N_2$ (IX.). Aus Dinitrophenylendiessigsäurediäthylester, Isoamylnitrit und Natriumalkoholat. Weiße Blättchen aus A. F. 151°. — *Benzdiisoxazoldicarbonsäuredimethylester*, $C_{12}H_8O_6N_2$ (analog IX.). Analog aus Dinitrophenylendiessigsäuredimethylester. Weiße Blättchen aus Methylalkohol. F. 229—230°. — *4,6-Dinitrophenylen-1,3-diglyoxylsäurediäthylesterdiphenylhydrazon*, $C_{36}H_{24}O_8N_6 = C_6H_2[C(:N \cdot NHC_6H_5) \cdot COOC_2H_5]_2^{1,3}(NO_2)_2^{4,6}$. Aus Dinitrophenylendiessigester und Benzoldiazoniumchlorid. Orangefarbige Blättchen aus Chlf. + A. F. 201°. Liefert mit A. und NaOH an Stelle der erwarteten Benzodiphenyldipyrazoldicarbonsäure ein Prod. das 1 Mol. H_2O mehr enthält, eine *Verb.* $C_{32}H_{16}O_8N_4$ (X.?). Hellgelbe Nadeln aus A. F. 266°. — *α,α'-4,6-Dinitrophenylen-1,3-diacetessigsäurediäthylester*, $C_{18}H_{20}O_{10}N_2 = C_6H_2[CH(CO \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5]_2^{1,3}(NO_2)_2^{2,4}$. Aus Dinitro-m-dichlorbenzol bei sehr langem Kochen mit Natriumacetessigester. Derbe, hellgelbe Krystalle aus A. F. 106—107°. Liefert mit Ä. und NH_3-Gas 4,6-Dinitrophenylen-1,3-diessigsäurediäthylester (s. oben) und mit konz. H_2SO_4 und W. *4,6-Dinitro-1,3-diacetonylbenzol*, $C_{12}H_{12}O_6N_2 = C_6H_2(CH_2 \cdot CO \cdot CH_3)_2^{1,3}(NO_2)_2^{4,6}$. Gelblichweiße Nadeln aus A. F. 122—123°. — *Diphenylhydrazon*, $C_{24}H_{24}O_4N_6$. Braunrote Nädelchen aus Eg. F. 174—175° unter Zers. — *4,6-Dinitrophenylen-1-malonsäure-3-acetessigsäuretriäthylester*, $C_{19}H_{22}O_{11}N_2 = C_6H_2[CH(COOC_2H_5)_2]^1[CH(CO \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5]^3 \cdot (NO_2)_2^{4,6}$. Aus Dinitrochlorphenylmalonester mit Natriumacetessigester oder aus Dinitrochlorphenylacetessigester mit Natriummalonester. Hellgelbe Prismen aus A. F. 76°. Liefert mit H_2SO_4 und W. *4,6-Dinitro-3-acetonylphenylessigsäure*, $C_{11}H_{10}O_7N_2 = C_6H_2(CH \cdot COOH)^1(CH_2 \cdot CO \cdot CH_3)^3(NO_2)_2^{4,6}$. Weiße Blättchen aus Eg.

F. 174—175° unter Zers. — *Äthylester*, $C_{13}H_{14}O_7N_2$. Weiße Nadeln aus A. F. 109 bis 110°. Entsteht auch aus dem Dinitrophenylenmalonsäureacetessigsäuretriäthylester mit H_2SO_4 und W. bei niedriger Temp. — *Phenylhydrazon* des Äthylesters, $C_{19}H_{20}O_6N_4$. Rote Nadeln aus Eg. F. 141—142°. (LIEBIGs Ann. **402**. 81—109. 12/12. [29/10.] 1913. Göttingen. Allgem. chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

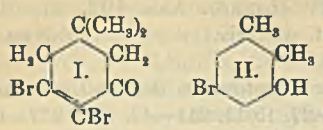
Arthur G. Green und **Salomon Wolff**, *Die Konstitution des Anilinschwarz.* (Ztschr. f. Farbenindustrie **12**. 309—12. 1/11. 325—27. 15/11. 341—43. 1/12. 357—60. 15/12. 1913. — C. **1913**. I. 802.) FRANZ.

Thomas Alfred Smith und **Frederic Stanley Kipping**, *Eine Untersuchung einiger organischen Zinnverbindungen mit Rücksicht auf ihre Beziehungen zu den entsprechenden Siliciumverbindungen.* Teil II. *Kondensationsprodukte des Dioxydibenzylstannans.* (Teil I: Journ. Chem. Soc. London **101**. 2553; C. **1913**. I. 1276.) Dibenzyldichlorstannan löst sich allmählich in k. wss. KOH unter B. einer K-Verb., $(C_7H_7)_2Sn(OK)_2$ oder $(C_7H_7)_2Sn(OK)\cdot OH$, die durch CO_2 oder Essigsäure unter B. eines weißen, flockigen Nd. zers. wird, der wahrscheinlich *Dioxydibenzylstannan*, $(C_7H_7)_2Sn(OH)_2$, ist, da er sich leicht in 7%ig. KOH löst. Die Löslichkeit vermindert sich aber sehr schnell unter B. von *Dianhydrotrisdibenzylstannandiol*, $C_{42}H_{44}O_4Sn_3 = HO\cdot Sn(C_7H_7)_2\cdot O\cdot Sn(C_7H_7)_2\cdot O\cdot Sn(C_7H_7)_2\cdot OH$, farbloses Pulver, F. 254—260°, sll. in Bzl., Chlf., CCl_4, l. in Essigester, wl. in Ä., Aceton, unl. in W., A., PAe.; ist in Bzl. assoziiert; bildet folgende Verbb. mit Krystallflüssigkeit: mit Bzl. $3\,C_{42}H_{44}O_4Sn_3, 5\,C_6H_6$; mit Essigester $3\,C_{42}H_{44}O_4Sn_3, 4\,C_4H_8O_2$; mit Chlf. $3\,C_{42}H_{44}O_4Sn_3\cdot 5\,CHCl_3$; mit CCl_4 $3\,C_{42}H_{44}O_4Sn_3, 4\,CCl_4$; oxydiert sich bei 100° an der Luft unter B. von Benzaldehyd und Dibenzyl; bei 8-stdg. Erhitzen mit W. und etwas Aceton auf 180° entstehen Toluol, Dibenzyl und Tribenzylstannanol. — *Dibenzylzinnoxyd*, $C_{14}H_{14}OSn = [(C_7H_7)_2SnO]_n$, aus Dianhydrotrisdibenzylstannandiol bei 1-stdg. Erhitzen auf 160—170°, beim Kochen der Lsg. in Brombenzol oder bei Einw. von 15%ig. KOH, farbloses Pulver, F. 254—260°, unl.; entsteht auch aus Dichlordibenzylstannan beim Erwärmen mit konz. wss. NH_3; wird durch 15%ig. KOH teilweise in Dianhydrotrisdibenzylstannandiol zurückverwandelt; liefert mit Aceton und HCl Dibenzylzinndichlorid; beim Kochen mit Chinolin entsteht Tribenzylstannanol, mit Benzylacetat anscheinend *Dibenzylzinnacetat*, $C_{18}H_{20}O_4Sn$, Krystallpulver aus Bzl., F. ca. 155—170°, oder ein Gemisch ähnlicher Stoffe.

Durch Einw. von Br auf Tetraphenylstannan (PFEIFFER, SCHNURMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 321; C. **1904**. I. 637) in CCl_4 dargestelltes *Dibromdiphenylstannan* wird durch NaOH in *Diphenylzinnoxyd*, $[(C_6H_5)_2SnO]_2$, farbloses, unl. Pulver, verwandelt, das auch bei Einw. von k. verd. KOH auf das Dichlorid entsteht; das Oxyd ist gegen 15%ig. KOH beständig. — *Dichlordi-p-tolylstannan*, $C_{14}H_{14}Cl_2Sn = (CH_3\cdot C_6H_4)_2SnCl_2$, farblose Tafeln aus PAe., F. 38—40°, sll. in organischen Fll., erhält man, wenn man Tetra-p-tolylstannan (PFEIFFER, Ztschr. f. anorg. Ch. **68**. 102; C. **1910**. II. 1876) in sd. CCl_4 mit 2 Mol. Brom, das Dibromid mit NaOH und das entstandene Oxyd mit alkoh. HCl behandelt; durch KOH oder NH_4OH wird es in *Di-p-tolylzinnoxyd*, $C_{14}H_{14}OSn = [(CH_3\cdot C_6H_4)_2SnO]_n$, farblos, schm. bei 300° noch nicht, unl., verwandelt, das mit alkoh. HCl wieder das Dichlorid liefert. — Die *Zinnsäuren* der Zus. H_2SnO_3 scheinen hiernach hochmolekulare Kondensationsprodd. von $Sn(OH)_4$ zu sein; die α- und β-Säure entsprechen vielleicht dem Dianhydrotrisdibenzylstannandiol u. dem Dibenzylzinnoxyd. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 2034—50. Dezember 1913. Nottingham. Univ. College.) FRANZ.

Arthur William Crossley, *Derivate des o-Xylols.* Teil VI. *5-Brom-o-3-xylenol.* Das aus Dimethyldihydroresorcin erhaltene Monobrom-o-3-xylenol (Journ.

Chem. Soc. London **83**. 128; C. **1903**. I. 448), das auch aus Dibromdimethylcyclohexenon (Journ. Chem. Soc. London **103**. 989; C. **1913**. II. 1046) entsteht, sollte sich vom 6-Brom-o-4-xylenol (Journ. Chem. Soc. London **103**. 1297; C. **1913**. II. 1215) nur dadurch unterscheiden, daß es aus Dibromdimethylcyclohexenon (I.) durch Wanderung eines Methyls nach 6 statt 1 entsteht, und müßte somit 5-Brom-o-3-xylenol (II.) sein, was durch die Synthese aus 5-Nitro-o-3-xylidin (Journ. Chem. Soc. London **99**. 2351; C. **1912**. I. 568) bewiesen wird.



Experimentelles. *5-Nitro-o-3-xylenol*, $C_8H_9O_3N$, aus diazotiertem 5-Nitro-o-3-xylidin beim Erhitzen mit 40%ig. H_2SO_4, orangegelbe Nadeln aus Bzl., F. 109°, sll. in A., Aceton, unl. in PAe. — *5-Amino-o-3-xylenol*, $C_8H_{11}ON$, aus 2 g 5-Nitro-o-3-xylenol in 100 ccm A. beim Erhitzen mit einer gesättigten Lsg. von $Na_2S_2O_3$, orange Nadeln aus Bzl., F. 179°, ll. in Aceton, w. A., w. W. — *5-Brom-o-3-xylenol*, C_8H_9OBr (II.), aus 2 g 5-Amino-o-3-xylenol, in HBr diazotiert, und 1 g CuBr in 5 ccm 40%ig. wss. HBr, weiße Nadeln aus PAe., F. 84°, ll. in A., Bzl., Chlf., ll. in KOH, unl. in Na_2CO_3. — *Benzoylderivat*, $C_{15}H_{13}O_2Br$, rhombische Tafeln aus A., F. 98°, ll. in Aceton, Bzl., Chlf. — *o-Nitrobenzoylderivat*, $C_{15}H_{12}O_4NBr$, Nadeln aus A., F. 128°, l. in Chlf., Bzl., Aceton. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 2179—82. Dez. 1913. London W. C. 17, Bloomsbury Square. Pharmac. Soc. Research Labb.)

FRANZ.

E. Wohnlich, *Über das o-Aminopropiophenon, einige Acidylderivate desselben und deren Kondensation zu α- und γ-Oxychinolinen.* (Vgl. R. CAMPS, Arch. der Pharm. **237**. 659; **239**. 591; C. **1900**. I. 426; **1901**. II. 1228.) Die weitere Prüfung der CAMPSschen Oxychinolinsynthese an Acidylderivaten des o-Aminopropiophenons ergab in Übereinstimmung mit den theoretischen Erwägungen die Brauchbarkeit der Synthese auch im vorliegenden Falle. — A. Darst. des o-Aminopropiophenons und dessen Acidylderivate. *o-Aminopropiophenon*, $C_9H_{11}ON = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_2H_5$, durch Reduktion des o-Nitropropiophenons mittels Sn u. HCl, große, gelblichweiße Blättchen aus PAe., F. 45—46°, ll. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, besitzt einen starken, lang anhaltenden, an Flieder erinnernden Geruch. — *o-Nitropropiophenon*, $C_9H_9O_3N$, durch Verseifen des *o-Nitrobenzoylmethylacetessigesters* mittels H_2SO_4, gelbes, dickes Öl von aromatischem Geruch, Kp.$_{25}$ 175°. — *Acetyl-o-aminopropiophenon*, $C_{11}H_{13}O_2N$, farblose, rhomboedrische Tafeln aus A., F. 71°. — *Propionyl-o-aminopropiophenon*, $C_{12}H_{15}O_2N$, derbe Rhomboeder aus A., F. 51°. — *Butyryl-o-aminopropiophenon*, $C_{13}H_{17}O_2N$, rhomboedrische Krystalle aus A., F. 39—40°. — *Benzoyl-o-aminopropiophenon*, $C_{16}H_{15}O_2N$, weiße Nadeln aus A., F. 130°, ll. in Ä., A., Bzl., schwerer in Lg., ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — Bei der oben erwähnten Verseifung des o-Nitrobenzoylmethylacetessigesters zum Zwecke der Darst. des o-Nitropropiophenons entsteht infolge der gleichzeitig auftretenden Säurespaltung auch Äthylmethylketon, sowie 2 schön krystallisierende Körper vom F. 124—125° und 74—75°.

B. Kondensation der Acidylderivate des o-Aminopropiophenons. Die Acidylverb. wird in A. gel., die Lsg. langsam mit W. verd., bis sich die entstehende Trübung beim Erwärmen noch eben wieder löst, mit der theoretischen Menge NaOH, gel. in wenig W., versetzt und ca. 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Hierbei liefern die aliphatischen Derivate des o-Aminopropiophenons ein Gemisch von α- und γ-Oxychinolinen. Die γ-Oxychinoline besitzen deutlich basischen und sauren Charakter, bilden Platinate u. Pikrate, desgleichen mit verd. SS. und Alkalien leicht zers. Salze u. mit $FeCl_3$ rote Färbungen. Bei den α-Oxychinolinen tritt der saure und basische Charakter erheblich zurück, so daß die

α-Oxychinoline manchmal garnicht oder nur mit konz. SS. und Alkalien Salze bilden, die in W. mehr oder weniger vollständig dissoziieren, eine Eigenschaft, die zur Trennung der beiden Oxychinoline benutzt wird. Mit $FeCl_3$ geben die α-Oxychinoline keine Rotfärbung. — *γ-Oxy-α,β-dimethylchinolin*, $C_{11}H_{11}ON$, aus Acetyl-o-aminopropiophenon zu 85%, F. ca. 330°, swl. in h. Bzl., bereits von KONRAD und LIMBACH beschrieben. — *α-Oxy-γ-äthylchinolin*, $C_{11}H_{11}ON$, aus Acetyl-o-aminopropiophenon zu 12%, kleine Säulen aus A., F. 197°, ll. in A. und Bzl., swl. in Ä. und Lg. Das Hydrochlorid ist nur mit konz. HCl zu erhalten u. bildet lange Nadeln, die in W. wieder in ihre Komponenten zerfallen. Pikrat, gelbe Nädelchen, F. 149—150°. $(C_{11}H_{11}ON \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, hellgelbe, gegen W. empfindliche Nädelchen, die sich bei langsamem Erhitzen zwischen 199 u. 200° zers.

γ-Oxy-α-äthyl-β-methylchinolin, $C_{12}H_{13}ON$, aus Propionyl-o-aminopropiophenon zu 54%, verfilzte Krystallmasse aus A., F. 297°, swl. in h. W., Ä., Bzl, Lg. Hydrochlorid, Säulen, F. 180—185°. Pikrat, gelbe Nadeln, F. 184°. $(C_{12}H_{13}ON \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, rotgelbe Nadeln, die sich bei langsamem Erhitzen zwischen 210 und 215°, bei raschem Erhitzen bei 218° zers. — *α-Oxy-β-methyl-γ-äthylchinolin*, $C_{12}H_{13}ON$, aus Propionyl-o-aminopropiophenon zu ca. 40%, weiße Nadeln aus A., F. 188°, l. in Bzl., A. und Ä., swl. in Lg. Pikrat, F. 183°. Hydrochlorid, F. 120 bis 130°, dissoziiert in W. — *α-Oxy-β-äthyl-γ-äthylchinolin*, $C_{13}H_{15}ON$, aus Butyryl-o-aminopropiophenon zu ca. 33%, Krystalle aus A., F. 174—175°, ll. in Bzl. u. Ä., swl. in W. und Lg. Pikrat, gelbe Nadeln, F. 156—157°. $(C_{13}H_{15}ON \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, rote Nadeln, F. 194—195°. — *γ-Oxy-β-methyl-α-propylchinolin*, $C_{13}H_{15}ON$, aus Butyryl-o-aminopropiophenon zu ca. 53%, weiße Nadeln, F. 275°, swl. in Bzl., Ä., Lg. Pikrat, F. 179°. $(C_{13}H_{15}ON \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, F. 201—202°. — Benzoylpropiophenon kann der Theorie entsprechend nur ein γ-Oxychinolin liefern, auch muß hier längere Zeit (mindestens 9 Stdn.) erhitzt werden. — *α-Phenyl-β-methyl-γ-oxychinolin*, $C_{16}H_{13}ON$, weiße Würfel aus A., F. 276°, unl. in W., Ä., Lg. und Bzl., besitzt einen wesentlich schwächeren basischen Charakter, als die vorhergehenden γ-Oxychinoline.

C. Reduktion der Oxychinolinverbb. zu den entsprechenden Stammbasen. Die Reduktionen wurden in der Weise ausgeführt, daß die OH-Gruppe zunächst mittels PCl_5 durch Chlor ersetzt und sodann das Chloratom durch HJ eliminiert wurde. Hierbei zeigte es sich, daß die γ-Chlorchinoline ihr Chloratom bedeutend fester zurückhielten, als die α-Chlorchinoline, und zwar in einem mit dem Mol.-Gew. der Alkylgruppe zunehmenden Maße, so daß bei den höher alkylierten γ-Chlorchinolinen die Reduktion mittels HJ nicht mehr gelang und zu der Zinkstaubdestillation gegriffen werden mußte. — *γ-Chlor-α,β-dimethylchinolin*, $C_{11}H_{11}NCl$, Nadeln aus verd. A., F. 78° unter Gasentw., ll. in A., Ä., Bzl., unl. in W. — *α,β-Dimethylchinolin*, durch 10-stünd. Erhitzen der vorhergehenden Verb. mit HJ-Eg. auf 275°, F. 69°. — *α-Chlor-γ-äthylchinolin*, farblose Prismen aus Lg., F. 76—77°, ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, geht bei der Behandlung mit HJ in *γ-Äthylchinolin* über. — *γ-Chlor-α-äthyl-β-methylchinolin*, F. 22—23°, wird durch Erhitzen mit HJ, KJ und amorphem P nach BESTHORN und BYWANK in *γ-Jod-α-äthyl-β-methylchinolin*, $C_{12}H_{12}NJ$, weiße Nadeln aus A., F. 64—65°, ll. in Ä. und Bzl., übergeführt, durch Erhitzen mit HJ-Eg. im Rohr nicht völlig enthalogenisiert. — Da auch das γ-Chlor-α-propyl-β-methylchinolin durch HJ nicht völlig vom Chlor befreit werden kann, wurde das *γ-Oxy-α-propyl-β-methylchinolin* der Zinkstaubdest. unterworfen u. dadurch das *α-Propyl-β-methylchinolin*, $C_{13}H_{15}N$, viereckige Tafeln aus Lg., F. 59°, ll. in A., Ä., Bzl., CS_2 [Pt-Salz, $(C_{13}H_{15}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, F. 228°], in geringer Ausbeute neben einer in H_2SO_4 unl. Verb. vom F. 65 bis 70° erhalten. — *α-Chlor-β-methyl-γ-äthylchinolin*, $C_{12}H_{12}NCl$, vierseitige, farblose Tafeln aus Lg., F. 72—73°, ll. in Ä. u. Bzl., schwerer in A., wird durch Behandeln

mit HJ, KJ u. amorphem P in *α-Jod-β-methyl-γ-äthylchinolin*, $C_{12}H_{12}NJ$, gelblichweiße Blättchen aus A., F. 103°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln, durch Erhitzen mit HJ-Eg. auf 260° in *β-Methyl-γ-äthylchinolin*, $C_{12}H_{13}N$, farbloses Öl, $Kp._{27-28}$ 172—173° [Pikrat, Nadeln, F. 196—197°, Pt-Salz, $(C_{12}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, rotgelbe Nadeln, F. 230°], verwandelt. — *α-Chlor-β,γ-diäthylchinolin*, $C_{13}H_{14}NCl$, Öl, $Kp._{24-25}$ 203—205°, geht durch 15-stünd. Erhitzen mit HJ-Eg. auf 295° in *β-Äthyl-γ-äthylchinolin*, $C_{13}H_{15}N$, gelbe, dickliche, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Fl., $Kp._{25}$ 177—178°, Pikrat, gelbe Nadeln, F. 179°, Pt-Salz, $(C_{13}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, gelbrote Nadeln, F. 230° unter Zers., über.

D. Einw. von o-Aminopropiophenon auf Acetessigester und Benzoylessigester. Bei der Kondensation des o-Aminopropiophenons mit Acet- und Benzoylessigester entsteht nur das α-Oxychinolin unter Austritt von W. und A. Ein Acidylzwischenprod. unter Abspaltung von A. allein konnte nur beim Benzoylessigester beobachtet werden. — *α-Oxy-β-acetyl-γ-äthylchinolin*, $C_{13}H_{13}O_2N$, durch halbstündiges Erhitzen gleicher Mol. von Acetessigester und o-Aminopropiophenon im Ölbade auf 160—165°, weiße Nadeln aus A., F. 198—199°, swl. in W., Ä., Lg., ll. in h. Bzl. u. Eg., bildet weder ein Hydrochlorid, Pikrat, noch ein Pt-Salz, verbindet sich dagegen leicht mit Alkalien. — *α-Oxy-β-benzoyl-γ-äthylchinolin*, erhalten wie die vorhergehende Verb., Nadeln aus A., F. 213°, swl. in Ä. und Lg., leichter in Bzl. Aus der alkoh. Mutterlauge ließ sich die *Anilidozwischenverbindung*, $C_{18}H_{17}O_3N = C_2H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2COOC_2H_5$, weiße Nadeln aus A., F. 94 bis 95°, ll. in Ä., in einer Ausbeute von 8—10% isolieren. Bei der Kondensation mit NaOH geht diese Zwischenverb. in das α-Oxy-β-benzoyl-γ-äthylchinolin vom F. 213° über, woraus folgt, daß auch diese Ketosäureanilide nur eine Reihe von Oxychinolinen zu bilden vermögen. (Arch. der Pharm. **251**. 526—50. 17/12. 1913.)

DÜSTERBEHN.

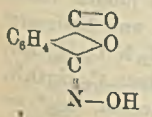
J. J. Blanksma, *Über einige Halogennitroderivate der Benzoesäure.* Durch Behandeln von 3-Amino-5-nitrobenzoesäuremethylester (vgl. HERRE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 596; COHEN und MAC. CANDLISH, Journ. Chem. Soc. **87**. 1266; C. **1905**. II. 1330) in Eg.-Lsg. mit Bromwasser, Verd. mit W. u. Umkrystallisieren aus A. erhält man *2,4,6-Tribrom-5-nitro-3-aminobenzoesäuremethylester;* rotbraune Krystalle, F. 117°. — *3-Brom-5-nitrobenzoesäuremethylester*, erhalten durch Diazotieren des 3-Amino-5-nitrobenzoesäuremethylesters in konz. HBr, besser in konz. H_2SO_4-Lsg. u. Behandeln der Diazolsg. mit einer h. CuBr-Lsg.; Krystalle aus A., F. 70°; unl. in W., wl. in PAe., wl. in k., ll. in h. A. u. Bzl. Durch Kochen mit HCl erhält man *3-Brom-5-nitrobenzoesäure*, F. 158°. Durch Acetylieren von 3-Amino-5-nitrobenzoesäureäthylester mit Essigsäureanhydrid u. etwas konz. H_2SO_4 entsteht *3-Acetamino-5-nitrobenzoesäureäthylester*, F. (aus verd. A.), 168°; sll. in PAe., zll. in A. — Durch Verseifen des Esters mit konz. HCl entsteht *3-Amino-5-nitrobenzoesäure*, orangerote Krystalle, F. 208°; ll. in Bzn. und Bzl., zl. in A. — Genau so wie der Methylester, gibt der 3-Amino-5-nitrobenzoesäureäthylester mit Bromwasser *2,4,6-Tribrom-3-amino-5-nitrobenzoesäureäthylester;* hellbraune Krystalle, F. (aus Bzn. + Bzl.) 96°; unl. in W., wl. in Bzn., ll. in A., zl. in Bzl. Durch Diazotieren einer Lsg. von 5 g 3-Amino-5-nitrobenzoesäureäthylester in 20 ccm HCl und Behandeln der Diazolsg. mit w. CuBr-Lsg. (12 g in 30 ccm HCl erhält man *3-Chlor-5-nitrobenzoesäureäthylester;* Krystalle aus A., F. 54°; sl. in PAe., ll. in A. u. Bzl., zl. in Ä. — Mit konz. HCl gekocht, entsteht *3-Chlor-5-nitrobenzoesäure*, F. 147°. — *3-Brom-5-nitrobenzoesäureäthylester* wird auf dem bei dem Methylester angegebenen Wege dargestellt; F. (aus verd. A.) 44°. Mit HCl entsteht die freie S. (Chemisch Weekblad **11**. 59—61. 10/1. Amsterdam. Lab. des Departements der Finanzen.)

SCHÖNFELD.

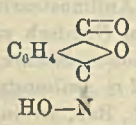
Eduard Kopetschni und **Ladislaus Karczag**, *Über die Darstellung von Salicylsäurechlorid.* (Vgl. DRP. 262883; C. **1913**. II. 728.) Salicylsaures Natrium wird durch Thionylchlorid rasch in eine durchscheinende, opalisierende M. verwandelt, welche *Salicylsäurechlorid*, $C_7H_5O_2Cl = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot Cl$, enthält. Analog reagieren auch die anderen Salze der Salicylsäure, wobei die nebenbei gebildeten Metallchloride in Form irisierender Gallerten in kolloidalem Zustand gelöst verbleiben (vgl. Biochem. Ztschr. **56**. 117; C. **1913**. II. 1847). Zur Trennung von den Metallchloriden kann man das Salicylsäurechlorid entweder mit einem Lösungsmittel, wie Lg., CS_2 usw. extrahieren oder direkt nach dem Thionylchlorid im hohen Vakuum abdest. Das Chlorid bildet strahlig angeordnete Nadeln vom F. 17,5—18° oder eine wasserhelle, lichtbrechende, charakteristisch riechende Fl. Im reinen Zustand scheint es beständig zu sein; bei der Dest. ($Kp._{11-12}$ 86—87°) zers. es sich teilweise unter B. von Kondensationsprodd.; dagegen dest. es unzers. bei $^1/_2$—1 mm Druck und hat $Kp._{^1/_2-1}$ 59°. — Auf die gleiche Weise wurden das bisher unbekannte p-Oxybenzoylchlorid, sowie Glykolsäurechlorid dargestellt. Bei Chlorierungen mit Thionylchlorid dürfte bei empfindlichen u. durch Thionylchlorid leicht weiter veränderlichen SS. allgemeiner der Ersatz der freien S. durch Salze in Betracht zu ziehen sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 235—37. 24/1. [3/1.] Techn.-chem. Lab. Techn. Hochschule Charlottenburg.) BLOCH.

Heinrich von Krannichfeldt, *Notiz über die Acetosalicylsäure.* BIALOBRZESKI und NENCKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 1776; C. **1907**. II. 480) nehmen an, daß in der von ihnen dargestellten *Acetosalicylsäure*, $C_6H_3(CO_2H)(OH) \cdot CO \cdot CH_3$, der Acetylrest in p-Stellung zur Hydroxylgruppe steht. Die S. gibt bei der Dest. mit gebranntem Kalk *p-Oxyacetophenon* neben Phenol, so daß hiermit die Annahme von BIALOBRZESKI und NENCKI als zutreffend bestätigt wird. *p-Oxyacetophenon* spaltet bei der Dest. mit Kalk die Acetylgruppe unter B. von Phenol ab. — *5-Acetosalicylessigsäure*, $C_6H_3(O \cdot CH_2 \cdot CO_2H)^3(CO_2H)^1(CO \cdot CH_3)^5$. Aus Acetosalicylsäure, Monochloressigsäure und KOH in wenig W. Gelbe Schuppen aus verd. A., F. 179°; die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ rotbraun. — *Acetosalicylsäureäthylester*, $C_{11}H_{12}O_4$. Aus Acetosalicylsäure, absol. A. und konz. H_2SO_4. Nadeln aus verd. A., F. 70—71°. — *Methyläther*, $C_6H_3(CO_2H)(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. Aus Acetosalicylsäure, Dimethylsulfat und NaOH. Nadeln aus verd. A., F. 152°. — *Methylacetosalicylsäureäthylester*, $C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. Aus dem Methyläther, absol. A. und konz. H_2SO_4. Hellgelbe, prismatische Nadeln aus A., F. 41—42°. — *Methylacetosalicylsäuremethylester*, $C_{11}H_{12}O_4$. Aus dem Methyläther und äth. Diazomethanlsg. Nadeln aus W., F. 96°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 156—59. 24/1. 1914. [27/12. 1913.] Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

D. S. Pratt und **H. D. Gibbs**, *Die zwei Phthaloxime: Studien über die Absorptionsspektren und die Konstitution.* Nach ORNDORFF und PRATT (Amer. Chem. Journ. **47**. 89; C. **1912**. I. 1007) wird das farblose *Phthaloxim* bei 60° und die gefärbte Modifikation bei 100° gebildet. In genannter Arbeit wird die eigentümliche Art von Stereoisomerie dadurch erklärt, daß die Oximgruppe an ein in einem fünfgliedrigen Ring vorhandenes C-Atom gebunden ist. (Asymmetrische Konstitution.) Vff. erklären die Existenz der zwei isomeren Phthaloxime durch die Annahme einer syn- und einer anti-Form der unsymmetrischen Konstitutionsformel. Bei der syn-Form steht die OH-Gruppe der CO-Gruppe näher als in der Antiform.



I. syn-Form



II. anti-Form

Überträgt man die von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1651; C. **1910**. I.

198) an verschiedenen isomeren Oximen gemachten Beobachtungen, auf die Phthaloxime, so folgt, daß dem gelben Phthaloxim die Synform und dem weißen Oxim die Antiform zuzuschreiben ist. In bezug auf die Einzelheiten der theoretischen Betrachtungen der Vf. ist auf das Original zu verweisen. Die Absorptionsspektren der beiden Phthaloximmodifikationen sowie deren Salze sind einer näheren Unters. unterzogen und die Resultate in einer Reihe von Kurven und Photographien dem Original beigefügt. Als Lösungsmittel haben absol. A., absol. A. + Aceton (gleiche Teile), 90%ig. A., Pyridin, wss. Pyridin (14% W.) Verwendung gefunden. Die gelbe Isomere zeigt eine größere Gesamtabsorption in dem sichtbaren Teil des Spektrums. — *Methyläther des weißen Oxims*, $C_9H_7O_3N$. Aus dem Ag-Salz u. CH_3J in Ä. Aus A. lange, farblose Nadeln, F. 133°. — Der *Methyläther des gelben Oxims* ist schwach gelb gefärbt, im übrigen aber dem Derivat der weißen Modifikation gleich. — *Benzoate.* Aus dem Ag-Salz (bezw. Alkalisalz) u. Benzoylchlorid. Aus A. Säulen, die eine Form farblos, die andere schwach gelb, F. 171,5°. — *Alkalisalze.* 100 ccm absol. A. lösen bei 30° 0,05909 des K-Salzes und 0,0076 g des Na-Salzes. In der nachstehenden Tabelle sind einige optische Eigenschaften der Phthaloxime u. deren Derivate zusammengestellt:

Verbindung	Charakter der durch die Krystalle durchgelassenen Strahlen	Grad des Pleochroismus
Weißes Oxim	weiß	fehlt
Äthyläther des gelben Oxims . .	weiß und schwach grüngelb	schwach
Gelbes Oxim	weiß und gelb	
Saures Na-Salz des weißen Oxims	schwachgelb u. orangefarben	deutlich
Ammoniumsalz des weißen Oxims	strohgelb und rötlichorange	stark
Na-Salz des weißen Oxims . . .	schwach und tiefer purpur	ziemlich deutlich

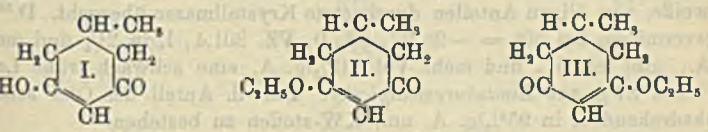
(The Philippine Journ. of Science 8. A. 165—89. Juni 1913.) STEINHORST.

H. Hiemesch, *Über ungesättigte β-Diketone.* Der Vf. studiert, welchen Einfluß die Einführung eines zweiten Carbonyls in β-Stellung auf die Eigenschaften der α,β-ungesättigten Monoketone ausübt. Der Vers., einen Methylwasserstoff des Benzalacetons durch den Benzoylrest zu ersetzen, gelang nicht. Die Kondensation von Zimtsäureester mit Acetophenon führte weder mittels Na, noch mittels Na-Äthylat zum Cinnamoylbenzoylmethan. Dagegen führte der Umweg über Cinnamoylbenzoylacetylmethan zum Ziele. — Die aus 1 Mol. Zimtsäurechlorid, Ä. und 1 Mol. feingepulvertem Benzoylacetonnatrium nach 2—3tägigem Stehen erhaltene ölige Verb. spaltet über H_2SO_4 Essigsäure ab und liefert beim Behandeln mit rauchender HCl *Cinnamoylbenzoylmethan* (vgl. RYAN, DUNLEA, C. **1913**. II. 2039. 2040); Krystalle (aus A. oder Methylalkohol); F. 111°; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ grünbraun gefärbt. — Prod. der Einw. von Phenylhydrazin: Nadeln (aus Aceton); F. 139—141°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 115—16. 24/1. 1914. [27/12. 1913.] Privatlab. Kronstadt i. Siebenbürgen.) BLOCH.

Henry Rondel Le Sueur, *Spaltung der α-Anilinostearinsäure.* Bei der Krystallisation des l-Menthylaminsalzes der d,l-α-Anilinostearinsäure (Journ. Chem. Soc. London **97**. 2433; C. **1911**. I. 391) aus einem Gemisch von A. und Essigester erhält man das *l-Menthylaminsalz der d-α-Anilinostearinsäure*, $C_{10}H_{21}N \cdot C_{24}H_{41}O_2N$, Nadeln aus A., F. 61—63°, ll. in Ä., Chlf., Bzl. — *d-α-Anilinostearinsäure*, $C_{24}H_{41}O_2N$, Nadeln aus A., F. 129—130°, unl. in k. PAe., Chlf., Bzl., wl. in Ä., Aceton, $[\alpha]_D^{40} = +18,6°$ (c = 0,6037 in A.), $[\alpha]_D^{19} = +34,7°$ (0,4648 g in 15 ccm Lsg. in Pyridin). — Die aus den Rückständen isolierte *l-α-Anilinostearinsäure*, Krystalle aus A.,

F. 128—129°, zeigte $[\alpha]_D^{19}$ = —30,2° (c = 2,38 in Pyridin). — Mit Morphin, Chinin, Cinchonin gelingt die Spaltung nicht, weil deren Salze zu stark hydrolysiert sind. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 2108—10. Dez. 1913. London S. E. St. Thomas's Hospital. Chem. Lab.) FRANZ.

Charles Gilling, *Substituierte Dihydroresorcine. 1-Methyldihydroresorcin und 2-Methyldihydroresorcin.* Das durch Reduktion von Orcin mit Na-Amalgam entstehende 1-Methyldihydroresorcin (I.) (VORLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 1801; C. **97**. I. 585) hat eine symm. Molekel, kann aber nur in einer Form existieren, da die beiden optischen Antipoden zugleich zwei tautomere sind; bei der Ätherbildung leitet sich aber von jeder Form ein Äthyläther ab; die entstehenden Äther (II., III.) sind cis-trans-isomer. 2-Methyldihydroresorcin müßte, falls diese Überlegungen richtig sind, vier Äthyläther liefern, was noch zu beweisen bleibt.



Experimentelles. *1-Methyldihydroresorcin*, Krystalle aus Essigester, F. 127°; $Ag \cdot C_7H_9O_2$, citronengelb. — *Disemicarbazon*, $C_9H_{16}O_2N_6$, weiß, amorph; wird bei 215° dunkel, zers. sich bei 225°, unl. — *Äthyläther (3-Äthoxy-1-methyl-Δ^3-cyclohexen-5-on)*, $C_9H_{14}O_2$ (II., III.), aus 20 g 1-Methyldihydroresorcin bei 6-stdg. Kochen mit 100 ccm A. u. 7,5 g H_2SO_4 oder aus dem Ag-Salz u. C_2H_5J in Bzl., Kp.$_{36}$ 147—152°, ist ein Gemisch. Beim Stehen an der Luft in einer Kältemischung krystallisiert das Hydrat der einen Form, $C_9H_{14}O_2 + H_2O$, Nadeln aus verd. Aceton, F. 42°, ll., verflüchtigt sich im Vakuum unter Verlust von W.; die zweite Form krystallisiert nicht; beide werden durch alkoh. NaOH zur Stammverb. hydrolysiert. — *2-Methyldihydroresorcin*, aus 17 g Kresorcin (2,4-Dioxytoluol) bei 15-stdg. Kochen mit 17 g $NaHCO_3$, 100 ccm W. u. 1000 g 2%ig. Na-Amalgam im CO_2-Strom; Öl. — *2-Methyldihydroresorcinanilid*, $C_{13}H_{15}ON$, aus 2 g 2-Methyldihydroresorcin und 1,5 g Anilin in 20 ccm Bzl. bei 10-stdg. Kochen, gelbliche Nadeln aus Essigester, F. 162°, unl. in PAe., ll. in Chlf. — *Disemicarbazon*, $C_9H_{16}O_2N_6$, amorph, F. 224—225° (Zers.) nach dem Dunkelwerden bei 220°, unl. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 2029—34. Dez. 1913.) FRANZ.

Roure-Bertrand fils, *Notizen über das ätherische Öl aus der Popowia Capea.* Das Öl wurde aus den Blättern von Popowia Capea, einer an der Elfenbeinküste einheimischen Anonacee — eine eingehende botanische Unters. ist von E. und A. CAMUS ausgeführt worden —, durch Wasserdampfdest. in einer Ausbeute von 0,59% gewonnen. Von den 246 g Gesamtöl waren 160 g schwerer, 86 g leichter als W. Die 3 Öle (Gesamtöl, leichte und schwere Anteile) waren im gleichen Vol. 80%ig. A. mit nachfolgender Trübung l. Von 95%ig. A. brauchte das Gesamtöl und das leichtere Öl 0,5, das schwerere Öl 1 Vol.; später trübten sich die Lsgg. mehr oder weniger stark. Die Konstanten der 3 Öle waren folgende:

		Anteile	
	Gesamtöl	schwere	leichte
D.^{20}	1,004 16	1,008 08	0,995 96
Drehungsvermögen	+76° 56′	+90° 54′	+51° 26′
SZ.	2,8	1,5	3,7
VZ.	166,1	192,3	123,2
VZ. des acetylierten Öles	239,9	248,3	218,4

Durch das Acetylieren geht das Drehungsvermögen sehr stark zurück; beim Gesamtöl auf +13° 48′, bei den schweren Anteilen auf +18° 4′, bei den leichten auf +5° 12′. Aus den verseiften Laugen ließ sich eine dicke, ölige, deutlich nach Zimtalkohol riechende Fl. isolieren. Außer Estern und Alkoholen enthält das Öl ca. 6% Stoffe, die sich mit Disulfit vereinigen. Bestandteile, die sich in 5%ig. Natronlauge lösen, waren nicht vorhanden. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND fils [3] **8**. 16—17. Okt. 1913.) DÜSTERBEHN.

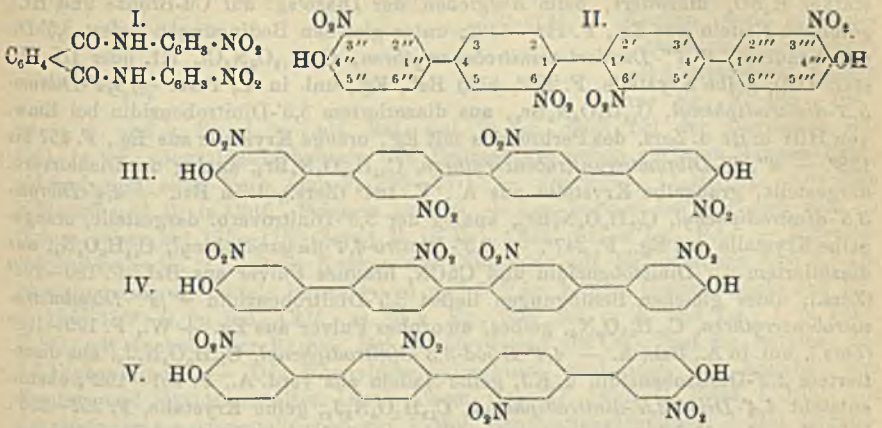
Roure-Bertrand fils, *Untersuchung zweier weiterer, aus Westafrika stammender ätherischer Öle.* Das eine der beiden Öle wurde aus den Blättern von Ocimum Canum Sims. durch Wasserdampfdest. in einer Ausbeute von 0,65% gewonnen. Es bildet bei Handwärme eine bewegliche, stark lichtbrechende, schwach gelbliche Fl. von eigenartigem, ziemlich angenehmem Geruch, welche bei gewöhnlicher Temp. in eine weiße, von öligen Anteilen durchsetzte Krystallmasse übergeht. $D.^{32}$ 1,0330, Drehungsvermögen bei 30° = —2° 30′, SZ. 0, VZ. 301,4, l. in 2¼ und mehr Vol. 75%ig. A., gibt mit 5½ und mehr Vol. 70%ig. A. eine schwach trübe Lsg., besteht zu rund 87% aus *Zimtsäuremethylester*. Der fl. Anteil des Öles scheint aus stark linksdrehenden, in 95%ig. A. unl. KW-stoffen zu bestehen.

Das zweite Öl stammte von Ocimum gratissimum und bildete eine klare, goldgelbe Fl., die sich in 1⅕ Vol. 80%ig. A. anfangs klar, später trübe löste. $D.^{15}$ 0,9105, Drehungsvermögen +0° 58′. Das Öl enthält 44% *Thymol*. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND fils [3] **8**. 18—22. Okt. 1913.) DÜSTERBEHN.

A. Winther, *Bemerkung zu der Abhandlung von H. Reinhardt über Dinitrotolan und einige Tolanderivate.* Die Unterss. von REINHARDT (S. 30) sind auf Veranlassung des Vfs. ausgeführt worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 310—11. 24/1. 1914. [23/12. 1913.] Offenbach a. M.) SCHMIDT.

John Cannell Cain, Albert Coulthard und **Frances Mary Gore Micklethwait**, *Studien in der Diphenylreihe.* Teil V. *Derivate und Substitutionsprodukte der beiden isomeren o-Dinitrobenzidine und Synthese von Derivaten des Benzerythrens.* (Teil IV.: Journ. Chem. Soc. London **103**. 586; C. **1913**. II. 44.) Die Verschiedenheit der beiden o-Dinitrobenzidine bleibt in den Formyl-, Benzoyl- und Succinylderivaten erhalten. Mit Phthalsäureanhydrid liefert die 3,3′-Verb. das cyclische 3,3′-Dinitrophthalylbenzidin (I.), während die 3,5′-Verb. in Ggw. von W. mit Phthalsäureanhydrid garnicht reagiert, beim trocknen Erhitzen damit aber das offene 4,4′-Diphthalimino-3,5′-dinitrodiphenyl liefert. Hiernach scheint es, daß KAUFLERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3250; C. **1907**. II. 1071) Formel des Benzidins den Einfluß der Nitrogruppen bei diesen Rkk. erklären könnte. Mit 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid geben beide Isomeren die offenen, mit 3,4,5,6-Tetrachlorphthalsäureanhydrid die cyclischen Phthalylverbb. Auch die Disazoverbb. aus den beiden Verbb. sind verschieden. Ein bemerkenswerter Unterschied zeigt sich endlich bei den Diazoverbb., da aus 3,3′-Dinitrobenzidin durch Ersatz der NH_2-Gruppe die Halogen- und Cyanderivate erhalten werden können, während aus 3,5′-Dinitrobenzidin mit Ausnahme der Jodverb. durch Verknüpfung zweier Diphenylkerne Substitutionsprodd. des Benzerythrens (in RICHTERS Lexikon 4,4′-Diphenylbiphenyl genannt) entsprechend der B. von Diphenylderivaten aus o-Nitroanilin (vgl. ULLMANN, FORGAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3803; C. **1902**. I. 44) erhalten werden. Beim Kochen der Bisdiazoniumsalze der beiden Dinitrobenzidine mit W. oder verd. H_2SO_4 entstehen nur Spuren phenolischer Stoffe (CAIN, Journ. Chem. Soc. London **83**. 688; C. **1903**. II. 38); unter Abänderung der Bedingungen erhält man aber aus der 3,3′-Verb. drei und aus der 3,5′-Verb. ein viertes Dinitrodiphenol; alle vier

sind anscheinand hochmolekular und vom Dinitrodiphenol aus 4,4'Diphenol völlig verschieden. Unter dem Einfluß des Sonnenlichtes (ORTON, COATES, BURDETT, Journ. Chem. Soc. London **91**. 35; C. **1907**. I. 1031) gehen die Bisdiazoniumverbb. langsam in zwei Dinitrodiphenole über, die von den bekannten Dinitrodiphenolen verschieden sind; nebenbei entstehen zwei Tetranitrodioxybenzerythrene.



Experimentelles. *3,3'-Dinitrodiformylbenzidin*, $C_{14}H_{10}O_6N_4$, aus der Base u. wasserfreier Ameisensäure beim Erhitzen, braungelbe Krystalle aus Eg., F. 188°, sll. in Nitrobenzol. — *3,5'-Dinitrodiformylbenzidin*, $C_{14}H_{10}O_6N_4$, goldgelbe Krystalle aus Nitrobenzol, F. 282° (Zers.). — *Dibenzoyl-3,3'-dinitrobenzidin*, $C_{26}H_{18}O_6N_4$, aus der Base beim Erhitzen mit Benzoylchlorid, gelbe Krystalle aus Nitrobenzol, F. 290°. — *Dibenzoyl-3,5'-dinitrobenzidin*, $C_{26}H_{18}O_6N_4$, goldgelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 298°. — *3,3'-Dinitro-4,4'-disuccinimidodiphenyl*, $C_{20}H_{14}O_8N_4$, aus der Base und Bernsteinsäureanhydrid bei 150—160° in 6 Stdn., hellgelbe Krystalle aus A., F. 203°. — *3,5'-Dinitro-4,4'-disuccinimidodiphenyl*, $C_{20}H_{14}O_8N_4$, gelbe Krystalle aus Nitrobenzol, F. 238°, unl. in A., Bzl. — *3,3'-Dinitrophthalylbenzidin*, $C_{20}H_{12}O_6N_4$ (I.), aus je 1 Mol. Phthalsäureanhydrid und 3,3'-Dinitrobenzidin bei 7—8-sdg. Kochen mit W. oder aus 2 Mol. Anhydrid und 1 Mol. Base bei 140—150° in 4 Stdn., orangegelbe Krystalle aus Nitrobenzol, F. 297—298°, l. in verd. A. — *4,4'-Diphthalimino-3,3'-dinitrodiphenyl*, gelbliche Krystalle aus Nitrobenzol, F. 284°. — *4,4'-Diphthalimino-3,5'-dinitrodiphenyl*, $C_{28}H_{14}O_8N_4 = C_6H_4{<}(CO)_2{>}N \cdot C_{12}H_6(NO_2)_2 \cdot N{<}(CO)_2{>}C_6H_4$, aus der Base und Phthalsäureanhydrid bei 140—150° in 4 Stdn., kanariengelbe Krystalle aus Nitrobenzol, schm. nicht bis 305°. — *4,4'-Di(3,6-dichlor)phthalimino-3,3'-dinitrodiphenyl*, $C_{28}H_{10}O_8N_4Cl_4 = C_6H_2Cl_2{<}(CO)_2{>}N \cdot C_{12}H_6(NO_2)_2 \cdot N{<}(CO)_2{>}C_6H_2Cl_2$, aus 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid und der Base bei 100 bis 135° in 4—6 Stdn., graugelb, F. 191—192°, unl. in A, l. in Bzl. — *4,4'-Di(3,6-dichlor)phthalimino-3,5'-dinitrodiphenyl*, $C_{28}H_{10}O_8N_4Cl_4$, aus der Base und 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid bei 150—160° in 4 Stdn., gelblichgrauer Nd. aus A. + Bzl., F. 205°, nach dem Gelbwerden u. Schrumpfen bei ca. 184°. — *(3,4,5,6-Tetrachlor)phthalyl-3,3'-dinitrobenzidin*, $C_{20}H_8O_6N_4Cl_4$ (analog I.), aus der Base u. 3,4,5,6-Tetrachlorphthalsäureanhydrid bei 100—130° in 4 Stdn., gelbe Krystalle aus Nitrobenzol. F. 312°, unl. in A., Bzl. — *(3,4,5,6-Tetrachlor)phthalyl-3,5'-dinitrobenzidin*, $C_{20}H_8O_6N_4Cl_4$, analog dargestellt, gelbliche Nadeln, schm. nicht bis 310°.

3,3'-Dinitrodiphenyl-4,4'-bisazophenol, $C_{24}H_{16}O_6N_6 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{12}H_6(NO_2)_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, aus diazotiertem 3,3'-Dinitrobenzidin u. Phenol in alkal. Lsg., rotbraunes Pulver aus Xylol, F. 240—245°. — *3,5'-Dinitrodiphenyl-4,4'-bisazophenol*, $C_{24}H_{16}O_6N_6$,

schwarzes, amorphes Pulver aus Eg., F. 250—255° (Zers.). — *3,3'-Dinitrodiphenyl-4,4'-bisazo-β-naphthol*, $C_{32}H_{20}O_6N_6$, hellrotes Pulver, F. ca. 297° (Zers.) nach vorherigem Sintern, unl. — *3,5'-Dinitrodiphenyl-4,4'-bisazo-β-naphthol*, schwarzes Pulver, schm. nicht bis 335°, swl. in Xylol.

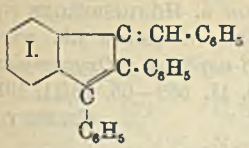
4,4'-Dichlor-3,3'-dinitrodiphenyl, $C_{12}H_6O_4N_2Cl_2$, aus 3,3'-Dinitrobenzidin, in starker H_2SO_4 diazotiert, beim Aufgießen der Diazolsg. auf Cu-Bronze und HCl, gelbliche Nadeln aus Eg., F. 111—112°; unter gleichen Bedingungen liefert 3,5'-Dinitrobendizin *4'',4'''-Dichlortetranitrobenzerythren*, $C_{24}H_{12}O_8N_4Cl_2$ (II. oder III., Cl statt OH), gelbe Krystalle, F. 203°, l. in Bzl., Eg., unl. in A., PAe. — *4,4'-Dibrom-3,3'-dinitrodiphenyl*, $C_{12}H_6O_4N_2Br_2$, aus diazotiertem 3,3'-Dinitrobenzidin bei Einw. von HBr u. Br u. Zers. des Perbromids mit Eg., orange Krystalle aus Eg., F. 137 bis 138°. — *4'',4'''-Dibromtetranitrobenzerythren*, $C_{24}H_{12}O_8N_4Br_2$, analog der Dichlorverb. dargestellt, graugelbe Krystalle aus A., F. 184° (Zers.), l. in Bzl. — *4,4'-Dibrom-3,5'-dinitrodiphenyl*, $C_{12}H_6O_4N_2Br_2$, analog der 3,3'-Dinitroverb. dargestellt, orangegelbe Krystalle aus Eg., F. 247°. — *3,3'-Dinitro-4,4'-dicyandiphenyl*, $C_{14}H_6O_4N_4$, aus diazotiertem 3,3'-Dinitrobenzidin und CuCN, braunes Pulver aus Bzl., F. 190—192° (Zers.); unter gleichen Bedingungen liefert 3,5'-Dinitrobenzidin *4'',4'''-Dicyantetranitrobenzerythren*, $C_{26}H_{12}O_8N_6$, gelbes, amorphes Pulver aus Eg. + W., F. 195—198° (Zers.), unl. in Ä., Bzl., A. — *4,4'-Dijod-3,3'-dinitrodiphenyl*, $C_{12}H_6O_4N_2J_2$, aus diazotiertem 3,3'-Dinitrobenzidin u. KJ, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 151—152°; ebenso entsteht *4,4'-Dijod-3,5'-dinitrodiphenyl*, $C_{12}H_6O_4N_2J_2$, gelbe Krystalle, F. 252—253°, l. in Eg., A., Xylol, unl. in Aceton, Bzl. — *3,3'-Dinitro-4,4'-dithiocyandiphenyl*, $C_{14}H_6O_4N_4S_2$, aus diazotiertem 3,3'-Dinitrobenzidin und KCNS, blaß ziegelrote Krystalle aus A., F. 158°; ebenso liefert 3,5'-Dinitrobenzidin *Tetranitro-4'',4'''-dithiocyanbenzerythren*, $C_{26}H_{12}O_8N_6S_2$, gelbes Pulver aus Nitrobenzol, zers. sich bei 301°.

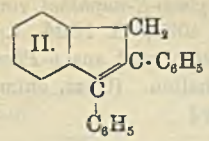
Kocht man diazotiertes 3,3'-Dinitrobenzidin mit einer wss. Lsg. von Na_2SO_4 u. H_2SO_4, so entsteht ein gelbbraunes, amorphes Prod., l. in Alkalien, das teilweise in A. l. ist; der unl. Rückstand hat die Zus. eines *3,3'-Dinitro-4,4'-diphenols*, $(C_{12}H_8O_6N_2)_x$, schm. nicht bis 305°, unl. in Eg.; aus der alkoh. Lsg. scheidet sich ein amorpher, unschmelzbarer Stoff der Zus. $(C_{12}H_8O_6N_2)_x$ ab, aus dessen Mutterlauge ein 3,3'-Dinitro-4,4'-diphenol, $C_{12}H_8O_6N_2 + H_2O$, braun, amorph, F. 105°, wasserfrei F. 200 bis 205°, erhalten wird. Aus 3,5'-Dinitrobenzidin erhält man nur eine kleine Menge eines *3,5'-Dinitro-4,4'-diphenols*, gelbes Pulver aus verd. Eg., das mit dem unten beschriebenen identisch ist; das Hauptprod. ist amorph u. unl. in Alkali. — Innerhalb 2 Wochen zers. sich diazotiertes 3,3'-Dinitrobenzidin im Sonnenlicht zu einem *3,3'-Dinitro-4,4'-diphenol*, $(C_{12}H_8O_6N_2)_x$, braun, amorph, schm. nicht bis 300°, l. in A., und einem *Tetranitro-4'',4'''-dioxybenzerythren*, $C_{24}H_{14}O_{10}N_4$ (IV. oder V.), braun, amorph, schm. nicht bis 330°, unl. in A. — Ebenso entstehen in 3 Wochen ein *3,5'-Dinitro-4,4'-diphenol*, $C_{12}H_8O_6N_2$, braun, amorph, F. ca. 180°, l. in A., Eg., und ein *Tetranitro-4''-4'''-dioxybenzerythren*, $C_{24}H_{14}O_{10}N_4$ (II. oder III.), braun, amorph, schm. nicht bis 330°, unl. in A. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 2074—85. Dez. 1913. London. Brondesbury Park. 24, Aylestone Avenue. Hackney Techn. Inst.)

FRANZ.

Alex Orechow, *Über eine neue Synthese einiger Indenderivate.* (Vorläufige Mitteilung.) Die beiden stereoisomeren Desoxybenzoinpinakone, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, geben bei der Einw. von Acetylchlorid das *1,2,3,4-Tetraphenylbutadien*, $C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot C_6H_5$. Dieser KW-stoff addiert 2 Atome Br unter B. des *Dibromids*, $C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CBr \cdot (C_6H_5) \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. Letzteres spaltet beim Kochen mit Eg. das gesamte Br (als HBr) ab; der hierbei entstehende KW-stoff $C_{28}H_{20}$ liefert bei der Oxydation Benzoesäure u. 2,3-Diphenylindon und ist demnach als das *1-Benzal-2,3-diphenylinden* (I.) aufzufassen. — Das Phenyldibenzylcarbinol, [1,2,3-Triphenylpropanol-(2)], $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2 \cdot$

$C(C_6H_5)\cdot OH$, geht durch Wasserabspaltung in das *Triphenylpropen*, $C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, über. Das aus diesem KW-stoff gewonnene Dibromid läßt sich durch Kochen mit Eg. in das *2,3-Diphenylinden* (II.) überführen. Letzterer KW-stoff kondensiert sich mit Benzaldehyd zu dem oben erwähnten Benzaldiphenylinden.





1,2,3,4-Tetraphenylbutadien, $C_{28}H_{22}$. Beim Kochen von α- oder β-Desoxybenzoinpinakon mit Acetylchlorid. Nadeln aus Eg., F. 183—184°; wl. in A. und k. Eg., l. in Chlf., Bzl., unl. in Lg. Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. Benzaldesoxybenzoin und Benzoesäure neben geringen Mengen Benzaldehyd und einer Verb. vom F. 236—237°. — *Dibromid*, $C_{28}H_{22}Br_2$. Aus dem KW-stoff und Br in Chlf. Prismen aus Bzl. + Lg., beginnt bei 110° sich gelb zu färben, schm. bei 175—176° (Zers.), ll. in Bzl., Chlf., wl. in Lg., PAe. — *1-Benzal-2,3-diphenylinden* (I.). Beim Kochen des Dibromids mit Eg. oder aus dem 2,3-Diphenylinden in A. mittels Benzaldehyd und 50%ig. KOH. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 184—185°; ll. in Bzl., Chlf., wl. in k. Eg., fast unl. in A. und Lg.; l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelgelber Farbe. Bei der Oxydation mit CrO_3 und Eg. entsteht das 2,3-Diphenylindon. — Das Phenyldibenzylcarbinol wird nach den Angaben von KLAGES und HEILMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1456; C. **1904**. I. 1351) mit der Abänderung dargestellt, daß auf 1 Mol. Benzoesäureäthylester 3 Mol. Organomagnesiumverb. angewandt werden. Die Behandlung des Rohprod. mit alkoh. KOH u. Vakuumdestillation sind überflüssig, da das Prod. nach dem Abdestillieren des Ä. bald erstarrt und sich bequem durch Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus A. reinigen läßt. — *1,2,3-Triphenylpropen*, $C_{21}H_{18}$. Aus dem Carbinol mittels konz. H_2SO_4. Nadeln aus PAe., F. 62—63°; meist ll. — *2,3-Diphenylinden* (II.). Man bromiert das 1,2,3-Triphenylpropen in Chlf.-Lsg. und kocht das erhaltene rohe Dibromid mit Eg. Nadeln aus Eg., F. 177—178°; ll. in h. Eg., Chlf., wl. in A., Bzl., PAe., l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelgrüner Farbe; addiert in Chlf. Br. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 89—95. 24/1. 1914. [15/12. 1913.] Genf. Lab. f. theor. u. techn. Chem. d. Univ.) SCHMIDT.

G. Charrier und **G. Pellegrini**, *Verseifung der Äther der Oxyazoverbindungen*. Im Gegensatz zu den Äthern vom Typus $R\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot N{=}N\cdot C_6H_4\cdot OH$, welche schon durch kurzes Kochen mit verd. SS. verseift werden (vgl. dazu Gazz. chim. ital. **43**. II. 227; C. **1913**. II. 1384), sind die isomeren Äther vom Typus $HO\cdot C_{10}H_6\cdot N{=}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot R$ gegen Alkalien und selbst gegen konz. SS. sehr beständig. Dagegen lassen die letzteren sich durch Einw. von *wasserfreiem Aluminiumchlorid* leicht *verseifen*, analog wie dies für die einfachen Phenoläther von HARTMANN u. GATTERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 3531) festgestellt ist. Man kann annehmen, daß sich neben Alkylchlorid zuerst das Al-Salz der Oxyazoverb. bildet, welches dann weiter durch die HCl oder das W. zu der entsprechenden Oxyazoverb. zersetzt wird:

$$3HO\cdot C_{10}H_6\cdot N{=}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot R + AlCl_3 = [HO\cdot C_{10}H_6\cdot N{=}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot]_3Al + 3RCl,$$
$$[HO\cdot C_{10}H_6\cdot N{=}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot]_3Al + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3HO\cdot C_{10}H_6\cdot N{=}N\cdot C_6H_4\cdot OH.$$

Vielleicht läßt sich das Verf. mit Vorteil zur Darst. mancher Oxyazoverbb. verwerten, indem man von den leichter erhältlichen Äthern derselben ausgeht.

o-Anisylazo-β-naphthol, $C_{10}H_6(\cdot{}^2OH)\cdot{}^1N{=}N^1\cdot C_6H_4{}^2\cdot O\cdot CH_3$ (von BAMBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 3191; C. **1901**. I. 21), wird mit dem 4- bis 5-fachen seines Gewichtes feingepulverten $AlCl_3$ auf 120—130° erwärmt, bis die Gasentw.

(HCl und $CH_3 \cdot Cl$) aufgehört hat, und der Rückstand mit W. und rauchender HCl zers. Beim Behandeln des Ungelösten mit 10%ig. NaOH erhält man das Na-Salz $C_{16}H_{11}O_2N_2 \cdot Na + 3H_2O$, und daraus mit verd. H_2SO_4 das freie *o-Oxyphenylazo-β-naphthol.* Dieselbe Verb. entsteht auch bei der analogen Behandlung (Temp. 100—120°) aus dem *o-Phenetylazo-β-naphthol* von JACOBSON u. HÖNIGSBERGER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36.** 4093; C. **1904.** I. 270). Nach derselben Rk. wurde auch aus *p-Anisylazo-β-naphthol* und aus *p-Phenetylazo-β-naphthol p-Oxyphenylazo-β-naphthol* vom F. 194° erhalten. (Gazz. chim. ital. **43.** II. 563—65. 18/11. 1913. Turin. Chem. Inst. der Univ.) CZENSNY.

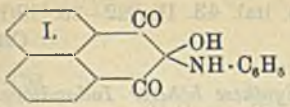
G. Errera und **F. Sorgès**, *Derivate des Perinaphthindantrions.* IV. Mitteilung. (III. Mitteilung vgl. Gazz. chim. ital. **43.** I. 583; C. **1913.** II. 774.) Fügt man zu einer h. konz. alkoh. Lsg. des Hydrats oder Alkoholats des Perinaphthindantrions etwas mehr als die berechnete Menge (1 Mol.) Anilin hinzu, so entsteht in fast theoretischer Ausbeute *Anilinooxyperinaphthindandion*, $C_{13}H_{13}NO_3$ (I.), rosettenförmige Krystalle, zers. sich gegen 130° unter Schwärzung, färbt sich am Licht langsam braun, unl. in W., wl. in k., leichter l. in w. Lösungsmitteln, zers. sich aber bereits in letzteren, gemäß der Temp. derselben. Beim Erwärmen in Xylollsg. bis zum Kp. entsteht unter Wasserabspaltung *Perinaphthindantrionmonophenylimid*, $C_{19}H_{11}O_2N$ (II.), schwarzblaue Nadeln aus Xylol oder Bzl., F. 259°, Sintern bei 250°, unl. in W. u. A., wl. in der Kälte, leichter in der Wärme in Bzn., Xylol u. Essigester mit indigoblauer Farbe. Daneben entsteht außer einem braunen, amorphen Pulver *Diperinaphthindandionylanilin*, $C_{32}H_{19}O_4N$ (III.) (die Enolformel erscheint ausgeschlossen, da die Verb. in Basen unl. ist, also keine sauren Eigenschaften zeigt), nadelförmige, braunrote Krystalle aus Xylol, zers. sich unter Schwärzung gegen 300°, unl. in W. und A., wl. in Essigester und Bzn., leichter in Xylol; ll. in der Wärme in stark verd. HCl; beim Abkühlen krystallisiert das Hydrat des Perinaphthindantrions aus; beim Kochen der ziemlich konz. Lsg. scheidet sich ein Gemenge von wl. Substanzen aus, aus dem sich nur schwierig und in wechselnden Mengen eine Verb. isolieren ließ, braune Nadeln oder Plättchen aus wss. Pyridin, bezw. Essigsäure, F. 222—225° unter Zers.; wl. in A. und Essigsäure, swl. in Bzn. und Xylol; die Analyse stimmt auf die Formel $C_{19}H_{13}O_4N$ oder $C_{19}H_{15}O_4N$. Für eine Verb. der ersten Formel käme in Betracht diejenige eines *Monoanilids der Naphthalsäure* (IV. oder V.), für die zweite die eines *Monoanilids* (VI.), welche aus dem ursprünglichen Prod. durch einfache Wasseranlagerung unter Aufspaltung des Ringes mit darauffolgender Atomverschiebung hervorgegangen wäre im Sinne des Schemas:

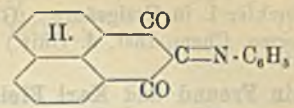
$$C_{10}H_6<^{CO}_{CO}>C<^{OH}_{NH \cdot C_6H_5} \longrightarrow C_{10}H_6<^{CO \cdot CH<^{NH \cdot C_6H_5}_{OH}}_{CO_2H} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_{10}H_6<^{CH(\cdot OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5}_{CO_2H}$$

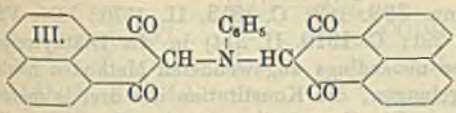
Die Substanz löst sich in Pyridin ohne Salzbildung, hat jedoch schwach saure Eigenschaften, da sie, wenn auch schwierig, in w. Sodalsg. l. ist, die gelbe Lsg. wird durch SS. wieder gefällt. Dieses Verhalten spricht also mehr zugunsten der ersten Formel, besonders bei Annahme des Ringes (V.). Gegen die zweite Formel spricht auch der Umstand, daß das Prod., besonders beim Umkrystallisieren aus Essigsäure, ein Lacton bilden und infolgedessen 1 H_2O weniger enthalten müßte.

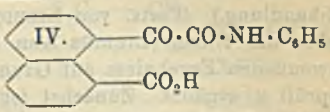
m-Nitroanilinooxyperinaphthindandion, $C_{10}H_{12}N_2O_5$ (analog Formel I.), braune, mkr. Plättchen, schwärzt sich beim Erwärmen auf 320° etwas ohne weitergehende Zers.; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *p-Toluidinooxyperinaphthindan-*

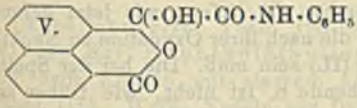
dion, $C_{20}H_{15}O_3N$ (Formel analog I.), gelbe Nadeln aus der alkoh. Lsg., im Capillarröhrchen oberhalb 100° zers. es sich etwas unter Schwärzung, desgleichen beim Kochen in Xylollsg. — *Verb.* $C_{14}H_8O_3N_2$ (VII. oder VIII.), beim Zufügen von Harn-

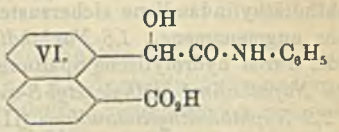


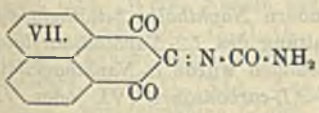


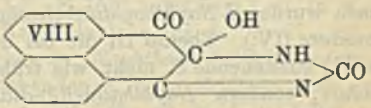






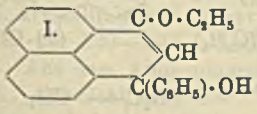


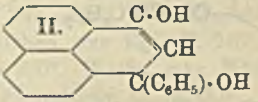


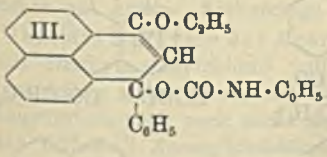


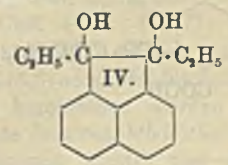
stoff im Überschuß zu einer w. Lsg. von Perinaphthindantrion (Alkoholat) in Essigsäure; fast farblose, krystallinische Krusten aus Essigsäure, zers. sich bei ca. 250° unter Schwärzung; swl. in Bzn. und Xylol, leichter in W. und A., noch leichter in Essigsäure, sll. in Sodalsg., wird durch SS. daraus wieder gefällt. (Gazz. chim. ital. 43. II. 625—31. 18/11. [19/7.] 1913. Palermo. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

E. Calderaro, *Derivate des Oxyketoperinaphthindens. Monoäthyläther des Phenyldioxyperinaphthindens*, $C_{21}H_{18}O_2$ (I.), aus Phenylmagnesiumbromid u. dem Äthyläther des Oxyketoperinaphthindens in absol. äth. Suspension; man erwärmt, nachdem die Hauptrk. vorüber ist, noch etwa 4 Stdn. auf dem Wasserbade. Braungelbe, krystallinische Krusten aus Bzl. + Lg., F. 156—157°; sll. in Ä. und Chlf., weniger in Essigsäure u. Bzl., wl. in Lg. — *Phenyldioxyperinaphthinden*, $C_{19}H_{14}O_2$ (II.), durch Verseifung seines Monoäthylesters mit konz. HCl im Rohr bei 130 bis 140°. Gelbes, krystallinisches Pulver aus sd. Bzl., gelbbraune Krystalle aus A., F. 253—254°; swl. in PAe., mehr in Bzl., leichter in A. und Essigsäure, sll. in Basen. — Der Monoäthyläther liefert mit Phenylisocyanat 2 Stdn. im Rohr bei 120—130° eine *Phenylisocyanatverb.*, $C_{28}H_{23}O_3N$ (III.), gelbe Nadeln aus Essigester,





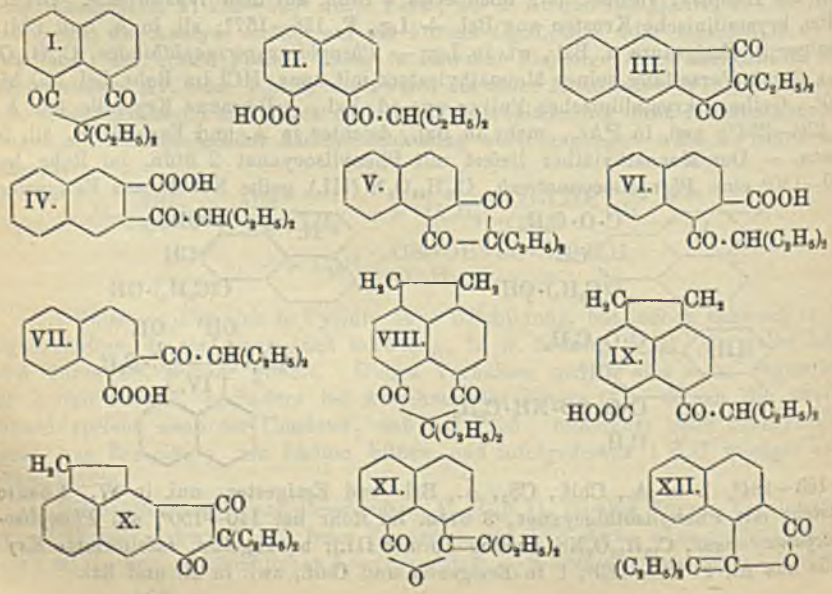


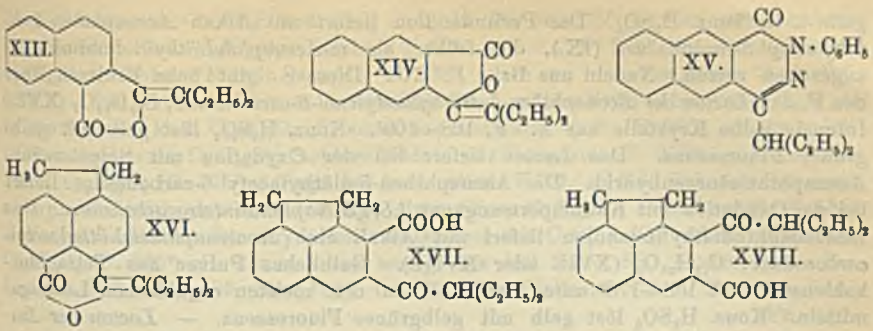


F. 183—184°, l. in A., Chlf., CS_2, Ä., Bzl. und Essigester, unl. in W. Ebenso entsteht mit Phenylisothiocyanat, 3 Stdn. im Rohr bei 140—150°, ein *Phenylisothiocyanatderivat*, $C_{28}H_{23}O_2NS$ (analog Formel III.); braungelbe, tafelförmige Krystalle aus A., F. 128—129°; l. in Essigester und Chlf., zwl. in A. und Bzl.

Diäthyldioxydihydroacenaphthen, $C_{16}H_{18}O_2$ (IV.), aus Äthylmagnesiumbromid u. Acenaphthenchinon in absol. äther. Suspension (4 Stdn. auf dem Wasserbade), Nadeln aus Methylalkohol, F. 197—198°; unl. in Ä., Chlf. und Bzl., wl. in Methylalkohol, leichter l. in Essigsäure. (Gazz. chim. ital. **43**. II. 632—36. 18/11. [19/7.] 1913. Palermo. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

Martin Freund und **Karl Fleischer**, *Synthese höherer Indandione.* (Dritte Abhandlung.) (Forts. von LIEBIGS Ann. **399**. 182; C. **1913**. II. 1579.) Die Vff. haben die früher (LIEBIGS Ann. **373**. 291; C. **1910**. II. 314) in der Diäthylreihe gewonnenen Ergebnisse auf Grund der neuerdings angewendeten Methoden nachgeprüft u. ergänzt. Zunächst ist es gelungen, die Konstitution der drei isomeren Naphthdiäthylindandione sicherzustellen. Die Konstitution der drei Prodd. ist die früher angenommene. *1,8-Naphthdiäthylindandion* (I.) liefert, wie jetzt gefunden wurde, durch hydrolytische Spaltung eine S., die nach ihrer Oxydation zu Naphthalsäure *Naphthalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure* (II.) sein muß. Die bei der Spaltung des *2,3-Naphthdiäthylindandions* (III.) entstehende S. ist nicht, wie früher angenommen wurde, *β-Naphthoyldiäthylessigsäure*, sondern *Naphthalin-2-diäthylacetyl-3-carbonsäure* (IV.). Ebenso ist die bei der Aufspaltung des *1,2-Naphthdiäthylindandions* (V.) entstehende S. nicht, wie früher angenommen wurde *α-Naphthoyldiäthylessigsäure*, sondern *Naphthalin-1(2)-diäthylacetyl-2(1)-carbonsäure* (VI. oder VII.). Alle drei Spaltsäuren gehen beim Erhitzen über den F. in Lactone über, die den ursprünglichen Indandionen isomer sind. Auch die beiden *Acenaphthdiäthylindandione* wurden einer erneuten Unters. unterzogen. Das früher als *α-Acenaphthdiäthylindandion* bezeichnete Prod. konnte als *Peri-(5,6)-acenaphthdiäthylindandion* (VIII.) erwiesen werden. Die bei seiner Spaltung entstehende, früher als *α-Acenaphthdiäthylindandionsäure* bezeichnete S. ist *Acenaphthen-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure* (IX.). Sie geht ebenfalls beim Erhitzen über den F. in ein Lacton über, das bei der Oxydation Acenaphthalsäureanhydrid liefert. Die Konstitution des früher als *β-Acenaphthdiäthylindandion* bezeichneten Körpers konnte nicht sicher festgestellt werden. Wahrscheinlich besitzt er die Konstitution X.



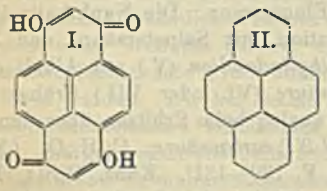


Experimenteller Teil. (Mitbearbeitet von **Martha Cohn**.) I. Über die Derivate der Naphthdiäthylindandione. *1,8-Naphthdiäthylindandion* (I.) liefert beim Kochen mit starkem Alkali *Naphthalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure* $C_{17}H_{18}O_3$ (II.). Weiße Nadeln aus Bzl. + Lg. F. 152° unter Zers.; sll. in w. Bzl., A., Ä. — *Methylester*, $C_{18}H_{20}O_3$. Weißes Krystallpulver aus A. F. 87—88° nach vorherigem Erweichen; sll. in Bzl. — *Lacton der Naphthalin-1-diäthylacetylenol-8-carbonsäure*, $C_{17}H_{16}O_2$ (XI.). Aus der vorstehenden S. beim Erhitzen über den F. Hellgelbe, unregelmäßige Säulen aus verd. A. F. 84°; sll. in A. und Bzl., l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. Die Naphthalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure und Eg. Naphthalsäureanhydrid. Die aus *1,2-Naphthdiäthylindandion* (V.) mit Alkali entstehende *Naphthalin-1(2)-diäthylacetyl-2(1)-carbonsäure* (VI. oder VII.) (früher als *α-Naphthoyldiäthylessigsäure* beschrieben) liefert analog beim Erhitzen über den F. das *Lacton der Naphthalin-1(2)-diäthylacetylenol-2(1)-carbonsäure*, $C_{17}H_{16}O_2$ (XII. oder XIII.). Schwach gelbe Prismen aus A. F. 130—131°. Konz. H_2SO_4 löst gelb mit gelbgrüner Fluorescenz. Dieselbe S. ergibt bei der Oxydation mit Salpetersäure *1,2-Naphthalindicarbonsäureanhydrid*. Ebenso gibt die aus *2,3-Naphthdiäthylindandion* (III.) mit Alkali entstehende *Naphthalin-2-diäthylacetyl-3-carbonsäure* (IV.) (früher als *β-Naphthoyldiäthylessigsäure* beschrieben) beim Erhitzen über den F. das *Lacton der Naphthalin-2-diäthylacetylenol-3-carbonsäure*, $C_{17}H_{16}O_2$ (XIV.). Strahlig angeordnete, hellgelbe Nadeln aus A. F. 129°. Dieselbe S. liefert mit Phenylhydrazin *Naphthalin-1-keto-2-phenyl-4-γ-pentyl-2,3-diazin*, $C_{23}H_{22}ON_2$ (XV.). Weiße Nädelchen aus A. + Chlf. F. 175°. — *2,3-Naphthalindicarbonsäure*. Darst. aus dem Lacton der Naphthalin-2-diäthylacetylenol-3-carbonsäure oder besser aus der Naphthalin-2-diäthylacetyl-3-carbonsäure durch Oxydation mit Salpetersäure. Gelbliches, krystallinisches Pulver aus Eg. F. 239—241°. — *Anhydrid*, $C_{12}H_6O_3$. Aus der S. bei 240—250°. Rechteckige Täfelchen aus Eg. F. 246°. — *Imid*, $C_{12}H_7O_2N$. Aus dem Ammoniumsalz der S. bei 270°. Weiße, mkr. Nädelchen aus Chlf. + A. Erweicht über 250°. F. 275°. — *Phenylimid*, $C_{18}H_{11}O_2N$. Aus der S. beim Kochen mit Anilin. Sechseckige Tafeln aus Chlf. + A. F. 277—278°.

II. Über die Derivate der Acenaphthdiäthylindandione. *Acenaphthen* liefert mit Diäthylmalonylchlorid und $AlCl_3$ *Peri-(5,6)-acenaphthdiäthylindandion* (VIII.) (das früher als *α-Acenaphthdiäthylindandion* beschrieben worden ist), das seiner Konstitution nach noch nicht sicher bestimmte *Isoacenaphthdiäthylindandion* (X.?) (das früher *β-Acenaphthdiäthylindandion* genannt wurde) und *Diäthyldiacenaphthoylmethan*, $C_{31}H_{28}O_2 = (C_2H_5)_2C(CO \cdot C_{12}H_9)_2$. Braune, zu Sternen vereinigte Nädelchen aus Eg. Erweicht bei 225°. F. 229—231°. Konz. H_2SO_4 löst ziegelrot. Das Periindandion liefert mit Salpetersäure *Mononitro-5,6-acenaphthdiäthylindandion*, $C_{19}H_{17}O_4N$. Hellbraune Nädelchen aus A. F. 137,5—138,5°. Hell-

gelb l. in konz. H_2SO_4. Das Periindandion liefert mit Alkali *Acenaphthen-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure* (IX.), die früher als *α-Acenaphthdiäthylindandionsäure* angesehen wurde. Nadeln aus Bzl. F. 170°. Diese S. gibt beim Erhitzen über den F. das *Lacton der Acenaphthen-5-diäthylacetylenol-6-carbonsäure*, $C_{19}H_{18}O_2$ (XVI.). Intensiv gelbe Krystalle aus A. F. 108—109°. Konz. H_2SO_4 löst gelb mit gelbgrüner Fluorescenz. Das Lacton liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Acenaphthalsäureanhydrid. Die Acenaphthen-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat *1,8,4,5-Naphthalintetracarbonsäure*. Das Isoacenaphthdiäthylindandion liefert mit Alkali eine *Isoacenaphthendiäthylacetylcarbonsäure*, $C_{19}H_{20}O_3$ (XVII. oder XVIII.). Gelbliches Pulver aus Tetrachlorkohlenstoff. F. 168—170° unter Zers.; sll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Konz. H_2SO_4 löst gelb mit gelbgrüner Fluorescenz. — *Lacton der Isoacenaphthendiäthylacetylenolcarbonsäure*, $C_{19}H_{18}O_2$. Dunkelgelbes Prod. das nicht rein erhalten werden konnte. F. ca. 100°. Konz. H_2SO_4 löst gelb mit gelbgrüner Fluorescenz. Liefert mit Phenylhydrazin eine Verb. vom F. 205—207°. (LIEBIGS Ann. **402**. 51—76. 12/12. [22/10.] 1913. Frankfurt a. M. Chem. Inst. d. Physikal. Vereins der Akad.) POSNER.

Martin Freund und **Karl Fleischer**, *Über eine synthetische Bildungsweise des Pyrens.* Es ist den Vff. geglückt, aus der im vorstehenden Ref. erwähnten *1,8,4,5-Naphthalintetracarbonsäure* durch Synthese das *Pyren* zu gewinnen. Das *Dianhydrid der 1,8,4,5-Naphthalintetracarbonsäure* kondensiert sich mit Malonsäurediäthylester und Chlorzink zu einem Prod. das wahrscheinlich *5,10-Diketo-3,8-dioxypyren* (I.) ist. Schwarzbraunes Pulver, das nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Fast unl. in allen Lösungsmitteln. Liefert bei der Dest. mit Zinkstaub *Pyren* (II.), das als Pikrat identifiziert wurde. (LIEBIGS Ann. **402**. 77—81. 12/12. [22/10.] 1913. Frankfurt a. M. Chem. Inst. d. Physikal. Vereins u. d. Akad.) POSNER.

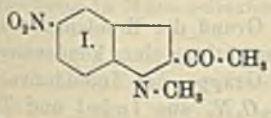


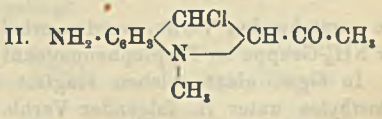
Frank Tutin und **William Johnson Smith Naunton**, *Einige Derivate des Oleanols.* Die über *Diacetyloleanol*, $C_{35}H_{54}O_5$, Krystalle aus Acetanhydrid, F. 208°, $[\alpha]_D = +61,9°$ (0,4636 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.), gemachten Angaben (Journ. Chem. Soc. London **93**. 891; C. **1908**. II. 255) müssen dahin geändert werden, daß bei 240° ein Zerfall in Acetanhydrid und *Verb.* $C_{60}H_{102}O_7$, farblose Prismen aus PAe. + Essigester, F. 315—316°, eintritt. — Aus 10 g Oleanol in Eg. u. 7 g $KMnO_4$ in 95%ig. Essigsäure entsteht in 1 Stde., wahrscheinlich unter Umwandlung von $CH_3 \cdot CH : C<$ in $CO<$, *Oleanon*, $C_{29}H_{46}O_4$, farblose Nadeln oder Tafeln aus Methylalkohol, F. 304°, wl., $[\alpha]_D = +40,4°$ (0,3760 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — *Diacetyloleanon*, $C_{33}H_{50}O_6$, durch Erhitzen mit Acetanhydrid dargestellt, farblose Nadeln oder Tafeln aus A. + Essigester, F. 293°, $[\alpha]_D = +61,8°$ (0,3966 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.); als Nebenprod. entsteht *Monoacetyloleanon*, $C_{31}H_{48}O_5$, farblose Nadeln, F. 260°, $[\alpha]_D = +73,5°$ (0,4147 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — Während Oleanon gegen sd. Eg. beständig ist, wird es in Ggw. von wenig W. unter einem Farbenwechsel von Rot über Grün in Violett in ein amorphes Prod. verwandelt, das die *Diacetylverb.* $C_{34}H_{52}O_9$, farblose Tafeln aus verd. A., F. 324°, wl. in A., l. in Chlf., Bzl., liefert, woraus man bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH *Verbindung* $C_{30}H_{78}O_7$, farblose Tafeln aus Essigester + A., F. 312°, erhält. — Die *Monoacetylverb.* $C_{32}H_{80}O_8$, farblose Tafeln aus Methylalkohol, F. 332°, derselben Stammverb. entsteht aus 4 g Diacetyloleanon in Eg. beim Kochen mit 15%ig. HCl. — Aus

10 g Oleanon in 1 l Eg. und 13 g CrO_3 in 150 ccm 75%ig. Essigsäure entsteht bei 55—60° *Verb.* $C_{29}H_{42}O_4$, farblose Tafeln aus Ä., F. 275°; *Monoacetylderivat*, $C_{31}H_{44}O_5$, farblose Nadeln aus A., F. 268°, zl. in A., l. in Essigester, ll. in Bzl., Chlf. — Bei 2-stünd. Erhitzen in ziemlich konz. alkoh. KOH wird Verb. $C_{29}H_{42}O_4$ in die isomere *Verb.* $C_{29}H_{42}O_2$, Prismen aus Essigester + A., F. 315°, umgewandelt; *Monoacetylderivat*, $C_{31}H_{44}O_5$, farblose Nadeln aus Essigester, F. 308°. — Kocht man Verb. $C_{29}H_{42}O_4$ (F. 275°) 3 Tage mit konz. alkoh. KOH, so läßt sich aus den meist amorphen Prodd. eine kleine Menge einer *Säure* $C_{28}H_{46}O_2$, Blättchen, F. 87—88°, isolieren. — Die direkte Oxydation von Oleanol mit CrO_3 ergibt neben Verbindung $C_{29}H_{42}O_4$ (F. 275°) ein Gemisch von wenigstens drei festen SS. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 2050—60. Dez. 1913. London. The Wellcome Chem. Research Lab.).

FRANZ.

Otto Diels und Walther Dürst, *Über N-Methyl-α-acetylindol.* Das von DIELS und KÖLLISCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 263; C. **1911**. I. 718) dargestellte N-Methyl-α-acetylindol besitzt morphinartige Wrkgg., die indessen bei seiner Schwerlöslichkeit nur schwach zur Geltung kommen. Es wird versucht, durch Einführung der Aminogruppe zu einem für die therapeutische Verwendung geeigneteren Körper zu gelangen. Die Nitrierung des N-Methyl-α-acetylindols verläuft wenig glatt. Unter den Nitrierungsprodd. läßt sich ein Mononitroderivat von der Formel I. nachweisen. Diese Verb. entsteht in guter Ausbeute bei der Indolumlagerung des *Methyl-p-nitrophenylhydrazons des Diacetyls*, $CH_3 \cdot CO \cdot C[:N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2] \cdot CH_3$. Die Stellung der NO_2-Gruppe in der letzteren Verb. folgt daraus, daß bei der Reduktion unter gleichzeitiger Spaltung des Moleküls das Monomethyl-p-phenylendiamin entsteht. Die Umwandlung des Nitroindolderivates in das Amin wird zunächst mit $SnCl_2$ + HCl versucht, führt aber zu einer chlorhaltigen Base, wahrscheinlich einem Indolin von der Formel II. Dagegen gelingt die Darst. des Amins mit Zinkstaub in feuchter, äth. Lsg. ohne Schwierigkeit. Die pharmakologische Prüfung des salzsauren Salzes ergibt seine nahezu völlige Indifferenz.





Methyl-p-nitrophenylhydrazon des Diacetyls, $C_{11}H_{13}O_3N_3$. Aus Diacetylmethylphenylhydrazon in Eg. mittels eines Gemisches von HNO_3 (D. 1,4), Eg. und Essigsäureanhydrid. Braungelbe Krystalle aus Bzl., zeigt orange-blauen Dichroismus, F. 157—158°; unl. in PAe., swl. in Ä., A., ll. in Chlf., Eg., h. Bzl. Gibt bei der Reduktion mittels Aluminiumamalgam in sd., wasserhaltigem Ä. das Methyl-p-phenylendiamin. — *3-Nitro-N-methyl-α-acetylindol* (I.). Aus dem Methylacetylindol in konz. H_2SO_4 mittels Amylnitrit oder aus dem Diacetylmethyl-p-nitrophenylhydrazon mittels konz. H_2SO_4 unter Kühlung. Braune Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer aus Eg. + Essigsäureanhydrid oder aus Methyläthylketon, F. 199°; unl. in PAe. u. Ä., wl. in A., l. in Bzl., ll. in Chlf. u. h. Eg. — *Verb.* $C_{11}H_{13}ON_2Cl$ (oder $C_{11}H_{11}ON_2Cl$) (s. Formel II.). Aus dem Nitroindol in sd. Eg. mittels $SnCl_2$ in Eg. + rauchender HCl. Dunkelolivbraune Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer aus 50%ig. Essigsäure; zwl. in Ä., ll. in Bzl. und h. 50%ig. Essigsäure, sll. in A., Chlf., Eg. — *3-Amino-N-methyl-α-acetylindol*, $C_{11}H_{12}ON_2$. Aus dem Nitroindol mittels Zinkstaub, Ä., Salmiak u. W. Blätterige, olivgrüne Krystalle aus Methylalkohol, F. 173°; unl. in Lg., wl. in Ä., ll. in Bzl., A. — $C_{11}H_{12}ON_2$, HCl. Isabellfarbene Nadeln aus verd. HCl; sll. in W. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine intensive Blaufärbung. Mit salpetriger S. entsteht ein Diazoniumsalz, das mit

K-Salz zu einem rotgefärbten Azofarbstoff gekuppelt werden kann. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 284—90. 24/1. [12/1.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Annie Homer, *Die Kondensation von Tryptophan und anderen Indolderivaten mit gewissen Aldehyden.* Die Resultate dieser Arbeit sind schon summarisch nach Proc. Cambridge Philos. Soc. **16**. 405; C. **1912**. I. 1625 referiert worden. Das Kondensationsprod. aus *Tryptophan* und lokal überhitztem Äther entsteht unter B. von *nascierendem Formaldehyd* nach folgender Gleichung:

$$C_8H_6N\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot COOH + 2HCHO \longrightarrow$$
$$C_8H_6N\overset{COOH}{CH_2CH}\cdot NH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot NH\cdot \overset{HOOC}{CH}\cdot CH_2\cdot C_8H_6N \text{ (I.)}.$$

Beim Erhitzen auf 150—200° geht es unter molekularem Wasserverlust in den Körper $C_{24}H_{24}O_4N_4 = C_8H_6N\cdot CH_2\overset{COOH}{>}CH\cdot NH\cdot CH{=}CH\cdot NH\cdot CH\overset{COOH}{<}CH_2\cdot C_8H_6N$ über. — Das einfache *Formaldehydkondensationsprodukt des Tryptophans* entsteht nach Formel:

$$C_8H_6N\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot COOH + HCHO = H_2O + C_8H_6N\cdot CH_2\cdot CH\overset{COOH}{<}_{N-CH_2} \text{ (II.)}.$$

Das Kondensationsprodukt aus *Glyoxylsäure* und *Tryptophan* entsteht analog und hat Formel $C_8H_6N\cdot CH_2\cdot CH\overset{COOH}{<}_{N:CH\cdot COOH}$ (III.). — Körper I. entsteht auch durch H_2O-Aufnahme aus 2 Mol. von Körper II. oder durch CO_2-Verlust aus 2 Mol. von III. in der Hitze unter Übergang in den stabileren Körper. — Aus *Tryptophan* und *Glyoxal* entsteht in wss. Lsg. bei 38° in Ggw. von H_2O_2 eine krystallinische, schokoladenfarbige Verb. $C_{26}H_{22}O_6N_4$ von Säurecharakter, ll. in W. und A. u. zl. in verd. SS. Gibt mit konz. H_2SO_4 eine Braunfärbung, die in Ggw. von H_2O_2 ins Kupferrote übergeht. Wahrscheinliche Formulierung der B.:

$$2C_{11}H_{12}O_2N_2 + 2(CHO)_2 + O = C_{26}H_{22}O_6N_4 + 2H_2O.$$

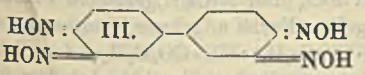
Die vorstehenden Verbb. werden erhalten auf Grund der Kondensationsfähigkeit der NH_2-Gruppe im Tryptophanmolekül ohne Vermittlung eines kondensierenden Agens. In Ggw. eines solchen reagiert die NH-Gruppe der Indolderivate mit *Trioxymethylen* unter B. folgender Verbb.: $C_{21}H_{20}O_3N_2$ aus Indol und Trioxymethylen zu gleichen Gewichtsteilen in Ggw. von wasserfreiem Zinkchlorid durch Erhitzen bis 150°, unl. in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von konz. H_2SO_4. — Verb. $C_{23}H_{24}O_3N_2$, aus Skatol, Trioxymethylen und Zinkchlorid wie die vorige. (Biochem. Journ. **7**. 101—15. März 1913. [26/11. 1912.] Physiological Laboratory. Cambridge.) FRANCK.

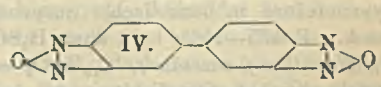
Annie Homer, *Über die Farbreaktionen einiger Indolderivate und ihre Bedeutung mit Rücksicht auf die Glyoxylsäurereaktion.* Untersuchung über den Zusammenhang der ADAMKIEWICZschen Reaktion (Arch. f. ges. Physiologie **9**. 156) auf Proteine, sowie der HOPKINS und COLEschen Glyoxylreaktion (Journ. of Physiol. **27**. 418; **29**. 451) und den *Farbreaktionen*, die bei der *Kondensation von Indolderivaten mit Aldehyden* entstehen (vgl. vorstehendes Ref.). Auf Grund dieser Reaktionen nimmt Vf. an, daß die ADAMKIEWICZsche Reaktion primär eine Formaldehydrk. ist: Das Formaldehydkondensationsprod. des Tryptophans gibt die Farbrk. direkt mit konz. H_2SO_4, ohne Zusatz eines oxydierenden Agens oder von Glyoxylsäure. Eine Spur von Formaldehyd ohne Zusatz eines Oxydationsmittels gibt die Farbrk. mit Indolderivaten, jedoch wird die Purpurfarbe oft verdeckt durch weitere Rkk., die zwischen den Indolsubstanzen und dem unter der Einw.

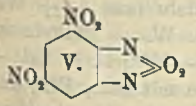
der konz. S. aus dem Formaldehyd entstandenen Trioxymethylen entstehen. Bei der HOPKINS und COLEschen Modifikation reagiert die Glyoxylsäure auf Grund ihrer Zers. in Formaldehyd, wobei günstige Faktoren einmal der Status nascens des HCHO u. andererseits die nur geringe Menge desselben sind, die eine nennenswerte B. von Trioxymethylen ausschließt. Beim Tryptophan verläuft die Rk. mit Formaldehyd am besten in Ggw. eines Oxydationsmittels, da dadurch aus dem Tryptophan *Indolaldehyd* entsteht. Hierbei finden verschiedene Kondensationen unter den Komponenten statt. (Biochem. Journ. **7**. 116—26. März 1913. [26/11. 1912.] Physiolog. Lab. Cambridge und Univ. Coll. London.) FRANCK.

Arthur George Green und **Frederick Maurice Rowe**, *Die Umwandlung von o-Nitroaminen in Isooxadiazoloxyde (Furoxane)*. Bei der Einw. von NaOCl (Journ. Chem. Soc. London **103**. 897; C. **1913**. II. 878) auf 2,4-Dinitroanilin geht die p-ständige NO_2-Gruppe stets verloren, da sie in A. durch Äthoxyl ersetzt wird, was für die Existenz eines chinoiden Zwischenprod. spricht, während in W. eine vollständige Oxydation zu Chlorpikrin erfolgt. Ebenso macht eine p-ständige NH_2-, $CH_3 \cdot CO \cdot NH$-, $C_{10}H_7N_2$-Gruppe den Benzolkern unbeständig gegen NaOCl; aus o-Nitroanilin-p-sulfosäure scheint eine kleine Menge *Furoxansulfosäure*, $HO_3S \cdot C_6H_3 : N_2O_2$, zu entstehen. Die beiden o-Dinitrobenzidine (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, Journ. Chem. Soc. London **101**. 2298; C. **1913**. I. 927) verhalten sich ganz verschieden gegen NaOCl, da nur die 3,5′-Form ein typisches Furoxan (I.) liefert, während aus der 3,3′-Form eine Verb. $C_{12}H_8O_4N_4$ entsteht, die vielleicht eine innere Azoverb. (II.) ist. Die von CAIN gegebene Erklärung der Isomerie der beiden o-Dinitrobenzidine dürfte nicht aufrecht zu erhalten sein; wahrscheinlich wird man in der Richtung der KAUFLERschen Anschauungen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3250; C. **1907**. II. 1071) zu einer ausreichenden Erklärung kommen. Beim Nitrieren von Benzisooxadiazoloxyd erhält man ein Mono- u. ein Dinitroderivat, die mit dem *Nitro-* und *Dinitro-o-dinitrosobenzol* von DROST (LIEBIGS Ann. **307**. 54; C. **99**. II. 305) identisch sind; beide sind gegen Alkali so empfindlich, daß eine Umwandlung in Nitro-o-dioxime nicht gelingt.

II. $C_6H_3(NO_2) \cdot N$ / $C_6H_3(NO_2) \cdot N$



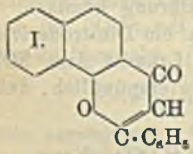


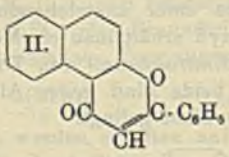


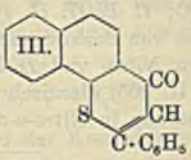
Experimentelles. *Bisbenzisooxadiazoloxyd (Bisbenzfuroxan, Bisbenzfurazanoxyd)*, $C_{12}H_6O_4N_4$ (I.), aus o-Dinitrobenzidin (F. 275°), mit 40%ig. NaOH angerührt, beim Kochen mit überschüssigem NaOCl (10% aktives Cl), gelbe sechseckige Tafeln aus Chlorbenzol, F. 211°, unl. in W., swl. in A., l. in Aceton, sll. in h. Pyridin, Tetrachloräthan. — *Diphenochinontetraoxim*, $C_{12}H_{10}O_4N_4$ (III.), aus 4 g Bisbenzisooxadiazoloxyd, in W. fein verteilt, und 6 g $NH_2 \cdot OH, HCl$ bei 50° unter Zusatz von NaOH bis zur völligen Lsg., braunes, amorphes Pulver, aus alkal. Lsg. durch Essigsäure abgeschieden, F. 235°, swl. in organischen Fll., ll. in Alkalien, konz. SS.; NaOCl oxydiert zu Bisbenzisooxadiazoloxyd. — *Bisbenzisooxadiazol (Bisbenzfurazan)*, $C_{12}H_6O_2N_4$ (IV.), aus Diphenochinontetraoxim beim Erhitzen der alkal. Lsg., gelbe Nadeln aus Chlorbenzol, F. 244°. — *Verb.* $C_{12}H_8O_4N_4$ (II.?), aus o-Dinitrobenzidin (F. 233°) beim Erhitzen mit NaOCl, rotorange Nadeln aus Chlorbenzol, F. 220°, nach dem Dunkelwerden bei 200°. — *6-Nitrobenzisooxadiazoloxyd* (6-Nitrobenzfuroxan), $C_6H_3O_4N_3$, aus Benzisooxadiazol-

oxyd und 1 Mol. HNO_3 (D. 1,52) in k. konz. H_2SO_4, gelbbraune Tafeln aus Eg., F. 143°, ist sauer. — *4,6-Dinitrobenzisooxadiazoloxyd* (*4,6-Dinitrobenzfuroxan*), $C_6H_2O_5N_4$ (V.), aus 10 g Benzisooxadiazoloxyd, in 120 ccm H_2SO_4 u. 15 ccm HNO_3 (D. 1,52) in 40 ccm H_2SO_4; man kühlt zuerst und erwärmt dann auf 40°, gelbe Nadeln aus Eg., F. 172°, stark sauer (vgl. DROST, l. c.), zers. sich leicht in alkal. Lsg. unter B. von Nitrit und NH_3. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 2023—29. Dezember 1913. Leeds. Univ. Departm. of Tinctorial Chem.) FRANZ.

Siegfried Ruhemann, *Über die Naphthoflavone und Naphthothioflavone.* Wie die Phenole u. Thiophenole (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2188. 3384; C. **1913**. II. 782. 2136) vereinigen sich auch die *Naphthole* und *Thionaphthole* (in der Form ihrer Na-Verbb.) mit *Phenylpropiolsäureester* unter B. der Ester der *β*-(Naphthoxy)- und *β*-(Naphthylthio)-zimtsäuren. Allein infolge der Schwierigkeit, die Natriumnaphtholate und -thionaphtholate (besonders die ersteren) rein zu erhalten, ist die Gewinnung dieser Ester nicht so einfach, außerdem die Ausbeute weniger befriedigend, als bei den Additionsprodd. aus den Phenolen und Thiophenolen der Benzolreihe. Ziemlich glatt verläuft aber auch hier die Umwandlung der substituierten Zimtsäureester in die entsprechenden Flavone und Thioflavone. Das *β*-Naphthoflavon ist dem schon bekannten *α*-Naphthoflavon darin ähnlich, daß seine Lsg. in konz. H_2SO_4 stark fluoresciert; es unterscheidet sich aber von ihm durch einen um 9° höheren F. Umgekehrt schm. das *α*-Naphthothioflavon bei höherer Temp. als die *β*-Verb. Während sich bei den schwefelsauren Lsgg. der Thioflavone der Benzolreihe keine Fluorescenz wahrnehmen läßt, ist eine solche — allerdings recht schwach — bei den Naphthothioflavonen erkennbar.







Experimenteller Teil. *α-Naphthoflavon*, $C_{19}H_{12}O_2$ (I.); aus *β*-(*α*-Naphthoxy)-zimtsäure in benzolischer Suspension mit PCl_5 und $AlCl_3$; gelbliche Prismen (aus A.); F. 155—156°; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe u. grüner Fluorescenz. — *β-(β-Naphthoxy)-zimtsäure*, $C_{19}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C(OC_{10}H_7) : CH \cdot CO_2C_2H_5$; der Ester entsteht durch 1-stdg. Erhitzen des in Toluol suspendierten Na-*β*-Naphtholats mit Phenylpropiolsäureester; man verseift mit alkoh. KOH; Nadeln (aus A. + W.); schm. bei 164° unter Verlust von CO_2. — K-Salz; wl. in k. W. — Äthylester, $C_{21}H_{18}O_3$; Blättchen (aus h. Spiritus); F. 161—162°; Kp.$_{23}$ 285—290°; ll. in Bzl. — *β-Naphthoflavon*, $C_{19}H_{12}O_2$ (II.); aus *β*-(*β*-Naphthoxy)-zimtsäure mit Bzl., PCl_5 und $AlCl_3$; Nadeln (aus A.); F. 164—165°; ll. in h. Bzl.; l. in Ä.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist farblos und fluoresciert intensiv blau. — *β-(α-Naphthylthio-)zimtsäure*, $C_{19}H_{14}O_2S = C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_{10}H_7) : CH \cdot CO_2H$; aus *α*-Thionaphtholnatrium in Toluol und Phenylpropiolsäureester entsteht der Ester, welcher mit alkoh. Kali verseift wird; Nadeln (aus h. A.); F. 183—184° unter Aufschäumen; unl. in W. u. PAe. — Äthylester; gelblichbraunes, dickfl. Öl; Kp.$_{12}$ 278—280°. — Die Thiosäure geht in benzolischer Suspension mit PCl_5 u. $AlCl_3$ über in *α-Naphthothioflavon*, $C_{19}H_{12}OS$ (III.); nahezu farblose Blättchen (aus A.); F. 182°; ll. in h. Bzl., unl. in PAe.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb u. zeigt schwache grüne Fluorescenz. — *β-(β-Naphthylthio)-zimtsäure*, $C_{19}H_{14}O_2S$; entsteht in gleicher Weise mit *β*-Thionaphthol; gelbliche Prismen (aus A.); F. 165—166° unter Aufschäumen; ll. in h. Bzl., l. in A.,

unl. in W. — Äthylester, $C_{21}H_{18}O_2S$; fast farblose Nadeln (aus A.); F. 102—103°. — *β-Naphthylthiostyrol*, $C_{18}H_{14}S = C_6H_5 \cdot C(SC_{10}H_7) : CH_2$; entsteht beim Erhitzen der *β-(β-*Naphthylthio)-zimtsäure im Vakuum; gelbe Nadeln (aus PAe. + A.); F. 84—85°; $Kp._{12}$ 238—239°. — *β-Naphthothioflavon*, $C_{19}H_{12}OS$; aus *β*-Naphthylthiozimtsäure mit PCl_5 u. $AlCl_3$; fast farblose Nadeln (aus h. A.); F. 155°; wl. in Ä., ll. in Bzl.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb und zeigt schwach grünliche Fluorescenz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 119—25. 24/1. 1914. [23/12. 1913.] Chem. Lab. Univ. Cambridge.) BLOCH.

Harriette Chick, *Die für die Lösung und Fällung des Euglobulins in Betracht kommenden Faktoren.* Der *isoelektrische Punkt* des *Euglobulins* wurde bestimmt u. gefunden, daß er mit dem Punkt der stärksten Agglutination übereinstimmt, und zwar lag er bei einer H-Ionenkonz. von 3×10^{-6} normal (vgl MICHAELIS u. RONA, Biochem. Ztschr. **28**. 193; C. **1910**. II. 1666). Weiter wird gezeigt, daß die Lsg. oder die Dispersion des Euglobulins durch Elektrolyte abhängig ist vor allem von der Wertigkeit der betreffenden Ionen und sich in 2 Typen formulieren läßt: 1. „Elektrischer" Typ: die Dispersion ist begleitet von der Aufnahme einer elektrischen Ladung durch das Proteinpartikelchen. 2. „Molekularer" Lösungstyp: das gelöste Euglobulin ist elektrisch neutral. Nähere Einzelheiten über die Charakterisierung der beiden Lösungstypen sind im Original nachzulesen. (Biochem. Journ. **7**. 318—40. Mai. [15/4.] 1913. Lister Institute.) FRANCK.

Harriette Chick und **Charles James Martin**, *Die Ausfällung von Eialbumin durch Ammoniumsulfat. Ein Beitrag zur Theorie des „Aussalzens" der Proteine.* Die *Ausfällung des Eialbumins* durch Ammoniumsulfat ist nach den Versuchsergebnissen der Vff. analog den Verss. von SPIRO über Natriumsulfat, Caseinogen u. Gelatine, verursacht durch eine Trennung des ursprünglichen nicht homogenen Systems in eine proteinreiche Phase und eine wss. Phase, also innerhalb gewisser Grenzen übereinstimmend mit dem Aussalzen des A. Der erste Effekt des konzentrierten Salzes ist die Herausnahme von W. aus den Proteinaggregaten. An den Zwischenwänden findet infolgedessen die B. einer Oberflächenspannung statt, welche die Proteinteilchen sich zu Aggregaten vereinigen läßt u. so die Scheidung in zwei getrennte Phasen (Niederschlag und Filtrat) hervorruft. Jeder der drei Bestandteile des Systems, d. h. W., Protein und Salz ist in den beiden Phasen, wenn auch in verschiedenem Mengenverhältnis, enthalten, doch lassen sich geeignete Bedingungen finden, mit denen praktisch alles Protein ausgefällt ist. Die beiden Phasen sind im Gleichgewicht, das jedoch durch Zusatz einer der drei Bestandteile in bezug auf Zusammensetzung und Volumen sofort gestört wird. Die Ausfällung ist außerordentlich abhängig von der H-Ionenkonzentration in der Nähe des isoelektrischen Punktes. So steigt die Menge des Nd. von einem geringen Betrage zum Maximum, wenn die H-Ionenkonzentration von 10^{-6}-n. nach 10^{-5}-n. verschoben wird. (Biochem. Journ. **7**. 380—98. Juli. [11/6.] 1913. Lister Institute.) FRANCK.

Physiologische Chemie.

W. Ruhland, *Zur Kritik der Lipoid- und der Ultrafiltertheorie der Plasmahaut, nebst Beobachtungen über die Bedeutung der elektrischen Ladung der Kolloide für ihre Vitalaufnahme.* Der Inhalt der Arbeit stimmt im wesentlichen mit der früher (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **31**. 304; C. **1913**. II. 1688) referierten Arbeit überein. (Biochem. Ztschr. **54**. 59—77. 31/7. [22/6.] 1913.) KEMPE.

R. S. Morrell, *Bemerkung über die gesättigten Säuren des Leinöls.* Die vermittels ihrer Pb-Salze abgeschiedenen gesättigten SS. betrugen 6% des verwendeten Öles. Zur Trennung dieser SS. erwies sich das Verf. von KREIS und HAFNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36.** 2766; C. **1903.** II. 895) am vorteilhaftesten. Sie bestanden aus *Stearinsäure* 51,7%, darunter 12,7% in eutektischer Mischung mit *Palmitinsäure*, deren Menge zu 20% bestimmt wurde, *Ölsäure* 4% und aus 8% eines unbekannten eutektischen Gemisches. (Journ. Soc. Chem. Ind. **32.** 1091 bis 1092. 15/12. [30/10.*] 1913.) RÜHLE.

A. R. Merz, *Über die Zusammensetzung von Riesenalgen.* Systematische Unterss. zahlreicher Proben von Alaria fistulosa, Nereocystis-, Porphyra- und Fucusarten ergaben, daß der Aschengehalt der Blätter durchschnittlich höher ist als der der Stengel derselben Pflanze. Die Best. des Stickstoffgehalts ergab dieselben Verhältnisse. Betreffs des reichhaltigen Tabellenmaterials sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6.** 19—20. Jan. 1914. [22/10. 1913.] Washington, U. S. Dept. of Agriculture, Bureau of Soils.) GRIMME.

William Howel Evans, *Der Einfluß der Carbonate der seltenen Erden (Cer, Lanthan, Yttrium) auf Wachstum und Zellteilung bei Hyazinthen.* Die Lsgg. der Carbonate wurden durch Suspension von 2—3 g der betreffenden Carbonate in Liverpooler Leitungswasser, Einleiten eines kräftigen CO_2-Stromes während 1—2 Stdn. und darauffolgende Filtration vom Ungelösten hergestellt. Die Lsgg. enthielten: Cer 0,007%, Lanthan 0,01%, Yttrium 0,017%. Zu den Verss. wurde die gewöhnliche Hyazinthe in geschwärzten Hyzinthengläsern, die mit der zu prüfenden Lsg. gefüllt wurden, benutzt. Der Gehalt der Lsgg. nach 24-tägigem Einwirken auf die Knollen war: Cer 0,0068%, Lanthan 0,0076%, Yttrium 0,0066%. Die histologische Prüfung ergab einen deutlichen Einfluß der Salzlsgg. auf die Zellteilung in den Wurzeln, und zwar waren die Kationen in ihrer Wrkg. verschieden: Lanthan u. Cer waren dem Wachstum günstig, Yttrium dagegen nicht. Das Lanthanion hat einen speziellen Einfluß auf den Blütenstiel, da es seine Länge steigert. Bezüglich der cytologischen Einw. muß auf die Photographien des Originals verwiesen werden: Cer und Lanthan steigern die Zellteilung und die regelmäßige Anordnung der Zellen, während Yttrium im entgegengesetzten Sinne wirkt. (Biochem. Journ. **7.** 349—55. Juli. [3/5.] 1913. Univ. Liverpool.) FRANCK.

M. Piettre und **A. Vila**, *Untersuchung des gegen Zuckerlösung dialysierten Plasmas.* Pferdeplasma, welches nach dem früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **156.** 1182; C. **1913.** I. 1992) beschriebenen Dialysierverfahren von Fibrinogen, sowie von seinen Salzen befreit wurde, wurde einer weiteren Fraktionierung unterworfen. Durch Fällung des Dialyserückstandes mit 2—3 Volumen Aceton werden die Proteine ausgefällt und gleichzeitig Fette, Lipoide und Cholesterin entfernt. Der mit 50%ig. wss. Aceton gewaschene Proteinrückstand läßt sich durch Zentrifugation mit W. in eine in W. l. u. in W. unl. Fraktion trennen. Letztere besteht aus einem in Salzlsg. l., globulinartigen u. einem unl. Anteil; Alkali u. Kalkwasser löst beide Teile. Die in W. l. Fraktion der Proteine, durch Acetonfällung gereinigt, stellt ein weißes hygroskopisches Pulver dar, dessen wss. Lsg. keine Biuretreaktion zeigt, mit SS. und Alkali keine Fällung gibt und beim Kochen koaguliert. 1 l Pferdeplasma, das 55 g Trockensubstanz enthält, gibt nach diesem Verfahren 42% unl., und 36% l. Proteine. Wesentlich für das Ergebnis dieses Trennungsverfahrens ist die Entfernung der Salze und der Extraktivstoffe; speziell die Ggw. der Fette modifiziert die Löslichkeit der Proteine in erheblichem Maße. Das durch Zuckerdialyse gewonnene Fibrinogen, welches in NaCl-Lsg. l. ist, insolubilisiert sich,

wenn man durch Anwendung des obigen Verfahrens 3,5 bis 3,7% einer Fettsubstanz abtrennt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 1542—45. [29/12.*] 1913.)
GUGGENHEIM.

A. Kossel, *Weitere Mitteilungen über die Proteine der Fischspermien.* Die Unterss. des Vfs. wollen darüber Klarheit schaffen, ob die Proteine in den Spermienköpfen verschiedener Spezies oder Familien nachweisbar verschieden sind, ob Tieren von naher Verwandtschaft auch eine ähnliche chemische Beschaffenheit ihrer Geschlechtszellen zukommt. Sie erstreckten sich auf die basischen Anteile der Proteine, d. h. solche, die mit verd. Mineralsäuren aus der Gesamtmasse abgeschieden werden können und vom Vf. mit dem allgemeinen Namen *Protamine* bezeichnet werden. Nachstehend die mit den einzelnen Objekten erzielten Resultate: 1. *Protamin aus dem Sperma von Perca flavescens* (Yellow perch aus dem Potomac river). Das *Percin* genannte Protamin färbt sich nicht mit MILLONS Reagens, gibt einen roten Nd. mit Diazobenzolsulfosäure in Ggw. von Na_2CO_3. Tryptophanrk. negativ, bleischwärzender Schwefel nicht vorhanden. Bei der Spaltung mit verd. H_2SO_4 tritt B. von Huminstoffen nicht ein, ebenso keine NH_3-Entw. Als Spaltungsprodd. ließen sich nachweisen in % des Gesamtstickstoffs: Histidin 5,6, Arginin 78,1, Monoamidosäurestickstoff 9,8. — 2. *Stizostedion vitreum* (Pike perch). Das Protamin stimmt in seinen Eigenschaften genau mit denen des Percins überein u. ergab bei der Spaltung 6,7% Histidin, 76,3% Arginin und 10,7% Monoamidosäurestickstoff. Vf. gibt ihm deshalb auch den Namen *Percin*. — 3. *Thynnus thynnus* (Thunfisch). Beim Abkühlen der wss. Lsg. des Protaminsulfats scheidet sich eine schleimige Substanz ab. Das hiervon getrennte Protamin wird *Thynnin* genannt. Es gibt Biuretrk., rötet sich mit Diazobenzolsulfosäure und gibt mit Wittepepton in NH_3-haltiger Fl. einen Nd. Die Hydrolyse ergab 79,5% Argininstickstoff und 11,0% Monoamidosäurestickstoff, darin 0,6% Tyrosinstickstoff. Das isolierte *Argininnitrat* hatte $[\alpha]_D = +9,4$.

4. *Pelamys Sarda.* Das nur in geringen Mengen zur Verfügung stehende Protamin ist dem Thynnin sehr ähnlich, gibt nach mehrtägiger Einw. von Pepsin-HCl mit ammoniakalischer Wittepeptonlsg. einen Nd., gibt MILLONsche Rk., die Biuretrk. u. enthält kein Histidin. — 5. *Xiphias gladius* (Schwertfisch). Das Protamin ist ebenfalls dem Thynnin sehr ähnlich. Es enthält 81,5% Argininstickstoff und 14,0% Monoamidosäurestickstoff, in dem Tyrosin nachweisbar ist. — 6. *Oncorhynchus Tschawytscha* (Chinook oder Quinnat salmon). Liefert nach den Unterss. von A. E. TAYLOR (Journ. of Biol. Chem. **3**. 389) ein dem *Salmin* aus Rheinlachs sehr ähnliches Protamin mit 91,73% Arginin, 8,70% Serin, 5,35% Valin u. 10,83% Prolin. Vf. fand bei seinen Unterss. 86,2% Argininstickstoff, während das Salmin aus Rheinlachs 87,8% lieferte. Auf Stickstoff berechnet, betrug $[\alpha]_D$ des Protamins $= -273$. — 7. *Coregonus albus* (Whitefisch). Das Protamin lieferte bei der Hydrolyse 87,3% Argininstickstoff und 9,4% Monoamidosäurestickstoff. — 8. *Salvelinus* (*Cristovomer*) *Namaycush* (lake trout). Das Protamin ließ sich durch fraktionierte Fällung des Sulfats mit Na-Pikrat in mehrere Fraktionen teilen, deren erste vom Vf. *Salvelin* genannt wird. Der Basenstickstoff ergab in % des Gesamtstickstoffs 88,9% für Arginin u. 7,1% Monoamidosäurestoff. Die von **Gawrilow** ausgeführten Drehungsbestst. ergaben für das lufttrockne Salvelinsulfat mit 20,97% N $[\alpha]_D = -218,9$, $[\alpha]_D$ für Salvelinstickstoff $= -1045$. — 9. *Esox luteus* (Hecht). Das aus dem Sperma gewonnene *Esocin* hatte nach GAWRILOW als Sulfat $[\alpha]_D = -68,9$, auf Stickstoff berechnet $= -327$. Die Hydrolyse ergab 86,3% Argininstickstoff und 11,3% Monoamidostickstoff.

Bei einer vergleichenden Betrachtung der beschriebenen chemischen Verhältnisse fällt es auf, daß sich in den Protaminen gewisse Molekülgruppierungen herausheben, daß in der Regel auf je drei Bausteine zwei basische Äquivalente

entfallen, und zwar bestehen zwei Drittel aus Arginin. Diese Gesetzmäßigkeit in der Zus. kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$\underset{A}{—CO\cdot CH\cdot NH\cdot CO\cdot CH\cdot NH\cdot CO\cdot CH\cdot NH—}, \quad (A, A, B)$$

wobei die Gruppe A peptidartig gebundenem Arginin, Histidin oder Lysin, die Gruppe B peptidartig gebundenen Monoamidosäuren entspricht. — In einer Tabelle bringt Vf. zum Schluß eine Übersicht über das molekulare Verhältnis zwischen der Gesamtmenge der Basen und der Monoamidosäuren der verschiedenen bisher untersuchten Protamintypen in dem System der Fische. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88.** 163—85. 11/11. 1913. Heidelberg. Physiol. Inst. d. Univ.) GRIMME.

A. Kossel und **F. Edlbacher**, *Über einige Spaltungsprodukte des Thynnins und Percins.* (Vgl. das vorsteh. Ref.) Die Arbeit bezweckt die Identifizierung der bei der Hydrolyse entstehenden Monaminosäuren. 1. *Thynnin.* Aus der mit H_2SO_4 erhaltenen Hydrolysierungsfl. wurden nach angegebenem Verf. die basischen Anteile u. Tyrosin entfernt, die Mutterlauge des letzteren wurde fast zur Trockene verdampft u. mit absol. A. $^1/_2$ Stde. am Rückfluß gekocht. Der unl. Anteil wurde nach dem Verf. von E. FISCHER zur eventuellen Gewinnung einer Aminovaleriansäure verarbeitet. Es resultierte ein Öl, welches bald zu rosettenförmig gruppierten Blättchen erstarrte. Aus verd. A., Aceton + Eg. büschelförmige Nadeln, F. 160°, sll. in A., swl. in W. Sie stellt eine *Aminovaleriansäure* dar, der Zus. der Formel $C_{15}H_{17}O_4NS$ entspricht. Der nicht rein erhaltene *Äthylester* bildet seidenglänzende Nädelchen, F. 91°. — Die obengenannte alkoh. Lsg. wurde abgedampft und der Rückstand durch Behandeln mit absol. A. gereinigt. Der Rückstand letzterer Lsg. gibt starke Fichtenspanrk. Er wurde durch folgerichtige Behandlung in Natronlauge mit Phenylisocyanat und HCl in das Hydantoin übergeführt. Stark doppelbrechende, rhombische Blättchen, nach Reinigung mit Tierkohle schneeweiße Nädelchen, F. 143°. Ist identisch mit dem von E. FISCHER beschriebenen aktiven *Prolinphenylhydantoin.* Das *Prolin* ist somit als Spaltungsprodukt des Thynnins nachgewiesen. 2. *Percin.* Arbeitsgang wie beim Tynnin. Es wurden die gleiche *Aminovaleriansäure*, $C_{15}H_{17}O_4NS$, u. *Prolin* gefunden, identifiziert als *Prolinphenylhydantoin*, F. 141°. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88.** 186—89. 11/11. 1913. Heidelberg. Physiol. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Victor C. Myers und **Morris S. Fine**, *Der Einfluß der Verfütterung von Kreatin und Kreatinin auf den Kreatingehalt der Muskeln.* (Vgl. dieselben Vff., Journ. of Biol. Chem. **15.** 283 u. 305; C. **1913.** II. 1415 u. 1416, sowie RIESSER, Ztschr. f. physiol. Ch. **86.** 415; C. **1913.** II. 1550.) Die subcutane Darreichung von *Kreatin* an Kaninchen scheint eine schwache Steigerung des Kreatingehaltes der Muskeln hervorzurufen (über 5% in 5 Verss.), doch entspricht der Zuwachs nicht dem im Harn nicht wieder erscheinenden Kreatin. — Die Zufuhr von *Kreatinin* scheint einen gleichen Einfluß auf den Kreatingehalt der Muskeln zu haben. In 3 Verss. war der Kreatingehalt über 6% über der Norm, ein Betrag, der den Eliminationsausfall durch die Nieren deckt. Dieser scheinbare Kreatinzuwachs der Muskeln beruht nicht auf einer Retention des unveränderten Kreatinins. — 25 bis 80% des verfütterten Kreatins (je nach dessen Menge) erschien unverändert wieder im Harn, während 2—10% als Kreatinin ausgeschieden wurde. Vff. legen auf diese Umwandlung als zur Aufklärung des Verhaltens beider Substanzen im Stoffwechsel dienend Gewicht. Bei Verfütterung von Kreatinin erschienen 77—82% wieder im Harn, eine Umwandlung in Kreatin wurde nicht beobachtet. (Journ. of Biol. Chem. **16.** 169—86. Okt. [2/9.] 1913. New York. Post-Graduate Medical School and Hospital.) FRANCK.

Edward B. Meigs und **Howard L. Marsh**, *Vergleichende Zusammensetzung der menschlichen und der Kuhmilch.* (Nach Verss. von **Arthur V. Meigs** †, **William H. Welker** und **W. L. Croll.**) Die Zus. der menschlichen Milch differiert in drei wesentlichen Punkten von der der Kuhmilch. Sie enthält bedeutend mehr Milchzucker und mehr Substanzen bisher unbekannter Natur, die wenig oder kein N enthalten. Sie enthält dagegen beträchtlich weniger Eiweißstoffe. Die Zus. der Milch variiert mehr oder weniger regelmäßig mit fortschreitender Lactation, so daß Durchschnittszahlen nicht charakteristisch sind. Die in nachfolgender Tabelle angegebenen Werte sind die Grenzen, innerhalb derer die normale Zus. der beiden Milcharten vom 2. Monat der Lactation an variiert (die Zahlen bedeuten Prozentgehalt der Milch):

	Fett	Milchzucker	Eiweißstoffe
Frauenmilch	2—4	6—7,5	0,7—1,5
Kuhmilch	2—4	3,5—5	2,5—4

Beide Milcharten enthalten für die Ernährung wichtige Stoffe, deren chemischer Charakter unbekannt ist, die aber, wohl krystallisiert, in A. und Ä. l., wenig oder kein N, dagegen Phosphor enthalten. Sie geben die MILLONsche und Biuretrk. Die menschliche Milch enthält sie in der ersten Zeit in beträchtlicher Menge (bis 1%), doch nimmt der Gehalt mit fortschreitender Lactation ab (Mittelperiode 0,5%), während Kuhmilch in der Mittelperiode nur 0,3% enthält. (Journ. of Biol. Chem. 16. 147—68. Okt. [30/8.] 1913. Univ. of Pennsylvania.) FRANCK.

Francis Hugo Thiele, *Die lipolytische Wirkung des Blutes.* Vf. fand im Blut und Chylus ein *Ferment*, das Lecithin zu hydrolysieren vermag, Neutralfett aber unangegriffen läßt. Läßt man Blut u. Chylusfett aufeinander im Brutschrank einwirken, so bildet das Neutralfett mit den Proteinen eine Absorptionsverb., die mit Ä. nicht extrahiert werden kann. Durch peptische Verdauung oder Behandlung mit A. wird sie dagegen zerstört. Sie bildet sich auch nicht beim Eintrocknen, wird vielmehr durch Erhitzen zerstört; die Bildungsfähigkeit dieser Absorptionsverb. scheint an die Formelemente des Blutes geknüpft zu sein, denn die Blutkörperchen oder bei ihrer Zentrifugierung mitgerissene Substanzen haben denselben Effekt, Blutserum dagegen nicht. Hämoglobin scheint die Verb. nicht hervorzurufen, denn die Ausschaltung des Hämoglobins als O-Überträger durch Kohlenmonoxyd ist ohne Einfluß auf die B. der Verb. Fermentgifte wirken stark hemmend. Die Albuminfettverb. diffundiert nicht und ist unl. in W. (Biochem. Journ. 7. 275—86. Mai. [3/4.] 1913. Univ. Coll. Hospital Medical School.) FRANCK.

Francis Hugo Thiele, *Über die lipolytische Wirkung der Gewebe.* Vf. konnte in den Geweben ein echtes *lipolytisches Ferment* nachweisen, das mit alleiniger Ausnahme der pankreatischen Lipase nur Phosphatide u. Jecorine, dagegen nicht die gewöhnlichen Fette zu spalten vermag. Es ist sowohl in alkal. wie in saurer Lsg. wirksam. Für die Ggw. einer Kinase in der Milz konnte kein Beweis erbracht werden. (Biochem. Journ. 7. 287—96. Mai. [7/4.] 1913. Univ. Coll. Hospital Medical School.) FRANCK.

Gustav Embden, **Ernst Schmitz** und **Maria Wittenberg**, *Über synthetische Zuckerbildung in der künstlich durchströmten Leber.* Die Vff. fassen die Ergebnisse ihrer Verss. wie folgt zusammen: Bei der Durchströmung der durch Phlorrhizinvergiftung völlig oder annähernd von Glykogen befreiten Hundeleber mit einer Verdünnung von Hundeblutkörperchen mit RINGERscher Lsg. findet nach Ablauf der ersten halben Stunde nur eine gerinfügige und meist ziemlich regelmäßig ver-

laufende B. von Zucker statt. Fügt man dann der Fl. eine größere Menge *Dioxyaceton* hinzu, so tritt eine gewaltige Steigerung der Zuckerbildung ein. Der auftretende Zucker ist offenbar *d-Glucose*. Bei Zusatz von *d,l-Glycerinaldehyd* zur Fl. wird ebenfalls die Zuckerbildung stark gesteigert. Der gebildete Zucker ist, zum Teil wenigstens, *d-Sorbose*. Die B. von d-Sorbose aus d,l-Glycerinaldehyd ist ein Beweis dafür, daß der Aldehyd direkt, ohne vorhergehenden Abbau zu einer kürzeren Kohlenstoffkette und unter Wahrung seiner sterischen Anordnung in Zucker umgewandelt werden kann. Weitaus schwächer als die beiden genannten Triosen wird aus *Glycerin Traubenzucker* gebildet. Betreffs Einzelheiten, besonders in bezug auf die Anordnung der Verss. und der Isolierung der Zucker, muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 210—45. 11/11. [7/10.] 1913. Frankfurt a/M. Städt. Chem.-physiol. Inst.) GRIMME.

Gustav Embden und **Adam Loeb**, *Über die Acetessigsäurebildung aus Essigsäure.* Vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung der Verss. von LOEB (Biochem. Ztschr. **47**. 118; C. **1913**. I. 454) und soll zur Aufklärung der Frage dienen, ob die Essigsäure, die allem Anschein nach auf nichtoxydativem Wege Acetessigsäure bildet, durch Zusatz leichtverbrennlicher Substanzen zum Durchblutungsblute und durch abnorm reichlichen Glykogengehalt der Leber an der B. von Acetessigsäure verhindert werden kann. Von genannten Zusätzen wurden *n-Valeriansäure*, *Propionsäure*, *Ameisensäure* u. *d-l-Milchsäure* in den Bereich der Verss. gezogen. Es ergab sich, daß n-Valeriansäure u. Propionsäure die B. von Acetessigsäure völlig hemmen, wogegen Ameisensäure ohne Einfluß war. d,l-Milchsäure wirkt weniger stark hemmend. In der stark *glykogenhaltigen Leber* wird die B. von Acetessigsäure völlig gehemmt. Verss. mit *Glykolsäure* zeigten eine Steigerung der Acetessigsäurebildung, wenn auch schwächer als Essigsäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 246—58. 11/11. [7/10.] 1913. Frankfurt a/M. Städt. Chem.-phys. Inst.) GRIMME.

R. Magnus, **G. B. Sorgdrager** und **W. Storm van Leeuwen**, *Über die Undurchgängigkeit der Lunge für Ammoniak. 2. Mitteilung.* (1. Mitteilung Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **48**. 100.) Auf Grund ihrer Versuche kommen die Vff. zu folgenden Ergebnissen. Der NH_3-Gehalt des Kaninchenblutes steigt bei 6 Minuten langer Einatmung von NH_3-reichen Luftgemischen, wenn man mit allen Kautelen (tiefe Trachealkanüle, Vermeidung jeder vorhergehenden oder gleichzeitigen Blutentnahme) arbeitet, um etwa 0,0020%. Da die Trachealschleimhaut allein schon aus solcher NH_3-haltige Luft so viel NH_3 resorbieren kann, daß der Gehalt im Blute um etwa 0,0023% steigt, so ist diese Zunahme ganz oder überwiegend auf Resorption von NH_3 durch die Bronchialschleimhaut zu beziehen. Verblutet man jedoch die Tiere, während sie NH_3 einatmen, so steigt das NH_3 im Blute um etwa 0,0200%. In diesem Falle wird das Alveolarepithel für NH_3 durchgängig. Krämpfe treten beim Kaninchen auf, wenn der NH_3-Gehalt des Blutes 0,0080% übersteigt. — In Verss. an der überlebend durchbluteten Katzenlunge ließ sich zeigen, daß bei Anwesenheit von freiem NH_3 im Blute dieses wohl nach der Pleuraseite abdunstet, nicht aber durch die Alveolarwand hindurchtreten kann. Bei diesen Verss. ließ sich das Auftreten von Bronchospasmus, Lungenödem und anderen störenden Komplikationen ausschließen. — Unter pathologischen Bedingungen (Zirkulationsstörungen, Lungenerkrankungen, Tod), sowie bei zu großem Gehalte des Blutes an NH_3 wird die Alveolarwand für NH_3 durchlässig. — Aus der Gesamtheit der Verss. folgt, daß entgegen den Einwendungen HÖBERS (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **149**. 87; C. **1913**. I. 314) das normale Lungenepithel für NH_3 undurchgängig ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **155**. 275—309. 9/1. Utrecht. Pharmakol. Inst. d. Reichsuniv.) RONA.

Ida Smedley und **Eva Lubrzynska**, *Die biochemische Synthese der Fettsäuren.* Das Wesentliche dieser Arbeit ist schon nach Zentralblatt f. Physiol. **26.** 915; C. **1913.** I. 946 referiert. Nachzutragen ist folgendes: *Brenztraubensäure und Crotonaldehyd* ergeben in schwach alkal. Lsg. ein Kondensationsprod., dessen Oxydation mit Silberoxyd oder H_2O_2 *Sorbinsäure* ergab entsprechend den Gleichungen:

$$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CHO + CH_3 \cdot CO \cdot COOH = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot COOH,$$
$$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot COOH + H_2O_2 =$$
$$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH + H_2O + CO_2.$$

Die analoge *Kondensation von Butylaldehyd und Brenztraubensäure* u. darauffolgende Oxydation ergab eine Substanz, deren $Kp._{20}$ 130—140° war, und deren Analyse auf $C_6H_{10}O_2$ stimmte. Sie erwies sich als ein nicht mehr trennbares Gemisch von *Octylensäure* (durch Selbstkondensation des Butylaldehyds) u. *Hexylensäure.* (Biochem. Journ. **7.** 364—74. Juli. [10/6.] 1913. LISTER Inst.) FRANCK.

Eva Lubrzynska und **Ida Smedley**, *Die Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Brenztraubensäure.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Im Zusammenhang mit der Theorie der Vff. über die Fettsäurebildung im Organismus (C. **1913.** I. 946) kondensierten sie Piperonal, Anisaldehyd, Zimtaldehyd u. Benzaldehyd in schwach alkal. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. mit Brenztraubensäure zu β-ungesättigten α-Ketonsäuren, deren Oxydation in neutraler Lsg. mit der berechneten Menge H_2O_2 unter CO_2-Abspaltung zu den entsprechenden β-ungesättigten Phenylolefincarbonsäuren führte.

Experimentelles. *Dioxymethylenbenzalbrenztraubensäure*, $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3CH:CH \cdot CO \cdot COOH$, aus Brenztraubensäure und Piperonal bei 8-tägigem Stehen bei Zimmertemp. in alkal. Lsg. Prachtvoll gelbe Nadeln aus verd. A., F. 163°. — *Methoxybenzalbrenztraubensäure*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot COOH$, aus Anisaldehyd und Brenztraubensäure nach 4 Tagen, gelbe Nadeln vom F. 130°. — *Cinnamalbrenztraubensäure*, $C_6H_3CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot COOH$, aus Zimtaldehyd und Brenztraubensäure nach 4 Tagen, rote Krystalle vom F. 73°, die langsam in eine gelbe Modifikation vom F. 103—104° übergehen. — *Oxydationsprod. der Dioxymethylenbenzalbrenztraubensäure*, $C_{10}H_8O_4$, in neutraler alkoh. Lsg. mit H_2O_2, schwach gelbgefärbte Säure vom F. 242°. — *Säure* $C_{10}H_{10}O_3$, durch Oxydation von Methoxybenzalbrenztraubensäure, F. 172°. — *Cinnamalessigsäure*, aus der Cinnamalbrenztraubensäure, F. 165° aus A. oder Bzl. — Die Kondensation von Benzaldehyd + Brenztraubensäure u. darauffolgende Oxydation ergab *Zimtsäure.* (Biochem. Journ. **7.** 375—79. Juli [18/6.] 1913. LISTER Inst.) FRANCK.

Robert Benda, *Über den Einfluß des Traubenzuckers, der Natrium-, Kalium-, Calcium- und Magnesiumionen auf die Reizbarkeit, Leistungsfähigkeit und Ermüdbarkeit des motorischen Nerven und des Skelettmuskels.* Indem bezüglich der Einzelergebnisse der Arbeit auf das Original verwiesen werden muß, sei als das allgemein Wichtige hervorgehoben, die Differenz zwischen der Nerven- und der Muskelermüdbarkeit bei reichlichem Ca- oder Mg-Gehalt der Durchströmungsflüssigkeit und die weitgehende Unabhängigkeit der Reizbarkeit u. der Leistungsfähigkeit voneinander, besonders beim Na-Mangel. (Ztschr. f. Biologie **63.** 11—77. 18/12. [6/10.] 1913. Prag. Deutsch. physiol. Inst.) RONA.

Carl Heitzenroeder, *Über das Verhalten des Hundes gegen einige Riechstoffe.* Mittels einer geeigneten Methodik (vgl. Original) ließ sich feststellen, daß in vielen Fällen dieselben Riechstoffe, die das menschliche Geruchsorgan erregen, auch beim Hund

eine Rk. auslösen. Nur bei einer Reihe duftender Stoffe (Veilchen, Rosen, Levkojen) blieb die Rk. ganz aus oder war nur äußerst schwach. Andererseits traten bei Stoffen, deren Ggw. wir durch den Geruchsinn nicht wahrnehmen (z. B. 3 Tropfen weiblicher Hundeurin) sehr starke Rkk. des Tieres auf. (Ztschr. f. Biologie 62. 491—507. 6/12. [8/8.] 1913. Gießen. Physiolog. Inst.) RONA.

E. Rost, Fr. Franz u. A. Weitzel, *Zur Kenntnis der Wirkungen der Benzoesäure und ihres Natriumsalzes auf den tierischen Organismus.* Benzoesäure (Natriumbenzoat) ruft nach einmaliger Einverleibung bei des Brechaktes fähigen Tieren (Hunden), wenn die Dosis eine gewisse Grenze überschreitet, Erbrechen hervor; wird dagegen Benzoesäure an mehreren aufeinander folgenden Tagen täglich zugeführt, so entfaltet sich ein typisches Vergiftungsbild, welches Vff. näher beschreiben; in vielfacher Hinsicht erinnert dasselbe an die Epilepsie des Menschen. Bei weiter fortgesetzter Zufuhr führt die Benzoesäurevergiftung zum Tode durch zentrale Lähmung. Das Bild einer Krankheit ist experimentell durch keinen anderen chemisch definierten Stoff in gleich typischer Weise zu erzeugen.

Die bei wiederholter Zufuhr toxische Menge der Benzoesäure liegt verhältnismäßig hoch, sie betrug für Hunde im Gewicht von 4—8 kg Körpergewicht 7 g Natriumbenzoat. In keinem Falle erwies sich eine kleinere Menge als 7 g Natriumbenzoat als wirksam; die wirksame Menge von ca. 1 g Natriumbenzoat auf 1 kg Tiergewicht ist für den Hund zugleich die niedrigste toxische Menge. Unterhalb dieser toxischen Menge liegende Mengen, auch selbst solche, die ihr sehr nahe liegen, konnten beliebig lange verfüttert werden, ohne daß sich die Benzoesäurevergiftung einstellte. Bisweilen wirkten erst Dosen von 8—11 g Natriumbenzoat auf Hunde von dem angegebenen Körpergewicht vergiftend. Die toxische Menge schwankt also trotz Gleichgestaltung der Versuchsbedingung oberhalb der Giftigkeitsgrenze individuell. — Ein Unterschied in der Wrkg. zwischen der S. u. dem Natriumsalz besteht nicht. Bei Kaninchen zeigte sich kein Unterschied zwischen der akuttoxischen und der bei wiederholter Zufuhr der toxischen Dosis. Ein feststehender Wirkungswert für Kaninchen ließ sich bei der gewählten Fütterung nicht auffinden, die wirksame Menge schwankte beträchtlich und lag zwischen 1,5 und 2,4 g Benzoesäure auf 1 kg Tier.

Ein in weiteren Grenzen wirksames Entgiftungsmittel der Benzoesäure für Hunde ist das *Glykokoll.* Die Darreichung desselben oder von Glykokollbildnern (Leim) an Epileptikern zu therapeutischen Zwecken dürfte des Vers. wert sein. Beim Hund, der normalerweise kleine Mengen Benzoesäure und Hippursäure mit dem Harn ausscheidet, wobei diese letztere bei weitem überwiegt, erschien eingeführte Benzoesäure bis zu etwa 90% innerhalb dreier Tage im Harn wieder; im Kot verließen höchstens Mengen bis zu 1% der eingeführten Menge Benzoesäure den Körper. — In den ersten Stunden nach der Benzoesäureeinführung wurden im Harn vom Hunde nur 13—34% an Glykokoll gepaart ausgeschieden; in den späteren Stunden änderte sich das Verhältnis der mit Glykokoll gepaarten und der sog. freien Benzoesäure immer mehr zugunsten der ersteren, bis schließlich beide etwa zu gleichen Teilen sich im Harn fanden. Bei Zufuhr größerer Mengen Benzoesäure findet sich diese auch in anderer organischer Bindung als in Form von Hippursäure, insbesondere erkennbar an der Reduktionsfähigkeit und den veränderten optischen Eigenschaften des Harns (Glykuronsäurebenzoesäureverbindung).

In den Verss., bei denen Hunden Glykokoll neben Natriumbenzoat verabreicht wurde, hat sich trotz klinisch festgestellter Entgiftung durch das Glykokoll weder eine Mehrausscheidung von Benzoesäure, noch eine gesteigerte Hippursäuresynthese feststellen lassen, gleichwohl fiel die Benzoesäuremenge, bei welcher das Maximum

der Hippursäurebildung beobachtet wurde, mit der eben noch vertragenen oder der niedrigsten toxischen Menge Benzoesäure zusammen. Es ist möglich, daß das zugeführte Glykokoll die Entstehung einer für den Eintritt der Benzoevergiftung erforderlichen Giftkonzentration dadurch verhindert, daß schneller ein größerer Anteil der eingeführten Benzoesäure zu Hippursäure umgewandelt wird, als wenn der Organismus Glykokoll verfügbar machen muß. (Arbb. Kais. Gesundb.-Amt **45**. 425—90. Dez. 1913. Berlin.) PROSKAUER.

I. G. **Garfounkel** und J. **Gautrelet**, *Beitrag zum Studium der Herz- und Blutdruckwirkung von Farbstoffen.* Am Chloralose-narkotisierten Hund erzeugt intravenöse Injektion einer kleinen Dosis *Methylenblau* (1 ccm einer 1% Lsg. pro 11 kg) keine deutlichen Symptome, größere Dosen (0,5 ccm pro kg) geben nach kurz dauernder Blutdrucksteigerung eine merkliche Senkung. Am isolierten Froschherzen ist eine 0,01%ige Methylenblaulsg. ungiftig, 0,05% erwies sich toxisch u. gab starke Amplitudenverminderung. Bei *Thionin* zeigte sich für das Froschherz bereits eine 0,01%ige Lsg. giftig, eine 0,02%ige Lsg. bewirkt nach wenigen Minuten Stillstand des Herzens. Am Hunde hatten relativ große Thionindosen keine ausgesprochene Wrkg. *Hämatoxylin* zeigte nach Injektion von 1 cg pro kg keine Herz- und Blutdruckwrkg. Vf. empfehlen diesen Farbstoff wegen seiner Unschädlichkeit als Ersatz für das giftigere Methylenblau in der klinischen Funktionsdiagnostik. (C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 1464—67. [22/12.* 1913.].) GUGGENHEIM.

E. **Impens**, *Über den Einfluß einiger Derivate der Phenylcinchoninsäure auf die Ausscheidung der Harnsäure.* Zur Aufklärung der harnsäureausschwemmenden Wrkg. des *Atophans* untersuchte Vf. an purinarm ernährten Personen eine größere Anzahl von Chinolinderivaten: 2-Phenylchinolin (I.), 6,8-Dioxychinolin (II.), 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure (III.), 2-phenylchinolin-4-carbonsaures Na, Theobrominnatrium (IV.), 2-Phenyl-6-aminochinolin-4-carbonsaures Na (V.), 2-Phenyl-6-benzoylaminochinolin-4-carbonsäure (VI.), 2-Phenyl-7-methylchinolin-4-carbonsäure (VII.), 2-Phenyl-8-carbonsäureäthylesterchinolin-4-carbonsäure (VIII.), 2-o-Oxyphenyl-7-methylchinolin-4-carbonsäure (IX.), 2-Phenyl-8-methoxychinolin-4-carbonsäure (X.), 2-p-Methoxyphenyl-3-phenylchinolin-4-carbonsäure (XI.), 2-p-Tolylchinolin-4-carbonsäure (XII.), 2-Phenyl-3-äthylchinolin-4-carbonsäure (XIII.), 2-p-Methoxyphenylchinolin-4-carbonsäure (XIV.), Anhydrid der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure (XV.), 2,3-Diphenylchinolin-4-carbonsäure (XVI.), 2-Phenylchinolin-4-carbonsäureamid (XVII.), 2-Phenylchinolin-4-carbonylharnstoff (XVIII.), 2-Phenylchinolin-4-carbonsäureäthanolamid (XIX.), 2,3-Diphenylchinolin-4-carbonsäureamid (XX.), 2-Phenylchinolin-4-carbonsäureäthylester (XXI.), 2-Phenylchinolin-4-carbonsäureacetolester (XXII.), 2-Phenylchinolin-4-carbonsäurephenylester (XXIII.), 2-Phenylchinolin-4-carbonsäurecyclohexanolester (XXIV.), 2-Phenylchinolin-4-carbonsäureester der Salicylsäure (XXV.) und 2-Phenylchinolin-4-carbonsäureester des Äthylenglykolmonosalicylats (XXVI.). Die Präparate wurden in Dosen von 0,5 g viermal täglich eingenommen.

Aus den nach LUDWIG-SALKOWSKI und KRÜGER-SCHMID ausgeführten Harnsäurebestst., sowie aus der Arbeit von NICOLAIER und DOHRN (Dtsch. Arch. f. klin. Med. **93**) lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Die *Einführung des Phenylrestes in die Stelle 2 der Chinolincarbonsäuren* ist für die Wrkg. auf die Harnsäureausscheidung unerläßlich. Die Verbb., welche an Stelle des Phenyls Alkylradikale haben, sind unwirksam. Neben dem 2-Phenylrest ist eine 2. Substitution des Chinolinmoleküls am besten durch eine Carboxylgruppe in 4-Stellung (III.) notwendig, I. z. B. ist unwirksam. Die Verdoppelung des Phenylrestes und der Carboxylgruppe (XVI.) hebt die Wrkg. nicht auf, die Dicarbonsäuren sind etwas weniger

wirksam. Die Einführung einer OH-Gruppe in o-Stellung in den Phenylrest hebt die Wirksamkeit nicht auf, wohl aber diejenige einer CH_3- oder OCH_3-Gruppe in p-Stellung (XII. und XIV.) und diejenige 2- event. Hydroxyle. Die Einführung eines OH in die 3-Stellung der Phenylcinchoninsäure verhindert die Wrkg. nicht, dagegen wird die Wrkg. durch die Einführung einer OH- oder OCH_3-Gruppe in Stelle 6 aufgehoben, in Stellung 8 (X.) sehr abgeschwächt. Eine NH_2-Gruppe in Stellung 6 (V.) vermindert die Wrkg., eine Benzoylaminogruppe vernichtet sie (VI.). Die Substitution niederer Alkylradikale in der Phenylcinchoninsäure beeinflußt die Wirksamkeit je nach der Stellung des Alkyls verschieden; sie bleibt intakt in Stellung 6, wird in 3 abgeschwächt (XIII.) und fehlt in 7 (VII. und IX.). Die Veresterung der Phenylcinchoninsäure mit A. (XXI.), Acetol (XXII.) beeinträchtigt die Wrkg. nicht, wohl aber mit schweren Alkoholen wie Cyclohexanol (XXIV.), halbveresterten Glykolen (XXVI.) und mit Phenolen (XXIII. und XXV.). Die Überführung der COOH-Gruppe der Phenylcinchoninsäure in das Amid hebt die Wirksamkeit ebenfalls nicht auf (XIX.), wohl aber bei der 2,3-Diphenylchinolin-4-carbonsäure (XX.). Der Effekt wird ebenfalls annulliert, wenn man am NH_2-N des 2-Phenylchinolin-4-carbonsäureamids eine Oxäthylgruppe einführt (XIX.).

Die Ester wirken etwas langsamer als die SS., wahrscheinlich wegen der Schwerlöslichkeit; das Maximum der Harnsäureausschwemmung liegt zwischen der 3. u. 6. Stunde, bei der Phenylcinchoninsäure in den ersten 5 Stunden. Vf. glaubt, daß es sich bei der Wrkg. der Präparate um eine Mobilisierung und beschleunigte Elimination der Urate durch die Niere handelt. Die eventuell vorhandene primäre oder sekundäre Anregung der enzymatischen Oxydation der Purinkörper steht hinter dieser Mehrausscheidung zurück. (10 SS. Sep. v. Vf. Elberfeld.) GUGGENHEIM.

C. C. Haskell, *Jahreszeitliche Schwankungen in der Resistenz von Meerschweinchen gegen Vergiftungen mit Ouabain und flüssigen Digitaliszubereitungen.* Im Anschluß an frühere Arbeiten (Amer. Journ. Pharm. **84**. 241; C. **1912**. II. 536) ausgeführte Versuche ergaben, daß die letale Dosis von Ouabain und Digitalistinkturen mit 50%ig. Alkohol bei Meerschweinchen je nach der Jahreszeit ganz erheblichen Schwankungen unterworfen ist. Wurden die Tinkturen mit 70—80%igen Alkohol hergestellt, so waren die Schwankungen zu vernachlässigen. (Amer. Journ. Pharm. **86**. 7—11. Januar 1914. [28/8. 1913.] Indianopolis. Lab. für exp. Medizin von ELI LILLY & Co.) GRIMME.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Egerton Charles Grey, *Die Bildung von Acetaldehyd während der anaeroben Gärung der Glucose durch Bacillus coli communis (Escherich).* Bei der Einw. von B. coli communis auf Glucose ließ sich *Acetaldehyd* nachweisen. Ein auf Natriumchloracetat gezüchteter Stamm hatte die Fähigkeit, Acetaldehyd in nachweisbarer Menge zu bilden, verloren. Ein Vergleich der Gärungsprodd. dieses letzteren Stammes mit denen eines normalen Stammes zeigte, daß die B. von Acetaldehyd mit der B. von A., CO_2 und H mehr im Zusammenhang steht als mit den anderen Prodd. Es ist daher wahrscheinlich, daß der Acetaldehyd ein primäres Gärungsprod. ist, und daß der Alkoholbildungsprozeß durch B. coli communis analog ist der alkoh. Gärung durch die Hefezymase und den in den Blättern der höheren Pflanzen vor sich gehenden Prozessen (vgl. KOSTYTSCHEW, Ztschr. f. physiol. Ch. **83**. 105; C. **1913**. I. 1120). (Biochem. Journ. **7**. 359—62. Juli [8/6.] 1913. LISTER Inst.) FRANCK.

Ray E. Neidig, *Mehrwertige Alkohole als Kohlenstoffquelle für niedere Pilze.* Vf. untersuchte die Fähigkeit, in der Natur vorkommender *mehrwertiger Alkohole* von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+2}O_n$ als Kohlenstoffquelle für einige *Aspergillus- und Penicilliumvarietäten* zu dienen. Die untersuchten Alkohole waren: *Äthylenglykol, Glycerin, Erythrit, Adonit, Mannit, Dulcit* und *Sorbit.* Diese Substanzen wurden in CZAPEKs Nährmedium an Stelle des Zuckers gegeben. Die Resultate waren durchweg positiv, wenn auch in verschiedenem Grade. Mit steigender Kohlenstoffzahl stieg die Ausnutzbarkeit nicht, denn Glycerin erwies sich als weitaus am günstigsten. (Journ. of Biol. Chem. **16.** 143—45. Oktober [30/8.] 1913. Iowa Agricultural Experiment. Station.) FRANCK.

Allen Neville, *Das Hefefett.* Die Arbeit ist eine Nachprüfung der von HINSBERG u. ROOS (Ztschr. f. physiol. Ch. **38.** 1; C. **1903.** I. 1428) erhaltenen Resultate. Neu ist die Isolierung der *Arachinsäure*, F. 77°, sowie die einer *nichtgesättigten Säure*, $C_{18}H_{32}O_2$, die bei der Oxydation mit $KMnO_4$ eine *Tetrahydroxysäure*, $C_{17}H_{31}(OH)_4 \cdot COOH$, vom F. 156° ergab, seidige Krystalle, l. in h. A. u. Eg., unl. in allen anderen Lösungsmitteln. Nicht isoliert werden konnte die von HINSBERG und ROOS beschriebene Säure $C_{19}H_{32}O_2$ u. das bei 159° schm. Cholesterin, während die *Säure* $C_{18}H_{34}O_2$ und das *Cholesterin* vom F. 145—147° gefunden wurde. Von der gleichfalls schon in dem Hefefett nachgewiesenen *Tetradecancarbonsäure*, $C_{15}H_{30}O_2$, F. 39°, wurde dargestellt: *Methylester*, Krystalle vom F. 26°, *Anilid*, Platten aus A. vom F. 86—87°, *Amid*, aus dem rohen Chlorid u. NH_3 dargestellt, schmale Blättchen aus 50%ig. A., F. 94—95°. (Biochem. Journ. **7.** 341—48. Juli [24/4.] 1913. Univ. Cambridge.) FRANCK.

P. Rona und **L. Michaelis**, *Die Wirkungsbedingungen der Maltase aus Bierhefe. II. Die Wirkung der Maltase auf α-Methylglucosid und die Affinitätsgröße des Ferments.* Das α-methylglucosidspaltende Ferment der Hefe hat sein Wirkungsoptimum zwischen p_H 5,8 und 6,6; der Höhepunkt liegt wohl bei 6,2. — Die Bedingungen der Spaltung sind bezüglich der H-Ionenkonzentration sehr ähnlich, wenn auch nicht mit Sicherheit völlig gleich denen der Maltosespaltung. — Die Affinitätskonstante der Maltase zum α-Methylglucosid ist 11,1, also merklich niedriger als die betreffende Konstante der Invertase-Saccharose-Bindung. (Biochem. Ztschr. **58.** 148—57. 11/12. [3/11.] 1913. Berlin. Biochem. Lab. des Krankenhauses am Urban.) RONA.

Heinrich Zellner und **Hans Wolff**, *Über Trockenhefe.* Untersucht wurden 5 verschiedene, aus Apotheken stammende Präparate von *getrockneter Bierhefe* (Faex medicinale pulv.), ferner *Levurinose, Furunkulin* und *Biozyme.* Während die gepulverten, getrockneten Bierhefen und die Biozyme lediglich die Bestandteile der Hefe enthielten, erwiesen sich Levurinose und Furunkulin als stark stärkehaltig (48, bezw. 55%). Die Zus. der Präparate war folgende:

	Faex medicin.	Furunkulin	Levurinose	Biozyme
W.	9	6,6	6,8	7,2 %
N-Substanz	60	24	27	42 „
Mineralstoffe	8,2	3,5	3,2	8,1 „
Phosphorsäure	4,1	2,0	1,8	4,1 „

Als gärfähig erwies sich nur die Biozyme; sie besaß annähernd die Gärkraft der frischen Hefe. Die Zus. und Gärkraft der Biozyme veränderte sich im Laufe von 6 Wochen bei einer Aufbewahrung in halbgefüllter, locker verschlossener

Flasche nicht. (Pharmaz. Ztg. **58**. 1046—47. 31/12. 1913. Berlin. Friedrichstädt. öffentl. chem. Lab.) DÜSTERBEHN.

A. Trillat, *Einfluß der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten auf das Mitgerissenwerden der Mikroben durch einen Luftstrom (Fall des B. prodigiosus).* Aus den Ergebnissen der mit dem Bacillus prodigiosus angestellten Verss. läßt sich verallgemeinernd folgern, daß das Mitgerissenwerden gewisser, in wss. Suspension befindlicher Mikroben in die Luft vor allem eine mechanische Beihilfe erfordert, welche eine Zerstäubung an einem Punkte der Oberfläche dieser Fl. hervorruft. Die B. feuchter Bläschen, welche dem Transport der Mikroben nach entfernt gelegenen Plätzen günstig sind, hängt u. a. von der Oberflächenspannung der Fl. ab. Die in einem feuchten Raume in Bewegung versetzten Mikroben sind außerordentlich befähigt. die günstigen oder ungünstigen Einww. der Umgebung zu empfinden, deren Rolle Vf. früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 1184. 1625; **156**. 1936; C. **1913**. I. 554. 732; II. 891) angedeutet hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 1547—49. [29/12.* 1913.].) DÜSTERBEHN.

Sakae Tamura, *Zur Chemie der Bakterien.* II. Mitteilung. (I. Mitteilung siehe Ztschr. f. physiol. Ch. **87**. 85; C. **1913**. II. 1504.) I. *Vergleich der Zusammensetzung von Mykobacterium lacticola nach Wachstum auf eiweißhaltigem und eiweißfreiem Nährboden.* Als Nährlsg. diente einmal FRÄNKELsche Lsg., die als Stickstoffquelle Asparagin und NH_4-Lactat enthält, das andere Mal Lsg. nach PROSKAUER und BECK, die als N-Quelle nur Ammoniumcarbonat enthält. Jedoch war bei letzterer das Wachstum sehr schlecht, wie sich später herausstellte wegen Mangels an Erdalkalien. Es wurde deshalb im Hauptvers. die FRÄNKELsche Lsg. benutzt. Mach 10-tägigem Wachstum im Brutschrank bei 36,5—37° wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Die Bakterienmasse war hellbraun. N-Gehalt 9,630%, gegenüber 9,636% aus Bouillonkultur. Nach der früher mitgeteilten Methode (l. c.) konnte aus dem Ätherextrakte durch Aceton *Mykolester*, F. 66°, gefällt werden, daneben geringe Mengen eines *Phosphatids.* Letzteres war in Bouillonkultur nicht nachweisbar. Der Alkoholextrakt „II" enthielt *Diaminophosphatide*, deren P- u. N-Gehalt das Verhältnis 1 : 1,95 zeigte. Die mit Ä. + A. erschöpfte Bakterienmasse enthielt an Nucleinbasen *Adenin* und *Hypoxanthin*, im reinweißen „Eiweißrückstand" (nach dem Entfetten 41,5% gegen 41,0% aus Bouillonkultur) waren nach der Hydrolyse an Basen nachweisbar *Arginin*, *Histidin* und *Lysin*, an Monoaminosäuren wurden isoliert *Phenylalanin*, F. 281°, *Prolin*, identifiziert als Prolinphenylhydantoin und *Valin.* — Nachstehende Tabelle gibt einen Vergleich der in eiweißhaltiger u. eiweißfreier Kultur erhaltenen N-Verbb. Gesamtstickstoff in 100 g Eiweiß 8,090, resp. 8,015%:

Basen-stickstoff in	Bouillon-kultur %	Eiweißfreie Kultur %*	Monoamino-säure-stickstoff in	Bouillon-kultur %	Eiweißfreie Kultur %	N in unbekannter Form in	Bouillon-kultur %	Eiweißfreie Kultur %
Arginin	0,946	0,875	l-Phenylalanin	0,475	0,413	Humin	1,175	1,427
Histidin	0,090	0,090	l-Prolin	0,620	0,462	Ag-Nd.	0,260	0,2983
Lysin	0,099	0,092	Valin	0,073	0,126	Filtrat d. Lysinpikrats	0,029	0,091
Ammoniak	0,074	0,043	Sonstige Aminosäuren	4,240	4,096			

Die Tabelle zeigt, daß die B. des Mykols, des Phosphatids, der Purinbasen u. der Proteinstoffe im Bakterienleibe auch dann erfolgt, wenn Milchsäure, Glycerin

und Asparagin, also nur kurze und einfache, offene Kohlenstoffketten als einzige organische Nährstoffe zur Verfügung stehen. Die erzeugten Proteinstoffe unterscheiden sich in keiner Weise von den auf eiweißhaltigem Nährboden gebildeten. Es entsteht das charakteristische, phenylalaninreiche, schwefelfreie Protein.

II. *Die unorganischen Bestandteile von Mykobacterium lacticola und von Bacterium tuberculosis.* Nach genau angegebenem Verf. wurden die Aschenbestandteile ermittelt, welche in einer Tabelle zusammengestellt werden. Aus dieser ergibt sich, daß die anorganischen Bestandteile der Zellen von Bacterium tuberculosis u. von Mykobacterium lacticola großen Schwankungen, je nach den Lebensbedingungen, unterliegen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 190—98. 11/11. [4/10.] 1913. Heidelberg. Hygien. und physiolog. Inst. der Univ.) GRIMME.

Otto Engeland, *Über Säurebildung der Staphylokokken aus Kohlenhydraten und hochwertigen Alkoholen. Staphylokokkenmutation auf Brechweinsteinagar.* Die Säurebildung aus Kohlenhydraten und hochwertigen Alkoholen eignet sich nicht zur Scheidung der nichtpathogenen und pathogenen Staphylokokken. Die Bestimmung der gebildeten Säuremenge, besonders in Dextrosebouillon, ist vielleicht ein Mittel zur Unterscheidung. — Eine mutationsartige Anpassung zeigt sich bei Staphylokokken auf Nährböden mit Brechweinstein. Ein mutierter Stamm hatte seine erworbene Widerstandsfähigkeit noch nach 4 Monaten bewahrt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., I. Abt., **72**. 260—69. 31/12. 1913. Kiel. Hygien. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Josef Gössl, *Zur Kenntnis der lipoidlösenden Desinfektionsmittel.* (*Zur Theorie der Desinfektion. II.*) Qualitative Verss. über den Einfluß verschiedener Verbb. auf in W. suspendierte *Preßhefe* haben im großen ganzen die aus den Arbeiten von OVERTON und MEYER über Narkotica sich ergebenden allgemeinen Anschauungen über die Wrkg. organischer Desinfektionsmittel bestätigt. Verbb., von denen man aus Analogie mit ähnlich konstituierten entwicklungshemmende Wrkg. erwarten möchte, besitzen diese Eigenschaft nicht, wenn sie von Lipoiden nicht aufgenommen werden, in Öl unl. sind, Beispiele: Fluoren, Chlornitrobenzol, Chlordinitrobenzol, Perchloräther. Es zeigte sich aber auch, daß gewisse Eigenschaften, die man als Reaktionsfähigkeit oder Nichtsättigung bezeichen kann, noch in gewissem Maße den Verbb. eigentümlich sein müssen, wenn sie die Entw. hemmen sollen. Der hemmende Einfluß nimmt mit der Reaktionsfähigkeit zu und mit steigender Molekulargröße ab. Die Verss. wurden in der Weise angestellt, daß je $1^1/_2$ g Hefe in 15 ccm W. suspendiert, 1 g des zu prüfenden Stoffes hinzugefügt u. nach 2, 6, 12, 28 und 48 Stdn. (Temp. 25°) die Lebensfähigkeit der Hefe geprüft wurde; die abgeimpften Kulturen wurden nach 6, 12, 24, 36, 48, 60 und 72 Stdn. beobachtet. Die Resultate der Einzelverss. sind in Tabellen (vgl. Original) zusammengestellt, in denen die Stärke der Wrkg. und die Löslichkeit der Substanzen in Öl und W. angegeben ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 103—8. 27/10. [24/9.] 1913.) JUNG.

Howard J. Lucas, R. del Valle Sárraga und **J. Román Benitez**, *Mitteilung über die Milch der Porto Ricokühe.* Die in Porto Rico einheimische Kuh kann nur einmal am Tage gemolken werden und gibt nur eine geringe Menge Milch. Aus zahlreichen Analysen lassen sich folgende Grenz- und Mittelwerte aufstellen:

	D.^{15,5}	Fett %	Trocken-substanz %	Wasser %	Fettfreie Trocken-substanz %	Asche %	Milchzucker %	Refraktion des Cu-Serums
Maximum . . .	1,0386	10,2	20,66	90,60	10,75	0,86	5,67	40,0
Minimum . . .	1,0285	0,8	9,40	79,34	8,27	0,63	4,00	36,0
Mittel	1,0337	4,22	13,63	86,37	9,42	0,74	4,99	38,28

In einer anderen Tabelle sind einige Analysen von anormaler Milch zusammengestellt, eine zweite gibt Vorverss. über den Einfluß verschiedenen Futters. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. Die erhaltenen Resultate gestatten noch keine allgemeinen Schlüsse über die Zus. der Milch der Porto Ricokühe. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 22—24. Januar 1914. [15/9. 1913.] San Juan. Porto Rico. Chem. und nahrungsmittelchem. Lab.)
GRIMME.

A. J. J. Vandevelde, *Die graphische Darstellung des Wertes der Milch.* Die Zus., die Nährwerte und Preise der gefälschten und normalen *Milch* sind in einer Reihe von Tabellen zusammengefaßt. Auf Grund dieser Werte hat der Vf. eine graphische Darst. der normalen und gefälschten Milch ausgearbeitet. Betreffs Einzelheiten u. Berechnung der Milchbestandteile muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. Soc. Chim. Belgique **27**. 287—95. Nov. 1913.) SCHÖNFELD.

Ed. Gury, *Das Einfetten gerösteten Kaffees.* Nach dem „Schweizerischen Lebensmittelbuche" dürfen nicht mehr als 1,5% durch Ä. ausziehbares Fett in geröstetem Kaffee, der nicht als gefettet gekennzeichnet ist, geduldet werden. Zur Best. des an der Oberfläche der Bohnen haftenden Fettes werden 20 g gerösteter Kaffee mit 50 ccm Ä. 2 Min. geschüttelt, der Ä. abfiltriert und Kaffee und Filter 3-mal mit im ganzen 25 ccm Ä. nachgewaschen. Der Ä. wird abfiltriert und der Rückstand gewogen. Die Dauer der Extraktion ist von großem Einflusse auf die Menge der ausgezogenen Stoffe, ebenso der Grad der Röstung und die Zeit, die vom Zeitpunkte des Röstens ab bis zu dem der Best. verflossen ist. Um deshalb zu einem sicheren Nachweise einer Fettung des Kaffees zu gelangen u. eine Unterscheidung des dem Kaffee eigenen Fettes vom fremden Fette zu ermöglichen, bestimmt Vf. das Brechungsvermögen des gewogenen Rückstandes, nachdem dieser zum Entfernen geringer Mengen Kaffeins nochmals in 2—3 ccm Ä. gel., filtriert und nach dem Verdunsten des Ä. $^1/_2$ Stde. im Wassertrockenschranke getrocknet worden ist. Außerdem bestimmt Vf. noch das Brechungsvermögen des im Innern der Kaffeebohnen befindlichen Fettes; zu dem Zwecke werden die Bohnen, nachdem sie, wie eingangs angegeben, mit Ä. behandelt worden sind, getrocknet, gemahlen und in gleicher Weise mit Ä. behandelt. Wenn der Kaffee nicht künstlich gefettet ist, muß das äußerlich den Bohnen anhaftende wie das im Innern befindliche Fett gleiches Brechungsvermögen haben. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **4**. 365 bis 369. Dezember 1913. Lab. d. schweiz. Gesundheitsamtes [Vorstand: SCHAFFER.].)
RÜHLE.

Eugène Collin, *Die Konfitüren.* (Vgl. Ann. des Falsifications **4**. 613; C. 1912. I. 686.) Es wird die Frage erörtert, ob eine *Apfelkonfitüre* normalerweise Stärke enthalte oder nicht, und nachgewiesen, daß gesunde, reife Äpfel völlig oder nahezu völlig stärkefrei sind, daß aber die unreifen und die durch Fall, Stoß etc. beschädigten Äpfel an den verletzten Stellen Stärke führen. Da zur Herst. der Konfitüren in der Regel keine auserlesenen, reifen Äpfel verwendet werden, so ist das

Vork. von Stärke in den Apfelkonfitüren als normal zu bezeichnen. Im Anschluß hieran berichtet Vf. über die große Ähnlichkeit der *Buchweizen-* u. *Kastanienstärke*, die ihn anfangs veranlaßt habe, eine Apfelkonfitüre als mit Buchweizenstärke versetzt zu erklären, während dieselbe in Wahrheit einen Zusatz von Maronensirup erhalten hatte. Buchweizen- und Kastanienstärke unterscheiden sich dadurch, daß die Zellen der ersteren beim fortschreitenden Erhitzen allmählich auseinanderfallen, während die Maronenstärke selbst bei längerem Kochen mit W. ihren äußeren Zellhabitus fast unverändert beibehält. (Ann. des Falsifications **6**. 629—38. Dez. 1913.)
DÜSTERBEHN.

Pharmazeutische Chemie.

H. Steinhorst, *Prüfung der Extrakte des Deutschen Arzneibuches auf Schwermetalle.* Vf. hat in seinem Großbetrieb die Erfahrung gemacht, daß es selbst bei sorgfältigster Arbeit so gut wie unmöglich ist, ein völlig Sn- oder Cu-freies Extrakt zu erhalten, wenn das Eindampfen der Brühen in verzinnten Kupfergefäßen erfolgt. Von 35 Handelsprodd. anderer Firmen erwiesen sich nur 2 als völlig metallfrei. Vf. bezeichnet daher die Anforderungen des D.A.B. als nicht erfüllbar und empfiehlt, Spuren von Schwermetallen in den Extrakten für zulässig zu erklären. (Apoth.-Ztg. **29**. 39. 10/1. Prenzlau.) DÜSTERBEHN.

A. Juillet, *Über die Veränderungen, die in destillierten medikamentösen Wässern eintreten, sowie über die Mittel, solche Präparate behufs Sicherstellung ihrer Haltbarkeit zu sterilisieren.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] **8**. 253; C. **1913**. II. 1611.) Es wurden Verss. mit destilliertem Kirschlorbeer-, Orangenblüten-, Lindenblüten- und Rosenwasser in der Richtung angestellt, ob es möglich sei, mit Hilfe steriler App. ebenfalls sterile Wässer zu gewinnen, ferner, ob es möglich sei, ein nach dem gewöhnlich angewendeten Verf. hergestelltes Präparat später durch Filtration zu sterilisieren, endlich, ob es Mittel gäbe, unmittelbar nach der Darst. sterile Wässer dauernd keimfrei zu erhalten. Es stellte sich bei diesen Verss. heraus, daß die 3 Fragen in bejahendem Sinne zu beantworten sind. Am bequemsten und einfachsten ist die Sterilisation durch Filtration mittels einer Chamberlandkerze. — Das Zurückgehen des HCN-Gehaltes des destillierten *Kirschlorbeerwassers* während seiner Aufbewahrung ist ausschließlich auf das Eingreifen von Mikroorganismen zurückzuführen. Sterile Wässer bewahren ihren HCN-Titer unverändert. — Die vom Vf. benutzten App. sind im Original durch mehrere Figuren wiedergegeben. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND FILS [3] **8**. 22—34. Okt. 1913.)
DÜSTERBEHN.

R. Engelhard, *Über Verwendung von Ortizon, ein neues, säurefreies, festes Wasserstoffsuperoxydpräparat mit 34 Gewichtsprozenten H_2O_2 in der rhinolaryngologischen Praxis.* (Vgl. C. **1913**. II. 820. 1327.) Nach den Erfahrungen des Vfs. scheint das Ortizon ein hervorragendes Präparat zu sein, um akute, wie chronische Entzündungen des Mundes und des Rachens wirksam zu bekämpfen. (Deutsche Medizinalztg. **1913**. Nr. 41. 6 Seiten. Hamburg; Sep.) DÜSTERBEHN.

Georg Walterhöfer, *Elarson bei Blutkrankheiten.* Vf. hat das Elarson bei sekundärer Anämie (durch Carcinom, Blutungen, Magendarmerkrankungen, Tuberkulose), Chlorose, perniziöser Anämie, Leukämie und Pseudoleukämie in mehreren Fällen angewandt. Nach seinen hierbei gemachten Beobachtungen ist die eigentliche Domäne des Elarsons die sekundäre Anämie. Bei Chlorose empfiehlt sich eine vorsichtige Dosierung; chlorotische Patientinnen mit starken dysmenorrhoischen

Beschwerden sind von der Elarsonbehandlung auszuschließen. (Medizinische Klinik **1913**. Nr. 42. 5 Seiten. Berlin. Med.-poliklin. Inst. d. Univ.; Sep.) DÜSTERBEHN.

Krosz, *Über Erfahrungen mit Tenosin.* Vf. hat das Tenosin in 44 von 50 Fällen mit gutem Erfolg angewandt und bezeichnet es als ein unschädliches wehenverstärkendes Mittel, welches, was Schnelligkeit und Stärke der Wrkg. anbetrifft, das Mutterkorn noch übertrifft, wenn auch gelegentlich, wie auch bei letzterem, Versager vorkommen. (Zentralbl. f. Gynäkologie **1913**. Nr. 43. 4 Seiten. Magdeburg. Provinzial-Hebammen-Lehranstalt u. Frauenklinik; Sep.) DÜSTERB.

Phenoval. Ist *α-Bromisovaleryl-p-phenetidin*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$. Weiße, glänzende, geschmack- und geruchlose Nadeln, unl. in W., swl. in A., Aceton, Bzl., Essigäther und Bzn., ll. in Chlf., Glycerin und k. A., sll. in sd. A., F. 149—150°. Es dient als unschädliches Sedativum und Einschläferungsmittel bei Herz- und Gefäßneurosen, sowie bei nervöser Schlaflosigkeit. (Pharm. Zentralhalle **55**. 4—5. 1/1.) GRIMME.

O. A. Oesterle und **E. R. Haugseth**, *Über das „Rhein cryst." des Handels.* Vff. haben von 3 Firmen ein in den Listen als „Rhein cryst." bezeichnetes Prod. bezogen, dasselbe untersucht und gefunden, daß es kein Rhein (1,8-Dioxyanthrachinon-3-carbonsäure) enthielt, sondern aus nahezu methoxylfreier Chrysophansäure bestand. (Arch. der Pharm. **251**. 550—52. 17/12. 1913. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

Fran Tućan, *Zu Wherrys Nomenklatur.* Vf. erkennt die Berechtigung von WHERRYS (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1913**. 518; C. **1913**. II. 1510) Nomenklatur an, möchte aber die Gelformen durch Zufügung der *Endung „gelit"* bezeichnen. Also FeS_2 krystallin Pyrit, dagegen kolloid Pyritogelit (das o des Wohlklangs wegen), ferner Limonit—Limonitogelit usw. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1913**. 768. 15/12. 1913. Agram.) ETZOLD.

A. Beutell, *Die Zersetzung des Hauerits an der Luft und die dadurch hervorgerufene Einwirkung auf Silber und Kupfer.* Nach J. STRÜVER (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1901**. 257. 401) bringt Hauerit, MnS_2, auf Silber gelegt, in einiger Zeit einen schwarzen Fleck hervor. Auch Pyrit, Markasit u. Magnetkies zeigen diese Eigenschaft, wenn auch in geringerem Grade. Noch schneller soll Schwefel wirken. — Die vom Vf. mit Hauerit durchgeführten Verss. hatten folgende Resultate: Der Hauerit zersetzt sich durch die Oxydation an der Luft unter Abscheidung von freiem Schwefel, ähnlich wie Arsenkies, Glaukodot, Glanzkobalt, Pyrit u. Markasit (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1911**. 316—20. 411—15. 663—73 und E. ARBEITER, Inaugural-Dissert. Breslau 1913; C. **1911**. II. 101. 1172. 1173). — Die Einw. des Hauerits auf Silber wird durch den freien Schwefel verursacht. — Durch Abdestillieren des freien Schwefels im Vakuum bei 50—60° wird der Hauerit inaktiv gegen Silber, doch erwirbt er seine Aktivität schon durch 24-stünd. Liegen an der Luft wieder. — Die Anfärbung des Silbers bis auf 1 cm im Umkreise beweist, daß der *Schwefel* bei gewöhnlicher Temp. und gewöhnlichem Druck merklich flüchtig ist. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1913**. 758—67. 15/12. [September.] 1913. Mineral. Inst. Univ. Breslau.) BLOCH.

A. Sachs, *Die Bildung schlesischer Erzlagerstätten.* Vf. erklärt im Gegensatz zu BERG Schmiedeberg für eine kontaktmetamorphe und Frankenstein im Gegen-

satz zu KRUSCH und BEYSCHLAG für eine primäre Differentiation, während bei Reichenstein die Genesis noch nicht hinreichend geklärt ist. Bei den oberschlesischen Blei-, Zink- u. Eisenerzlagerstätten wird die Abscheidung aus deszendierenden Lsgg. für die wahrscheinlichste erachtet. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1914**. 12—19. 1/1. Breslau.) ETZOLD.

Otto Pauls, *Die Aluminiumerze des Bihargebirges und ihre Entstehung.* Nach Schilderung der allgemeinen geologischen Verhältnisse wird auf die Bauxite eingegangen, welche überall auftreten, wo der hellgraue Tithonkalk größere zusammenhängende MM. bildet, und zwar in schalenförmige Vertiefungen ausfüllenden Oberflächenansammlungen oder in Einzelknollen oder schließlich in abflußlosen Mulden. Diese Bauxite, für die eine Massenberechnung aufgestellt wird, durchlaufen alle Farben von Weiß, über Gelb, Rot u. Braun bis Schwarz und sind teils bröckelig, teils fest und splitterig, meist aber deutlich geschiefert. Zu unterscheiden sind primäre Bauxite, die mitunter noch die Struktur des eruptiven Muttergesteins erkennen lassen, u. sekundäre oolithisch konkretionär ausgebildete, welche meist in Kalken auftreten. Die Hauptsubstanz ist, wie überall, Tonerdehydrogel (Alumogel), welches in Pulverpräparaten kleine, graue bis gelbe, isotrope, stärker als Canadabalsam lichtbrechende Flocken bildet, die zum weitaus größten Teil in SS., selbst in HF, unl. sind. Eine Formel zu geben, ist gewagt, da eine amorphe Adsorptionsverb. von Al_2O_3 mit H_2O (aber auch P_2O_5, SiO_2 usw.) vorliegt, die in der Vergangenheit sehr verschiedenen Schicksalen ausgesetzt war. Da das Alumogel mit der Zeit W. abgibt, müssen die primären und sekundären Bauxite erheblich abweichen, und namentlich bei der Umbildung der ersteren in die letzteren Differenzen entstehen, wie näher ausgeführt und analytisch belegt wird. Mit dem Wassergehalt sinken Löslichkeit und D. Neben dem Alumogel ließen sich Hydrargillit, Diaspor, Eisen (Limonit, Roteisenerz, Eisenglanz, Magnetit, Ilmenit, Goethit), Kiesel- u. Phosphorsäure, sowie Titanoxyd nachweisen. D. der fast durchweg oolithisch struierten Bauxite schwankt zwischen 2,9 u. 3,7 und wird namentlich durch den Eisengehalt bedingt. Die Resultate der genaueren mkr. und chemischen Unterss. der einzelnen Biharbauxite, sowie der Bericht über die anderer Gegenden ist im Original nachzulesen; dabei zeigt sich, daß die konkretionären (oolithischen) Vorkommnisse stets sekundärer Entstehung (Umlagerung, Transport!) sind. Für die Genesis ist bedeutungsvoll, daß die Lösungsrückstände der Kalke und die bei der Verwitterung von Eruptivgesteinen entstehende lateritische Substanz, wie erwiesen wird, sich auffallend ähneln. Die Bauxitbildung ist demnach ein Vorgang, der sich als Folge von Lösungs-, Verwitterungs- u. Erosionsprozessen darstellt. Mit dem Transport der entstandenen MM. ist die Entstehung der oolithischen Struktur verbunden, u. mit dem Transport in ein kalkabscheidendes Meer erklärt sich die Einlagerung der Bauxite in Kalksteine. Auf Grund dieser Erklärung fallen die Erörterungen über das Alter der Biharbauxite von selbst fort. Selbstverständlich begann der Aufbau der Bauxitlager mit der vollendeten Ablagerung u. der Festlandwerdung der Malmsedimente u. dauerte wohl noch bis in die jüngste Zeit an. Den Schluß der Arbeit bildet ein Hinweis auf den wirtschaftlichen Wert der Biharvorkommnisse. (Ztschr. f. prakt. Geologie **21**. 521—72. Dez. 1912. Berlin.) ETZOLD.

H. A. Brouwer, *Über leucitreiche bis leucitfreie Gesteine von Gunung Beser (Ostjava).* Die beschriebene Gesteinssuite umfaßt Übergänge von Leucitbasalten bis zu leucitfreien, plagioklasreichen u. olivinhaltigen Gesteinen u. Übergänge von Leucititen bis zu fast leucitfreien Leucittephriten. Die leucitfreien, olivinhaltigen Gesteine enthalten neben Plagioklas nur Olivin u. keinen Augit als Einsprenglinge, während in der Grundmasse neben Augit, Eisenerz u. wenig Olivin nur Plagioklas

und weder Orthoklas, noch Feldspatoide nachgewiesen wurden. Die Analyse eines porösen, leucitfreien, olivinhaltigen Gesteins hat PISANI beigesteuert. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1914.** 1—7. 1/1. Batavia.) ETZOLD.

B. A. Burrell, *Die Analyse des Mineralwassers von Ilkley.* Nach einer Zusammenstellung älterer Unterss. gibt Vf. folgende neue Analyse. Temp. des W. 8,8°, resp. 7,7° bei einer Temp. der Luft von 16,9°, resp. 9,4°. Das W. ist klar u. sedimentfrei. Es konnten bestimmt werden in 1 l:

SiO_2	SO_4	N_2O_5	NO_2	P_2O_5	Cl	Fe	Al
0,0152	0,0176	0,0001	—	Spuren	0,0110	0,000 16	Spuren

Ca	Mg	Na	K	Li	NH_3 (frei)	NH_3 (Albuminoid)
0,0169	0,0090	0,0119	0,001 25	0,000 19	0,0011	0,0020.

(Chem. News **108.** 295—96. 19/12. 1913.) GRIMME.

K. Kähler, *Registrierungen des Emanationsgehalts der Bodenluft in Potsdam mit dem Benndorfelektrometer.* Durch die Potsdamer Registrierungen des Vfs. scheint bewiesen, daß die vertikale atmosphärische Luftbewegung, einschließlich der Luftdruckänderung, von größtem Einfluß auf den Emanationsgehalt der obersten Erdschichten, also auch auf den Zufluß der Emanation von unten und den Austritt in die Atmosphäre ist. Die Sonnenstrahlung begünstigt ebenfalls den Austritt, doch wird diese Wirkung von anderen Erscheinungen überdeckt. Ein Zusammenhang zwischen den Schwankungen des Emanationsgehalts und denen des atmosphärischen Leitvermögens ist daher wohl im jährlichen Gange, nicht aber im täglichen und in Einzelschwankungen vorhanden. (Physikal. Ztschr. **15.** 27—31. 1/1. 1914. [Nov. 1913.] Potsdam.) BYK.

J. R. Wright und **O. F. Smith**, *Eine Bestimmung der Änderung des Gehaltes der Atmosphäre an Radiumemanation mit der Höhe.* Es wurden nach der Methode der Absorption durch Cocosnußkohle quantitative Beststt. der in der Atmosphäre vorhandenen Menge Ra-Emanation in Manila, 5 m über dem Meere, und auf dem Mount Pauai, 2460 m über dem Meere, ausgeführt. Der Mittelwert der Emanationsmenge im Kubikmeter Luft, durch ihr Äquivalent an Ra ausgedrückt, wurde für Manila zu $82{,}48 \cdot 10^{-12}$ g gefunden. Der für den Mount Pauai gefundene Mittelwert ist $19{,}18 \times 10^{-12}$ g. Das Verhältnis des Mittelwertes für Manila zu jenem für den Mount Pauai ist annähernd 4 : 1. Die Emanationsmenge in der Atmosphäre an irgend einem gegebenen Orte schwankte in ziemlich weiten Grenzen, u. zwar steht die Schwankung in enger Beziehung zu der Schwankung der meteorologischen Verhältnisse. Regnerisches Wetter, das von hoher Windgeschwindigkeit begleitet ist, liefert ausnahmslos niedrige Werte, während schönes Wetter mit niedriger Windgeschwindigkeit im allgemeinen verhältnismäßig hohe Werte gibt. Es hat sich ferner ergeben, daß Expositionen bei Nacht viel höhere Werte liefern, als Expositionen bei Tage. (Physikal. Ztschr. **15.** 31—38. 1/1. 1914. [9/11. 1913].) BYK.

Analytische Chemie.

H. W. Hill und **W. S. Landis**, *Die Untersuchung von cyanamidhaltigen Mischdüngern.* Die Unterss. der Vff. ergaben, daß in Mischdüngern, die Calciumcyanamid und saures Phosphat enthalten, die l. P_2O_5 durch den Gehalt des Cyanamids an $Ca(OH)_2$ teilweise unl. wird. Diese Rk. macht sich schon bei einem Verhältnis

von mehr wie 300 Cyanamid auf 1000 Phosphat bemerkbar. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 20—22. Jan. 1914. [12/9.* 1913.] Ontario, Niagara Falls.) GRIMME.

N. Busvold, *Eine gewichtsanalytische Bestimmung von Nitriten.* Die Methode beruht auf der Oxydation von *salpetriger S.* durch *Bromsäure* u. Bindung des entstehenden HBr durch Silber. Man löst 1,4—1,5 g Silberbromat in 100 ccm W. u. 110 ccm 2-n. Essigsäure und erwärmt, läßt darauf 200 ccm Nitritlsg. zutropfen, wodurch ein Bromsilbernd. gebildet wird. Setzt man nur 30 ccm H_2SO_4 (1 : 4) bei 85° hinzu, schüttelt um, so wird die Fl. klar u. der Nd. hellgelb. Der Nd. von Bromsilber wird filtriert, bei 130° getrocknet und gewogen. Die Analysen stimmen mit den nach dem LUNGEschen Verf. angestellten Kontrollanalysen gut überein, nur für stark chlorhaltige Nitrite ist die gewichtsanalytische Methode ungeeignet. (Chem.-Ztg. **38**. 28. 6/1. Lab. der Rjukan Salpeterwerke.) JUNG.

H. Koelsch, *Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Arsens in Schwefelsäure und Salzsäure.* Statt der Reduktion des Arsens mit SO_2 kann diese rasch mit Kaliumjodidlsg. bewirkt werden. 25 ccm der zu untersuchenden H_2SO_4, bezw. 100 ccm HCl werden mit 200 ccm W. und 5 ccm Lsg. von 50 g KJ im l gekocht, bis die Lsg. nur noch schwach braun oder gelb gefärbt ist. Man gibt 5 ccm Natriumsulfitlsg. (2,5%ig.) zu, läßt noch 5 Min. kochen, kühlt, macht mit Lauge fast neutral und titriert in bicarbonatalkal. Lsg. mit Jodlsg. Größere Mengen Salpetersäure stören das Resultat. (Chem.-Ztg. **38**. 5. 1/1. Recklinghausen i. W.) JUNG.

Hermann Borck, *Ein bequemes Verfahren zur Trennung von Eisen und Aluminium.* Die Ungenauigkeiten der vom Vf. angegebenen Methode (Ztschr. f. angew. Ch. **25**. 719; C. **1912**. I. 1863) lassen sich beseitigen, wenn man das Glühen der Oxyde im HCl-Strom in Quarzschiffchen vornimmt. Die Einzelheiten eines vom Vf. zusammengestellten App., dessen Anfertigung die Vereinigten Fabr. f. Laboratoriumsbedarf, Berlin N, übernommen haben, sind aus dem Original zu ersehen. (Chem.-Ztg. **38**. 7. 1/1.) JUNG.

Ernest Bateman, *Eine Methode zur Bestimmung des Zinkchloridgehaltes in imprägniertem Holz.* Die Best. von $ZnCl_2$ in Holz gliedert sich von selbst in 2 Teile: 1. die Herst. der von organischer Substanz freien Lsg., 2. die Best. des $ZnCl_2$ in letzterer. Zur Herst. der von organischer Substanz freien Lsg. sind 3 Wege möglich, Verbrennen der Probe und Lsg. der Asche, Auslaugen des Holzes mit W. u. Zerstören der organischen Substanz durch Chemikalien. Von den genannten Methoden lieferte bei Vorverss. nur die letztere brauchbare Resultate. Auf Grund derselben gibt Vf. folgende Methode an: 5 g des fein gepulverten Materials werden in einem 500 ccm Rundkolben von Jenaer Glas mit 50 ccm einer frisch bereiteten gesättigten Lsg. von $KClO_3$ in konz. HNO_3 in der Kälte gemischt und stehen gelassen. Hat die sofort einsetzende Rk. infolge Abkühlung nachgelassen, gibt man 10 ccm H_2SO_4 (D. 1,8) hinzu und schüttelt kräftig um. Nach einiger Zeit resultiert eine tiefrote Lsg., welche 1—1½ Stdn. unter öfterem Zusatz obiger $KClO_3$-Lsg. gekocht wird.

Best. von Zn in der Lösung. Alle gravimetrischen Methoden lieferten wenig brauchbare Werte, am besten eignet sich die maßanalytische Best. Kaliumferrocyanid. Als Indicatoren wurden sowohl Uranacetat wie Ferriacetat + Essigsäure ausprobiert. 1. Uranacetat als Indicator. Zur der klaren Digestionsflüssigkeit gibt man 0,5 g Na_2SO_3 und kocht 5 Min. Hierdurch werden Nitrate, Nitrite und Chlorate zerstört, Ferriverbb. in Ferroverbb. übergeführt. Nach dem Erkalten mit 100 ccm W. verd., Fe-Verbb. durch Zusatz von 25 ccm Bromwasser

oxydieren u. überschüssiges Brom wegkochen. Abkühlen, mit NH_3 alkalisieren u. 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmen. Filtrieren, Filtrat + Waschwasser mit HCl stark ansäuern, auf 175 ccm auffüllen und auf 80° erwärmen, mit 25 ccm gesättigtem H_2S-W. versetzen und sofort titrieren. Endpunkt durch Tüpfeln mit Uranacetatlsg. feststellen.

2. Essigsäure + Ferriacetat als Indicator. Als Tüpfellsg. dient eine Mischung gleicher Teile Glycerin + Eg. Die Digestionsflüssigkeit wird mit 100 ccm W. verd., mit 2 ccm $FeCl_3$, 10 ccm verd. HNO_3 und 1 g Citronensäure versetzt u. abgekühlt. Schwach mit NH_3 alkalisieren, auf 200 ccm verd. und bei 80° titrieren. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn ein Tropfen der Lsg. mit der Eg.-Glycerinmischung eine blaue oder grünliche Färbung gibt.

Vergleichende Beststs. ergaben, daß die letzte Methode die am besten übereinstimmenden Werte gibt. Analysen von Proben bekannter Zus. ergaben als mittleren Fehler ein + von 0,9%. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 16—18. Jan. 1914. [6/11. 1913.] Madison, Wisconsin. Lab. für Forstprodd. des U.S. Forest Service. Dept. of Agriculture.) GRIMME.

J. J. Blanksma, *Über den Nachweis von Äthylalkohol und Methylalkohol.* Nach LULOFS (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 292; C. **1901**. II. 1290) reagiert $NaOCH_3$, bezw. $NaOC_2H_5$ mit Chlordinitrobenzol-1,2,4 im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_3Cl(NO_2)_2 + NaOC_2H_5 = C_6H_3 \cdot OC_2H_5(NO_2)_2\text{-}1,2,4 + NaCl.$$

Auf Grund dieser Rk. hat der Vf. eine Methode zum Nachweis von *Methylalkohol* u. *Äthylalkohol* ausgearbeitet. Die Fl. wird mit MgO oder $CaCO_3$ neutralisiert und mit wenig p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Darauf werden 25 ccm der Fl. mit Hilfe der Fraktioniervorrichtung von HAHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 420; C. **1910**. II. 181) abdestilliert und die D. des Destillats bestimmt. Aus der D. berechnet man die Gesamtmenge des A., um zu wissen, wieviel Chlordinitrobenzol zugesetzt werden soll. Der A. wird durch wiederholte Dest. im gleichen App. auf die Konz. 90—95% gebracht. In dieser Fl. gibt man 12 mg Na, 100 mg gepulvertes Chlordinitrobenzol-1,2,4 und erwärmt kurze Zeit. Man verd. mit W. und trocknet das gebildete Dinitrophenetol-1,2,4 (F. 85,2°), bezw. Dinitroanisol-1,2,4 (F. 86,9°). Der Nachweis erfolgt durch Vermischen mit reinem Dinitrophenetol, bezw. Dinitroanisol:

Mol.-% 1,2,4-Dinitrophenetol . .	0	9,2	27,6	38,4	46,2	56,4	65,6	80,5	100%
F. der Mischung mit Dinitroanisol	86,9	81,8	76	61,5	53	54	66,2	75	85°.

(Chemisch Weekblad **11**. 26—29. 3/1. 1914. [Nov. 1913.] Lab. des Departments d. Finanzen. Amsterdam.) SCHÖNEFELD.

S. Fachini und **G. Dorta**, *Beitrag zur Kenntnis der Fettsäuren und zum Nachweise der Arachinsäure.* Bei bestimmten Konzentrationen sind die Kaliumsalze der festen Fettsäuren in wss. Acetonlsg. fast unl. Die Vff. wenden zur Unters. der *Olivenölfettsäuren*, folgendes Verf. an: 10 g Fettsäuren werden in 90 ccm sd. Aceton gel., siedend mit 10 ccm n. Kalilauge versetzt und erkalten lassen. Durch Zusatz einer ungenügenden Menge KOH kann die *Arachinsäure* in einer einzigen Fällung abgeschieden und identifiziert werden. (Chem.-Ztg. **38**. 18. 3/1. Lab. per l'industria degli Olii e dei Grassi R. Inst. Tecn. Sup. Milano.) JUNG.

P. A. Levene und **Donald D. Van Slyke**, *Die Trennung von d-Alanin und d-Valin.* d-Alanin bildet mit Phosphorwolframsäure in 10%ig. schwefelsaurer Lsg. ein krystallinisches Salz, das ungefähr 14 Tle. Phosphorwolframsäure auf 1 Tl.

Alanin enthält. Bei 0° in einer 10%ig. schwefelsauren Lsg., die auf 100 ccm 20 g oder mehr Phosphorwolframsäure im Überschuß über den sich mit Alanin vereinigenden Teil enthält, beträgt die Löslichkeit des Alanins nur 0,15%. Unter gleichen Bedingungen ist die Löslichkeit des d-Valins 1,21 g in 100 ccm. Die Neigung des Valinphosphorwolframats, mit dem Alaninphosphorwolframat Mischkrystalle zu bilden, ist gering. Durch alternierende Krystallisation des Valins als freie Aminosäure und des Alanins als Phosphorwolframat kann man praktisch eine quantitative Trennung beider Aminosäuren erreichen. (Journ. of Biol. Chem. **16**. 103—20. Oktober [23/8.] 1913. ROCKEFELLER Inst. New-York.) FRANCK.

Robert Henry Aders Plimmer und **Elizabeth Cowper Eaves**, *Die Bestimmung von Tyrosin in Proteinen durch Bromierung.* Die Best. kleiner Mengen Tyrosin in der Größenordnung von 0,01—0,04 g kann durch Bromierung nach J. H. MILLAR (Transactions Guinness Research Laboratory [1] **1**. 40) mit nascierendem Brom geschehen. Die Rk. erfolgt unter B. von Dibromtyrosin. Man bromiert mit einer $^1/_5$-n. Natriumbromatlsg., die im Überschuß zugegeben wird, und titriert mit Thiosulfatlsg. zurück unter Benutzung von KJ und Stärke als Indicator. Es kann jedoch das Tyrosin in Ggw. von Proteinen u. ihren Zersetzungsprodd. nicht direkt bestimmt werden, da Histidin und Tryptophan gleichfalls Brom absorbieren. Man kann jedoch das Histidin mit Phosphorwolframsäure ausfällen. Bei den Säurehydrolysaten von tryptophanhaltigen Proteinen läßt sich dagegen der Fehler nicht vermeiden. Die Werte für den Tyrosingehalt, die man gewichtsanalytisch in tryptischen Verdauungsprodd. erhält, stehen in guter Übereinstimmung mit den durch Bromierung gefundenen, wenn man das Brom 6 Stdn. einwirken läßt. (Biochem. Journ. **7**. 297—310. Mai [16/4.] 1913. Univ. Coll. London.) FRANCK.

Robert Henry Aders Plimmer, *Die Trennung von Cystin und Tyrosin.* Durch Fällung mit Phosphorwolframsäure kann man *Cystin* u. *Tyrosin* voneinander trennen. Die Fällung des Cystins ist fast quantitativ, doch ergeben sich Ungenauigkeiten bei der Regenerierung aus dem Nd. Aus dem Filtrat u. den Waschwässern ist das Tyrosin so gut wie quantitativ bestimmbar. Die Fällung mit Mercurisulfat in 5% H_2SO_4 ergibt einmal keine vollständige Fällung des Cystins, und das wiedergewonnene Tyrosin ist unrein. Durch Veresterung dagegen mit gasförmiger Salzsäure in absol. A. lassen sich Cystin u. Tyrosin quantitativ u. gut trennen. Das Tyrosin geht als Ester in Lsg. und kann daraus durch Verdünnen mit W., Kochen während 8 Stdn. und Neutralisieren mit NH_3 wiedergewonnen werden. Fast das ganze Cystin ist unl. in salzsäurehaltigem A. Der in Lsg. gegangene Teil kann durch Zugabe des gleichen Volumens absol. A. ausgefällt werden. Es wird nicht verestert, denn nach Lösen des Nd. in verd. HCl und Neutralisieren mit NH_3 kommt das Cystin in charakteristischen, hexagonalen Platten wieder heraus. (Biochem. Journ. **7**. 311—17. Mai. [12/4.] 1913. Univ. Coll. London.) FRANCK.

Th. v. Fellenberg, *Tabelle zur Ermittlung des Traubenzuckers, Invertzuckers, Milchzuckers und Malzzuckers aus dem gewogenen Kupferoxydul.* (Vgl. Vf., Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **4**. 239; C. **1913**. II. 1336.) In Anlehnung an die KELHOFERsche Tabelle (Ztschr. f. anal. Ch. **45**. 88; C. **1906**. I. 1189) hat Vf. für die Cu_2O-Werte von 10—520 mg, bezüglich für die entsprechenden Cu-Werte die dazugehörigen Werte der vorstehend genannten Zucker berechnet und sie mit den KELHOFERschen Invertzuckerwerten in einer Tabelle zusammengefaßt. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **4**. 369—74. Dezember 1913. Lab. d. schweiz. Gesundheitsamtes. [Vorstand: SCHAFFER.].) RÜHLE.

E. Philippe, *Über quantitatives Sublimieren.* II. Mitteilung. (I. vgl. Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **3.** 41; C. **1912.** II. 82.) Es wird über eine Reihe weiterer, mit dem vom Vf. angegebenen App. gemachten Erfahrungen berichtet, die sich sowohl auf die Technik der Handhabung des App. als auch auf zahlreiche damit ausgeführte Unterss. erstrecken. Zu den Verfl. für die *Best. des Kaffeins in Kaffee* wird bemerkt, in Bestätigung der Erfahrungen BURMANNS, daß, wenn vor dem Ausziehen des Kaffeins mit einem geeigneten Lösungsmittel die Substanz mit PAe. entfettet wird, gewisse Mengen Kaffein mit in den PAe. hineingehen. Um dem zu entgehen, nimmt Vf. das Entfetten nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 vor, wobei das Kaffein in ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unl. Salz verwandelt wird. Es werden 5 g feingemahlener Kaffee oder Kaffeesurrogat mit 10 ccm NH_3 befeuchtet und wiederholt mit Chlf. ausgeschüttelt. Die Chlf.-Lsg. wird filtriert, das Chlf. verdunstet, der Rückstand mit W. und verd. H_2SO_4 aufgenommen und etwa $^1/_2$ Stde. auf dem sd. Wasserbade unter öfterem Umschütteln erwärmt. Nach dem Erkalten wird die saure Lsg. wiederholt mit wenig Ä. ausgeschüttelt, wobei Fette und Verunreinigungen fast völlig entfernt werden. Die nur noch schwach gelbgefärbte Lsg. wird mit NH_3 im Überschusse versetzt, mehrmals mit wenig Chlf. ausgeschüttelt. Das nach dem Verdunsten des Chlf. erhaltene Kaffein wird zur völligen Reinigung im App. des Vfs. quantitativ sublimiert. Die vorstehenden Angaben sollen nur als vorläufige Mitteilung aufgefaßt werden. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **4.** 351—65. Dezember 1913. Bern. Lab. d. schweiz. Gesundheitsamtes. [Vorstand: SCHAFFER.].) RÜHLE.

E. Hinks, *Der Nachweis und die Bestimmung von Benzoesäure in Milch und Sahne.* Zum Nachweise werden 25 ccm Milch oder 10—20 g Rahm mit einem gleichen Raumteile konz. HCl erhitzt, bis sich der Nd. gelöst hat. Nach dem Erkalten wird mit 25 ccm eines Gemisches von 2 Raumteilen PAe. und 1 Raumteil Ä. ausgeschüttelt; die äth. Lsg. mit 1 Tropfen NH_3 (Nd. bei Ggw. von Benzoesäure!) und darauf mit 5 ccm W. versetzt und geschüttelt. Die wss. Lsg. wird zur Vertreibung des NH_3 kurz erwärmt und mit $FeCl_3$ auf Benzoesäure geprüft. Es lassen sich hiernach in Milch noch 0,01% Benzoesäure nachweisen. Eine ähnliche Schärfe des Nachweises ist auch bei Sahne zu erreichen. Zur *Best. der Benzoesäure* werden 25—50 ccm Milch oder 10—20 g Sahne wie vorstehend mit HCl, aber am Rückflußkühler, erhitzt. Das Ausziehen der Benzoesäure geschieht durch dreimalige Behandlung mit je 20 ccm eines Gemisches gleicher Teile Ä. u. PAe. Die vereinigten äth. Auszüge werden mit NH_3 alkal. gemacht u. dreimal mit je 10 ccm W. ausgeschüttelt. Die wss. Auszüge werden angesäuert u. dreimal mit je 20 ccm Ä.-PAe. wie zuvor ausgezogen; der äth. Rückstand wird 24 Stdn. im Exsiccator getrocknet, gewogen, durch 1—2-stdg. Erhitzen auf 100° die Benzoesäure vertrieben u. wieder gewogen. Der Unterschied gibt die vorhanden gewesene Menge Benzoesäure an. Nicht mit Benzoesäure versetzte Milch gibt hiernach nur einen Rückstand von einigen mg, der beim Erhitzen auf 100° nur etwa 1 mg verliert. Das Verflüchtigen der Benzoesäure kann anfänglich auf einer h. Platte geschehen und die sublimierende S. aufgefangen werden. (The Analyst **38.** 555—58. Dez. [5/11.*] 1913.) RÜHLE.

W. Griesbach und **H. Straßner**, *Zur Methodik der Blutzuckerbestimmung.* Bericht über vergleichende Zuckerbestst. in Hunde- und Menschenblut nach verschiedenen Methoden, woraus die Vff. folgende Schlüsse ziehen: Die Reduktions- u. Polarisationswerte werden praktisch ausschließlich durch die vorhandene Menge Traubenzucker bestimmt: nach der Vergärung zeigten die Blutfiltrate weder Reduktion noch Drehung. Optische Aktivität trat auch bei Verwendung von abnorm großen Hefemengen im Gegensatz zu den Beobachtungen PAUL MAYERS (Biochem.

Ztschr. **50**. 362; C. **1913**. II. 88) nach vollständiger Vergärung niemals ein. Zuckerbeststs. durch Polarisation u. Kupferreduktion stimmen bei Menschen- u. Hundeblut gut überein. Für diese Blutarten liefern Reduktion nach MAQUENNE (siehe unten) und BERTRAND meist identische Werte; jedoch ist erstere Methode wegen ihrer Einfachheit u. Sicherheit bei Blutmengen über 10 ccm vorzuziehen. Das TACHAUsche Verf. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. **102**. 597) liefert für Menschenblut gute, für Hundeblut etwas zu niedrige Werte. Für klinische u. sicher auch für die meisten experimentellen Unterss. ist die BANGsche Mikromethode (Biochem. Ztschr. **49**. 1; C. **1913**. I. 1544) den übrigen Methoden durchaus ebenbürtig u. erlaubt besonders fortlaufende Unterss. wegen der minimalen, dazu benötigten Blutmengen. Allgemein gültige Regeln für die Best. des Blutzuckers lassen sich zurzeit noch nicht aufstellen. — *Zuckerbestimmung nach Lehmann-Maquenne.* In einem 500 ccm Jenaerkolben gibt man 20 ccm frisch gemischte FEHLINGsche Lsg. und höchstens 40 ccm Zuckerlsg. Das Volumen soll 60 ccm betragen. 2 Minuten kochen, so weit unter fließendem W. abkühlen, daß beim Zugeben von 20%ig. KJ-Lsg. u. 20 ccm 25%ig. H_2SO_4 eine handwarme Lsg. entsteht. Nach Zusatz von Stärkelsg. mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. zurücktitrieren. Blinder Vers. mit 20 ccm FEHLINGscher Lsg. ohne Zuckerlsg. Aus der Differenz beider Titrationen wird der Zuckerwert nach einer im Original angegebenen Tabelle berechnet. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 199—209. 11/11. [7/10.] 1913. Frankfurt a/M. Städt. Chem.-physiol. Inst.) GRIMME.

Leiste und **C. Stiepel**, *Eine Methode zur Bestimmung des Kolophoniums in Fetten und Seifen.* Nach dieser neuen Acetonmethode werden 2 g Fettmasse in einem Nickelschälchen in 15—20 ccm A. gel., nach Zusatz von Phenolphthaleinlsg. mit alkoh. NaOH neutralisiert und darauf auf einem Asbestteller bis zur B. eines Häutchens durch Erwärmen eingeengt. Dann werden etwa 10 g scharfkörniger ausgeglühter feiner Grubensand mittels Pistills eingerührt, unter Rühren der A. weiter abgedampft u. zuletzt im Trockenschrank zur völligen Trockne eingedampft. Als Extraktionsmittel für die k. M. dient wss. Aceton (100 ccm), das aus mitgeglühtem Natriumsulfat getrocknetem Aceton durch Zugabe von 2 Vol.-% W. bereitet wird. Man laugt die Harzseife durch ein achtmaliges Aufgießen von 10 ccm Aceton aus, verreibt intensiv mit Pistill und dekantiert. Die dekantierten Aufgüsse werden in einem Becherglase gesammelt, dann wird in einen gewogenen Kolben filtriert und mit dem Rest an Aceton mehrfach nachgewaschen. Die im Philippsbecher befindliche Harzseifenlsg. darf nun nach dem Abdestillieren des halben Volumens an Lösungsmittel beim Abkühlen keine Ausscheidungen zeigen. Tritt eine solche ein, so ist erneute Filtration u. tunlichst geringes Nachwaschen erforderlich. Zum Schluß wird das Aceton vollständig abdestilliert und die Harzseife bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank getrocknet. Das ermittelte Gewicht ergibt die Harzseife. Wichtig ist die vollkommene Trocknung des mit Sand angerührten Seifengemisches. Die Verss. von Vff. wurden unter Verwendung eines amerikanischen Harzes ausgeführt, doch bedarf es der Nachprüfung, ob die verschiedenen Sorten Harz gleiche Löslichkeitsverhältnisse zeigen. Bei dieser Methode wird ferner alles Unverseifbare als zum Harz gehörig in Rechnung gesetzt, doch ist diese Fehlerquelle nur eine geringe, da die Seifenindustrie durchweg nur Fette mit geringem Gehalt an Unverseifbarem verarbeitet. (Seifensieder-Ztg. **40**. 1233—34. 12/11. 1913.) ROTH-Cöthen.

L. Ubbelohde, *Über Tropfpunktsbestimmung.* (Vgl. JANKE, Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 154; C. **1913**. I. 1552.) Bei dem von JANKE angegebenen App. zur Tropfpunktsbest., der auf einer Änderung des UBBELOHDEschen App. beruht, würde die Temp. des *Fettes* infolge Verbrauchs von Wärme zum Schmelzen einzelner Fett-

bestandteile hinter der vom Thermometer angegebenen Lufttemp. im Reagensglas zurückbleiben. Infolgedessen hat man diese Konstruktion nicht eingeführt. (Seifensieder-Ztg. **40**. 1416. 24/12. 1913.) SCHÖNFELD.

Ernst Luksch, *Zur Prüfung des Trans.* Zur Prüfung des Trans auf Anwesenheit von Emulsionsbildnern (verursacht durch Kolloide) eignet sich eine partielle Verseifung mit wss. Lauge. Die genaue Beschreibung der Methode findet sich im Original. (Seifensieder-Ztg. **40**. 1412—13. 24/12. 1441—42. 31/12. 1913.) SCHÖNFELD.

Utz, *Über den Nachweis von Schwefelkohlenstoff in extrahierten Ölen.* Kritische Prüfung der für diesen Zweck vorgeschlagenen Verff. des Nachweises von Schwefelkohlenstoff. Es werden in erster Linie das vom Vf. abgeänderte KUROWSKIsche Verf. mittels Acetylacetonthallium (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1078; C. **1910**. I. 1827), in zweiter Linie das Verf., welches auf der Überführung des Schwefelkohlenstoffs in xanthogensaures Kupferoxydul beruht, empfohlen. — Nach dem Verf. des Vfs. mischt man das zu untersuchende Öl mit etwa $^1/_4$ Vol. A., destilliert 5—10 ccm davon unter guter Kühlung ab und versetzt das Destillat mit dem gleichen Volumen des Acetylacetonthalliumreagens; es entsteht entweder sofort, oder nach einiger Zeit eine gelbliche Trübung, die sich allmählich in den charakteristischen orangegelben Nd. verwandelt. Es ist so noch 1% CS_2 im Ölgemisch sicher nachzuweisen. Keines der benutzten schwefelhaltigen Öle (Rüböl etc.) zeigt ähnliche Färbung oder Fällung. (Farbenzeitung **19**. 698—700. 27/12. 1913. Chem. Abt. hygien.-chem. Lab. Bayr. Militärärztl. Akademie München.) BLOCH.

R. Seibriger, *Die direkte Extraktbestimmung als Faktor der Braugerstenbewertung mit Berücksichtigung diesjähriger Gersten.* In einer Tabelle sind Eiweißzahlen und Extraktgehalte verschiedener *Gersten* 1913 zusammengestellt. Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß Gersten mit gleichem Eiweißgehalt Differenzen in den Extraktgehalten bis zu 4,8% aufweisen. Die Eiweißbest. genügt also niemals zur Ermittlung der Extraktzahl. Die zuverlässigste Bewertung der Gerste auf Extraktertrag durch direkte Extraktbest. Die wesentlichsten Unterlagen zur Beurteilung der zur Vermälzung bestimmten Gersten sind Wasserbest., Keimfähigkeit, Eiweiß- und direkte Extraktbest. (Wchschr. f. Brauerei **30**. 649—51. 27/12. 1913. Rohstoff- u. Stickstofflab. d. Vers.- u. Lehranstalt f. Brauerei in Berlin.) SCHÖNFELD.

W. Windisch und **M. Glaubitz**, *Über den Einfluß der Verdünnung der Maische auf die bei der Untersuchung des Malzes nach dem Kongreßverfahren berechneten Extraktausbeute.* Über den Einfluß der Verdünnung der *Maische* auf die Extraktausbeute bei Benutzung verschiedener Extrakttabellen (BALLING, WINDISCH, MOHR) teilen die Vff. folgendes mit. Die nach der Proportionalitätsmethode berechnete Extraktausbeute des Malzes ändert sich je nach der Verdünnung der Maische, sowohl bei Benutzung der BALLING- wie der WINDISCHschen Tabelle. Im allgemeinen erhält man bei einer Verdünnung der Maischen auf 12%ige Würzen nach den beiden Tabellen höhere Extraktzahlen als bei 8,5%ig. Verdünnung. Der Unterschied ist in der Verdünnung der Würze und nicht in den Maisch- und Extraktionsverhältnissen begründet. Die Tabelle von K. WINDISCH für die Ermittlung des Rohrzuckergehalts in Rohrzuckerlsgg. besitzt einen höheren Grad von Genauigkeit als die BALLINGsche Tabelle. (Wchschr. f. Brauerei **31**. 1—4. 3/1.) SCHÖNFELD.

F. Schönfeld und **E. Künzel**, *Die Glykogenbestimmung in der Hefe.* Zur *Glykogenbestimmung* empfehlen die Vff. folgende Modifikation der PFLÜGERschen Methode (PFLÜGERs Archiv für die gesamte Physiologie **129**. 362). Das in einer

Hefenwanne kurze Zeit gewässerte Hefenmaterial wird abgepreßt u. zu kleineren Würstchen gemahlen. 10—15 g werden mit 25 ccm 60%ig. KOH 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Abkühlung wird der Inhalt mit 50 ccm destilliertem Wasser in ein größeres Gefäß übergespült, das Glykogen mit 200 ccm A. (96%ig) gefüllt u. über Nacht stehen gelassen. Die Fl. wird abgesaugt u. der Nd. mit 66%ig. A., darauf mit absol. A. und mit Ä. gewaschen. Nun werden die Gefäße u. der Nd. mit h. W. gewaschen, um das Glykogen zu lösen. Das Filtrat wird in einem 200 ccm-Kolben mit HCl (D. 1,19) neutralisiert. Darauf wird mit 10 ccm HCl durch 3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade invertiert. In 25 ccm der mit KOH neutralisierten und auf 200 ccm aufgefüllten Lsg. wird das Glykogen als Dextrose bestimmt. Glykogen = Dextrose 0,927. (Wchschr. f. Brauerei **31**. 9—12. 10/1.)
SCHÖNFELD.

A. Guttmann, *Zur Beurteilung von Fructus Papaveris.* Verss. mit selbstgesammeltem, vollständig sandfreiem Material ergaben, daß unreife Mohnkapseln durchschnittlich in der Asche 2,94—3,24% SiO_2 enthalten, während die reifen Kapseln in der Asche 4,06—6,90% SiO_2 ergaben. Für die Praxis ist diese Bestimmungsmethode jedoch nicht anwendbar, da wohl nie vollständig sandfreies Material zur Verarbeitung gelangt. An ihrer Stelle leistet jedoch die Prüfung u. Mk. gute Dienste. Bei unreifen Kapseln findet man eine nur teilweise ganz schwach verkieselte Epidermis, während reife Kapseln massenhaft große, mehrschichtige, stark verkieselte Zellgruppen in der Epidermis und den Gefäßbündeln enthalten. (Pharm. Post **47**. 9. 7/1.) GRIMME.

John Alexander Milroy, *Einige Beobachtungen über die Harnstoffbestimmung.* Vf. benutzt die SÖRENSENsche oder *Formoltitration* zur Best. des *Harnstoffs im Harn.* In einer ersten Probe wird durch Formoltitration der Ammoniak- u. Amino-N bestimmt, während in einer zweiten Probe nach Hydrolyse des Harnstoffs mit HCl oder H_2SO_4 im Autoklaven bei 155° während $1^1/_2$ Stdn. der Gesamt-N-Gehalt, aus dem NH_3, den Aminosäuren und dem Harnstoff herrührend, bestimmt wird. Die Differenz der ersten u zweiten Formoltitration ergibt den Harnstoff-N, wobei der Fehler, der durch eventuelle Hydrolyse von Hippursäure und Polypeptiden während der Erhitzung im Autoklaven entstehen kann, als gering zu vernachlässigen ist. Als Indicator benutzt Vf. Methylrot wegen seiner Empfindlichkeit gegenüber schwachen Basen u. Phenolphthalein wegen seiner Empfindlichkeit für schwache Säuren. (Biochem. Journ. **7**. 399—409. Juli. [11/6.] 1913. Queens University of Belfast.) FRANCK.

S. C. Süntola, *Die Bestimmung des gewöhnlichen Terpentins im venetianischen Terpentin nach dem Verfahren von L. C. Walbum.* Im Archiv for Pharmaci og Chemi gibt WALBUM folgende Methode zur Best. von gewöhnlichem Terpentin in venetianischem Terpentin: 10 g der Probe werden in 30 g Ä. gel. und in verschlossener Flasche bei 29,5° gehalten. Nach 10 Minuten versetzt man mit 8 ccm 2-n. NH_3 derselben Temp. Die hierdurch entstehende klare Fl. soll nach höchstens 11 Minuten zu einer Gallerte erstarren. Nachprüfungen des Verf. durch Vf. ergaben, daß die Größe der Verfälschung nicht direkt proportional der Länge der Erstarrungszeit ist, und daß die Methode noch nicht zu empfehlen ist. (Pharm. Zentralhalle **55**. 2—4. 1/1. 1914. [Oktober 1913.] Helsingfors.) GRIMME.

Hans Wolff, *Beiträge zur Untersuchung von gebleichtem Schellack. I.* Die Unters. des gebleichten *Schellacks* auf Reinheit erfolgt durch Extraktion mit PAe., Ä. und Bzl. und Ermittlung der Menge des Benzolextraktes. Der Schellack wird mit der doppelten Sandmenge zerrieben und in einem Leinwandsäckchen mit PAe.

extrahiert während 3 Stdn. Die M. wird darauf in einem Mörser mit Ä. behandelt, bis zur Trockne mit Sand zerrieben u. mit Ä., darauf in gleicher Weise mit Bzl. extrahiert. Bei den meisten untersuchten Schellacksorten erhielt Vf. Benzolextraktionszahlen 4—5%. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **21.** 4—5. Januar. Friedrichstd. Lab. Berlin NW.) SCHÖNFELD.

R. Richter, *Beitrag zur Prüfung der Tinkturen.* Bei einer Nachprüfung der ANSELMINOschen Methode, in Tinkturen den Alkoholgehalt aus der sogenannten Erhöhungszahl (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **23.** 291; C. **1913.** I. 2172) zu berechnen, fand Vf., daß es meistens unmöglich ist, die *Erhöhungszahl* auf unmittelbarem Wege durch Auflösen des Trockenextrakts im Lösungsmittel zu bestimmen, da das Extrakt nach dem Trocknen sich nur mehr unvollständig löst. Es ist daher vorteilhafter, die Erhöhungszahl zu berechnen aus der Formel $E = \frac{a-b}{tr}$, wobei E = Erhöhungszahl, a = D. der Tinktur, b = D. des Lösungsmittels und tr = Trockenrückstand von 100 g Tinktur. Da zwischen Extraktgehalt und Trockenrückstand einer Tinktur erfahrungsgemäß Unterschiede herrschen infolge Verdampfens flüchtiger Extraktstoffe, so bedingt obige Berechnungsart in gewissen Fällen einen Fehler, der jedoch in der Praxis außer acht gelassen werden kann, da in der Berechnung des Gehaltes an A. der Tinktur die Abweichung nur ca. 0,9% ausmacht. (Pharm. Zentralhalle **55.** 23—33. 8/1. Großschweidnitz.) GRIMME.

Robert M. Chapin, *Die Wertbestimmung von Quecksilberchloridtabletten.* 5 Tabletten werden gewogen und mit W. auf 100 ccm gel. Filtrieren und vom Filtrate die ersten 20 ccm verwerfen. 10 ccm Filtrat (= $^1/_2$ Tablette) in einem 250 ccm-Erlenmeyer mit Glasstopfen mit 2,5 g gepulvertem KJ bis zur Lsg. schütteln, Kolbenwände mit 20 ccm n. KOH abspülen, 3 ccm 37%ige Formaldehydlsg. zugeben und unter öfterem Umschütteln 10 Minuten stehen lassen. Kolbenwände mit einer Mischung aus 5 ccm Essigsäure (36%ig) + 25 ccm W. abspülen und unter beständigem Umschwenken mit 25 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. versetzen. Kolben verschließen, 3 Minuten schütteln und dann 2 Minuten stehen lassen. Jodüberschuß mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. zurücktitrieren (Indicator Stärkelsg.). Verbrauchte ccm Thiosulfatlsg. × 0,0271 = Gewicht $HgCl_2$ in 1 Tablette. — Zur Best. des Gehaltes an NH_4Cl gibt man je 5 ccm obiger Tablettenlsg. in zwei 150 ccm-Erlenmeyer und versetzt mit 2 ccm 20%ig. KJ-Lsg. 37%ige Formaldehydlsg. wird mit dem gleichen Vol. W. verd., 20 ccm der Mischung neutralisiert man nach Zugabe von 0,5 ccm Phenolphthaleinlsg. mit $^1/_{10}$-n. KOH und vermischt mit dem Inhalt des einen Kolbens (A). Den Inhalt des anderen Kolbens (B) verd. man auf ca. 65 ccm. A verd. man mit 25 ccm W. und titriert mit $^1/_{10}$-n. KOH auf den Farbenton von B. B wird mit $^1/_{10}$-n. KOH oder HCl je nach Rk. nach Zusatz von Methylorange auf neutral titriert. Bei Titration mit S. addiert man die verbrauchten ccm zu der Titration von B, bei Laugetitration wird subtrahiert. Resultat in ccm × 0,0214 = Gewicht NH_4Cl in 1 Tablette. (Amer. Journ. Pharm. **86.** 1—6. Januar. U. S. Dept. of Agric. Bureau of Animal Industry.) GRIMME.

Ernst Kraft, *Die Analyse von Magensaft, Auswurf, Faeces und Blut.* Praktische Winke für die einwandfreie Entnahme des Untersuchungsmaterials, seine Unters. und die Bewertung der Untersuchungsbefunde. (Apoth.-Ztg. **29.** 38. 10/1. Bad Kissingen. Chem.-bakt. Lab.) GRIMME.

Heinrich Loebell, *Zur Untersuchung von Asphalten.* Einwendungen gegen das von MARCUSSON beschriebene Verf. zur *Unterscheidung von Natur- und Kunst-*

asphalten (vgl. MARCUSSON, Chem.-Ztg. **36**. 801; C. **1912**. II. 643). (Chem.-Ztg. **38**. 18—20. 3/1. Paris.) JUNG.

J. Marcusson, *Die Untersuchung des Harzleims.* Der von DALÉN (Chem. Technologie des Papiers, 1911) angegebene Prüfungsgang ist für die Unters. des normal zusammengesetzten *Harzleims* bestimmt, versagt dagegen bei Harzleimsorten, welche neben Harz und harzsaurem Na noch andere leimend wirkende Stoffe enthalten; als solche kommen tierischer Leim, Pflanzenleim, Casein, Albumin, Stärke usw. in Betracht. Man prüft zunächst die Löslichkeit in A. Normaler Leim ist l. in k. A., die erwähnten Zusatzstoffe sind unl. in A. Die in A. unl. Stoffe werden auf N und Asche untersucht. Sind die Stoffe N-frei, so ist auf Stärke, Dextrin, Viscose und Pflanzenschleime zu prüfen; sind sie N-haltig, so muß auf tierischen Leim, Albumin, Kleber und Casein untersucht werden, sowie suf N-freie Zusatzstoffe. Die Unters. des in A. l. Teiles erfolgt nach den Angaben DALÉNS. (Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. **21**. 1—3. Jan. Kgl. Materialprüfungsamt.) SCHÖNFELD.

Technische Chemie.

Aumann, *Über die Trinkwassersterilisation mit Salzsäure-Brom-Bromkalium (Dr. Riegel).* Ähnlich wie SCHUMBURG verwendet RIEGEL zur Trinkwassersterilisation das Brom; das überschüssige Brom wird durch Natr. subsulfurosum beseitigt. RIEGEL verwendet 2 g 25%ige Salzsäure, 0,06 g Brom u. 0,06 g Bromkalium. Die gewählten Brommengen entsprechen der SCHUMBURGschen Angabe, neu ist in dem Verf. die gleichzeitige Anwendung von Salzsäure. Die Verss. ergaben, daß es in keinem Falle gelang, nach der vorschriftsmäßig ausgeführten Desinfektion nach RIEGEL spezifische Keime in W. nachzuweisen. Die Verpackung der benutzten Chemikalien in Ampullen ist wegen der großen Zerbrechlichkeit der letzteren als ungeeignet zu bezeichnen. (Deutsche Militärärztl. Ztschr. **43**. 55—58. 20/1. Berlin. Hygien.-bakteriol. Abt. bei d. Kaiser Wilhelms-Akademie.) PROSKAUER.

Arno Müller und **Ludwig R. Fresenius**, *Die Beeinflussung der biologischen Abwasserreinigung durch Endlaugen aus Chlorkaliumfabriken.* In der vorliegenden Arbeit ist der Einfluß der Versalzung mit Endlaugen aus Chlorkaliumfabriken auf die bei der biologischen Abwasserreinigung sich abspielenden Vorgänge experimentell geprüft worden. Zu diesem Zwecke wurden Verss. an kleinen mit städtischem Abwasser beschickten Tropfkörpern angestellt. Die Körper arbeiteten, wie die chemischen Unterss. ergaben, bei Beginn der Verss. so gleichmäßig, daß auch eine geringe Beeinflussung beim Vergleich des Reinigungseffektes des versalzenen Körpers mit dem eines unversalzenen Kontrollkörpers zum Ausdruck kommen mußte. Die Verss. ergaben, daß eine gleichmäßige Versalzung durch Endlauge, so daß der Gehalt des Rohwassers an Chlorionen um 3000 mg pro l gesteigert wurde, auf die biologischen Reinigungsvorgänge ohne erkennbaren Einfluß blieb. Auch bei stärkerer Belastung mit ebenso versalzenem Rohwasser arbeitete der versalzene und unversalzene Körper gleichmäßig. Eine weitere Steigerung der Versalzung führte zur erkennbaren Schädigung derart, daß durch Versalzung um etwa 6000 mg pro l der Nitratgehalt im Ablauf bereits verringert wurde, während bei einer solchen um etwa 20000 mg Nitratgehalt im Ablauf überhaupt nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Ein Einfluß der Versalzung auf die Abnahme der Oxydierbarkeit ließ sich nicht mit Sicherheit erkennen. — Bei entsprechenden Versalzungen durch Chlornatrium war die Schädigung geringer. Auch bei Versalzungen um etwa 20000 mg Cl pro l wurde hier noch Nitrat im Ablauf gefunden.

In ungenügend gereinigtem Abwasser wurde der Eintritt der Fäulnis durch die Versalzung mit Endlauge verzögert und unter Umständen völlig unterdrückt. Durch mäßige Verdünnung mit reinem W. ließ sich die konservierende Wrkg. wieder aufheben, so daß Fäulnis eintrat. — Die Zahl der auf Gelatine und bei 37° auf Agar wachsenden Bakterien wurde durch Endlaugenversalzung um etwa 1500 mg Chlor im l nicht eindeutig beeinflußt. Bei einer doppelt so hohen Versalzung war eine deutliche Keimverminderung festzustellen. Bei noch höheren Versalzungen wurde der Keimgehalt des Rohwassers noch weiter herabgedrückt, die durch den Tropfkörper bedingte Keimverminderung aber wurde wieder geringer. Das Absetzen der Bakterien wurde durch die höhere D. der versalzenen Wässer verzögert, so daß diese erheblich länger getrübt blieben als die unversalzenen Kontrollproben. Die in den Abläufen sich entwickelnden Mikroorganismen, mit Ausnahme der Bakterien, ließen bis zu einer Versalzung um 3000 mg Chlor im l keine Schädigung erkennen. Bei steigender Versalzung wurden einzelne Arten zurückgedrängt, bei 20000 mg Chlor im l wurde die Entw. der niederen Fauna und Flora fast völlig unterdrückt. — In Nährlsgg. wurde, wie Verss. mit Reinkulturen von Nitratbildnern ergaben, durch Endlaugenversalzungen zwischen 600 und 6000 mg Chlor im l die Nitrifikation ein wenig begünstigt, bei einer Versalzung mit mehr als 7000 mg Chlor im l war dagegen schon eine starke Schädigung dieses Vorganges zu merken.

Es ist anzunehmen, daß auch in einem Flußwasser eine Versalzung bis zu 3000 mg Chlor im l, entsprechend 5000 mg Chlornatrium oder 4000 mg Chlormagnesium im l, keinen schädlichen Einfluß auf die biologischen Vorgänge bei der Selbstreinigung hat. Auch höhere Salzmengen sind wahrscheinlich noch ertragbar, bei 6000 mg Chlor im l aber dürfte eine Schädigung bereits stattfinden. Die vom Reichsgesundheitsrat bisher unter Berücksichtigung aller bei der Benutzung von Flußwasser durch Menschen und Tiere in Frage kommenden Interessen festgesetzte Versalzungsgrenze des Flußwassers liegt erheblich tiefer, nämlich 450 mg Chlor im l. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **45**. 491—517. Dezember [Juni] 1913. Berlin.) PROSKAUER.

Aurél Nemes, *Vergleichende Röstversuche mit Feinkies in wirtschaftlicher Hinsicht.* Bemerkungen zu den Angaben von KEPPELER (vgl. Chem.-Ztg. **37**. 1219; C. **1913**. II. 1779). (Chem.-Ztg. **38**. 2—3. 1/1. Brüssel.) BLOCH.

P. W. Uhlmann, *Norwegischer und spanischer Kies als Rohmaterial für die Schwefelsäurefabrikation.* Der Vf. unterzieht die Resultate von KEPPELER (vgl. Chem.-Ztg. **37**. 1219; C. **1913**. II. 1779) einer Prüfung (vgl. auch das vorst. Ref.). (Chem.-Ztg. **38**. 59—60. 13/1. Berlin.) BLOCH.

Ferdinand R. von Arlt, *Arten und Entstehung der Hydraulite.* (Vortrag auf der 85. Versammlung Deutscher Naturforscher u. Ärzte in Wien, 21. bis 28. September 1913.) Nach dem Vorschlage ZULKOWSKIS werden unter „Hydrauliten" die wesentlichen Träger der hydraulischen Eigenschaften hydraulischer Mörtelstoffe verstanden. Nach dem Vorschlage des Vfs. lassen sich dann krystalline und amorphe Hydraulite unterscheiden; von lezteren scheinen die glasigen eine besondere Stellung einzunehmen. Vf. geht zusammenfassend des näheren auf diese Verhältnisse ein. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **16**. 292—93. 1/11. 1913. Wien.) RÜHLE.

W. A. Bradbury, *Das Rosten von Eisen in Wasser.* Aus seinen Verss. schließt der Vf., daß die Ursache des *Rostens* von *Eisen* im Wasser der in ihm gelöste O und CO_2 sind. Der Sauerstoff wirkt in doppelter Weise: er verbindet sich mit

nascierendem Wasserstoff u. verwandelt gebildetes Eisenbicarbonat in Rost. $MgCl_2$ greift in der Hitze u. in der Kälte bei Atmosphärendruck Eisen nicht an. (Chem. News **108**. 307—8. 26/12. 1913.) JUNG.

Arthur Klein, *Über Holzcellulose.* Orientierender Vortrag über Rohstoffe und Industrie der Holzcellulose. (Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 692—94. 21/11. [13/10.] 1913. Budapest.) HÖHN.

E. Weber, *Die in der Kampagne 1912/13 untersuchten Malze.* Bericht über die Untersuchung von 5634 Gerstenmalzen und 35 Weizenmalzen. (Wchschr. f. Brauerei **30**. 658—61. 27/12. 1913.) SCHÖNFELD.

August Wagner, *Über das Bleichen von Cottonöl, Sesamöl und Sojabohnenöl mit Tonsil.* Tonsil, Marke AC vom Tonwerk Moosburg bei München, hat bei Verss. des Vfs. gegenüber andern Erden höchste Bleichkraft bei geringstem %-Satz von angewendetem Bleichmaterial erwiesen und im Geschmack durchaus edle Speiseöle ergeben. Die Filterpressen zeigten dabei eine sehr große Leistungsfähigkeit, sehr geringen Ölverlust u. Ersparnis an Filtertuch. (Seifensieder-Ztg. **40**. 1225—26. 12/11. [22/10.] 1913.) ROTH-Cöthen.

K. Müller, *Über Talgit.* Der Zweck der Verss. war, das von der Firma SCHICHT, A.-G., fabrizierte Hydrierungsprodukt *Talgit* auf dessen Verwendbarkeit für die Stearin- u. Seifenindustrie zu prüfen. Aus den analytischen Daten der Fettsäuren ergibt sich eine Ausbeute von ca. 50% festen Fettsäuren (Stearin). Der Titer des Stearins war auffallend niedrig (48,7°). Die aus dem Produkt hergestellte Seife war weiß, die Waschkraft u. Schaumfähigkeit war jedoch sehr gering. Die Umwandlung von flüssigen Fettsäuren in feste Produkte hat nach dem Vf. für die Seifenindustrie keinen Wert. (Seifensieder-Ztg. **40**. 1376—77. 17/12. 1913. Brünn.) SCHÖNFELD.

Hugo Dubovitz, *Über die Verwendung von hydrierten Fetten in der Stearinindustrie.* Eine Erwiderung an MÜLLER. (Vgl. vorstehendes Ref.) (Seifensieder-Ztg. **40**. 1445. 31/12. 1913.) SCHÖNFELD.

Bela Lach, *Über die Entfärbung von vegetabilischen Ölen.* Vegetabilische Öle, anscheinend von gleicher Qualität, verhalten sich, je nach dem Alter usw., verschieden bei dem Bleichprozeß. Der Vf. empfiehlt deshalb, vor Einkauf der Ölsorten die Muster einem Bleichversuche zu unterwerfen, indem man 100 g des Öles auf 90—100° erwärmt, 5 g Tonsil A.C zusetzt, während 15 Minuten rührt u. filtriert. (Seifensieder-Ztg. **40**. 1442. 31/12. 1913.) SCHÖNFELD.

A. Reychler, *Beiträge zum Studium der Seifen.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique **26**. 193; **27**. 110. 127; C. **1912**. II. 493; **1913**. II. 132. 1376.) Die von PETROFF (C. **1913**. II. 1348) beschriebenen Eigenschaften der Sulfosäuren aus Mineralölen u. Naphthadestillaten (sie verteilen sich zwischen der KW-stoffschicht und der Gudronschicht) zeigt auch die *Cetylsulfosäure.* Die Ausbeute an *Diäthylcetylamin*, $(C_2H_5)_2C_{16}H_{33}\cdot N$, wird bedeutend erhöht, wenn man das rohe Reaktionsprod. von Triäthylamin und Cetyljodid mit AgO behandelt. Die Verb. ist aber weniger rein. Über das Vermögen des Hydrochlorids, $C_{16}H_{33}(C_2H_5)_2\cdot N\cdot HCl$, Fette zu emulgieren und Wollsträhne zu waschen, wird folgendes mitgeteilt: Eine 0,0333-n. Lsg. des Hydrochlorids ist schwach opalescierend und schäumt beim Schütteln. Emulsionen, gebildet durch 1 g des Hydrochlorids (0,0333-n.), 0,05 bis

0,1 g Petroleum, 33,3 ccm $^1/_{10}$-n. S und 66,7 ccm W. sind dauernd und stark schäumend. 0,0333-n. und 0,01655-n. Lsgg. besitzen gegen fetthaltige Wolle eine starke Waschkraft. Der Mechanismus der Entfettung und die Konstitution der Seifenlösungen ergeben sich aus den in früheren Arbeiten (Bull. Soc. Chim. Belgique **27**. 127) beschriebenen Betrachtungen des Vfs. Die KW-stoffreste bilden die „hydrophobe", ≡NH bildet die „hydrophile" Gruppe. (Bull. Soc. Chim. Belgique **27**. 300—3. Nov. 1913.) SCHÖNFELD.

P. Rohland, *Die Kolloidchemie und die Seifen- und Parfümfabrikation.* Der Vf. bespricht die Zusammenhänge zwischen der Kolloidchemie und der Seifen- u. Parfümfabrikation. (Seifensieder-Ztg. **40**. 1345—46. 10/12. 1913.) SCHÖNFELD.

J. Davidsohn, *Zur Frage der Pfeilringspaltung.* An Stelle des TWITCHELLschen Reaktivs wird von den Vereinigten Chemischen Werken in Charlottenburg unter dem Namen Pfeilringspalter ein neuer Fettspalter in den Handel gebracht, der vor allem hellere Fettsäuren als das TWITCHELLsche Reaktiv ergeben soll. Da dies aber von anderer Seite bestritten wird, hat Vf. im Laboratorium vergleichende Spaltungsverss. von Erdnußöl, von Talg, bezw. von einem Gemisch von Cocosöl, Palmkernöl u. Sesamöl einmal mit dem TWITCHELLschen Reaktiv, dann mit dem Pfeilringspalter ausgeführt. Bei diesen Verss. waren die mit dem Pfeilringspalter erzielten Fettsäuren durchweg heller als die TWITCHELLschen Fettsäuren. (Seifensieder-Ztg. **40**. 1167—68. 29/10. 1913. Lehrinst. f. Seifenind. Berlin.) ROTH-Cöthen.

Hugo Dubovitz, *Die Reinigung des Glycerinwassers und deren Einfluß auf das Rohglycerin.* Die Verunreinigungen des Glycerinwassers rühren z. T. aus dem zur Spaltung verwendeten W. her, z. T. aus dem bei der Spaltung verwandten Reagens und z. T. aus dem Fett. Vf. bespricht die Art dieser Verunreinigungen, nach deren Natur sich die Reinigungsweise der Glycerinwässer richten muß. Vf. beschreibt einige in der Praxis bewährte Reinigungsmethoden von Glycerinwasser, das durch Autoklavenspaltung a) durch Kalk, b) durch Magnesia und c) durch Zink gewonnen ist. (Seifensieder-Ztg. **40**. 1222—24. 12/11. 1913. Budapest.) ROTH-Cöthen.

Stan. Ljubowski, *Das Kabelwachs.* Dieses Wachs soll F. 55—65° zeigen, keine unter 180° flüchtigen Bestandteile enthalten, nicht bröcklig, kurz, klebrig, ranzig, oxydierend oder säurehaltig sein oder werden, gegen W., Wasserdampf, Säuredämpfe, event. auch gegen schwache Alkalien sich indifferent verhalten und natürlich nicht zu teuer sein. Diesen Ansprüchen entspricht das auf 200° längere Zeit erhitzte Erdwachs oder der Ozokerit. Der rohe unraffinierte Ozokerit eignet sich für die schwarzen Isoliermassen, der gereinigte oder das Ceresin für die weißen oder rosafarbigen MM. Bei dem hohen Preis des Ozokerits enthalten aber auch erstklassige Kabelwachskompositionen nur einen gewissen Prozentsatz an Ozokerit, daneben vielleicht etwas Ceresinrückstand (Pitch), meistens aber Paraffin, Pech u. dgl. Man verwendet für diese Zwecke auch Zusätze von Rohmontanwachs und Montanpitch; für hellfarbige Isoliermassen wird gewöhnlich eine Komposition von Paraffin, Japanwachs, Harz mit oder ohne Carnaubawachszusatz als Kabelwachs verwandt. Vf. gibt die Zus. von schwarzen, naturgelben u. weißen Kabelwachsen an und beschreibt ihre Herst. (Seifensieder-Ztg. **40**. 1174—75. 29/10. 1913.) ROTH-Cöthen.

Ernst Beutel, *Beiträge zur Kenntnis der Lüstersudfärbung.* Lüstersudfärbungen sind *Metallfärbungen*, die durch Eintauchen blanker Metalle und Legierungen in h. Lsgg. best. Verbb. (Sude) auf die Art entstehen, daß sich zu-

sammenhängende, die Farbenerscheinungen dünner Blättchen zeigende Häutchen durchscheinender Stoffe niederschlagen. Im wesentlichen existieren 4 Gruppen von Lüstersudrezepten; komplexe Thiosulfate, komplexe Tartrate in alkal. Lsg., Mischungen von Thiosulfaten und Tartraten, schließlich alkal., mit Milch- oder Rohrzucker versetzte Kupfersalzlösungen. In der 1. Gruppe spielen Pb und Cu die Hauptrolle, in der 2. und 4. das Cu, in der 3. finden sich neben Cu und Pb auch Sn, Sb u. As. — Bei der Färbung von Messing in einem Sud aus Bleiacetat und Natriumthiosulfat ergab sich eine geringe Gewichtszunahme bei der Färbung von Goldgelb bis Blau. Im wesentlichen ergaben die Verss. des Vfs., daß der Prozeß der Lüstersudfärbung mittels Lsgg. von Bleisalzen u. überschüss. Natriumthiosulfat ein elektrochemischer Vorgang ist, bei dem sich bei sehr geringer Stromstärke kathodisch PbS in äußerst dünnen, zusammenhängenden Schichten ausscheidet. Auch in den übrigen Lüstersuden dürfte es sich um elektrochemische Vorgänge handeln, bei denen sich dichte Überzüge von Kupfer-, Zinn- u. Antimonsulfid (aus den Natriumthiosulfat enthaltenden Suden) u. von Cuprooxyd (aus den alkal. Tartratlösungen) bilden. (Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 700—2. 21/11. [10/10.] 1913. Wien. Lab. d. Chem.-Techn. Abt. d. Lehrmittelbureaus f. gewerbl. Unterrichtsanstst.) HÖHN.

Peter Pooth, *Die Harze, ihre Verwendung und Untersuchung im Wandel der Zeiten.* Kurze Übersicht über das, was in früheren Jahrhunderten über die technische Verwendung und Unters. der Harze bekannt war. (Farbenzeitung **19**. 701 bis 702. 27/12. 1913.) BLOCH.

L. V. Redman, A. J. Weith und **F. P. Brock**, *Synthetische Harze.* Eine eingehende Literaturzusammenstellung. Berücksichtigt werden die Kondensationsprodd. von Phenolen mit Hexamethylentetramin, Kondensationen von Salicylaten, Oxybenzylalkoholen und aromatischen KW-stoffen mit Formaldehyd, ihre Neben- und Endprodd., sowie die physikalischen und dielektrischen Eigenschaften der synthetischen Harze. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 3—16. Januar 1914. [30/10. 1913.] Lawrence. Abteil. für industrielle Unterss. der Kansas-Univ.) GRIMME.

E. M. Holmes, *Santelholzöl.* Zusammenfassender Bericht über den Handel u. die Herkunft der verschiedenen Santelholzöle mit besonderer Rücksicht auf Heimat, botanische Zugehörigkeit und Krankheiten der Bäume. (Amer. Journ. Pharm **86**. 31—37. Januar.) GRIMME.

Gustav Bonwitt, *Einiges über Kunststoffe.* Vortrag über Darst. und Eigenschaften *celluloidartiger Massen* aus *Acetylcellulose* und von *Gallalith.* (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 1—2. 2/1. 1914. [26/11. 1913.] Berlin.) JUNG.

J. Davidsohn, *Einiges über Naphthensäuren und naphthensaures Natrium.* Um die Bedeutung von *Naphthenseifen* als Waschmittel zu prüfen, wurde zunächst das Verhalten von Naphthenseifen Kochsalz gegenüber untersucht. Zum vollständigen Aussalzen von naphthensaurem Natrium ist noch mehr Kochsalz erforderlich als zum Aussalzen von Cocos- oder Palmkernölseife. Weitere Verss. zeigten, daß naphthensaures Natrium noch viel schwächer dissoziiert als Cocos- u. Palmkernölseifen, Naphthenseife dissoziiert überhaupt von allen Seifen am schwächsten; wird also in wss. Lsg. am wenigsten hydrolytisch gespalten und dürfte besonders durch diese Eigenschaft als wertvolles Waschmittel speziell in der Textilindustrie Verwendung finden. Verss. über die Emulsionsfähigkeit ergaben, daß der Naphthen-

seife ein größeres Emulsionsvermögen als der Talgseife zukommt. Das von LIDOW (Seifensieder-Ztg. **1911**. 791) erwähnte, dem Türkischrotöl analoge Sulfurierungsprod. von Naphthensäuren, konnte auf keine Weise erhalten werden. (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 2—4. 2/1. 1914. [21/11. 1913.] Lehrinst. f. d. Seifenindustr. Berlin.) JUNG.

A. Junk, *Über die Verunreinigung des Kaliumchlorates mit Kaliumbromat und die Gefahren einer etwaigen Selbstentzündung von Chloratsätzen, die aus einem solchen Material hergestellt sind.* Die von GARTENMEISTER (Chem.-Ztg. **31**. 174; **32**. 677; C. **1907**. I. 1565; **1908**. II. 827) in Kaliumchlorat beobachtete Verunreinigung ist *Kaliumbromat* (vgl. KLOPSTOCK, Chem.-Ztg. **33**. 21; C. **1909**. I. 579). Dieses findet sich in den elektrolytisch dargestellten Chloraten, während die nach dem alten Verf. gewonnenen praktisch davon frei sind. Es rührt vom Ausgangsmaterial, den bromhaltigen Staßfurter Chlorkaliumlaugen, her. — Die k. Lsgg. bromathaltiger Chlorate geben mit Jodkaliumstärkelösung u. verd. H_2SO_4 sofort eine starke Blaufärbung, während reines Chlorat erst nach längerer Zeit schwache Bläuung zeigt. Als praktisch frei von Bromat sind solche Proben anzusehen, die innerhalb 10 Min. keine oder nur eine schwache Blaufärbung geben. Die Best. des Bromats erfolgte sowohl durch Titration des nach 1-stdg. Stehen einer verd. Lsg. mit KJ und HCl im Dunkeln (die Rk. ist bei Zimmertemperatur erst nach ca. $^1/_2$ Stde. beendet) ausgeschiedenen J, als auch durch Überführung von 10—20 g des Chlorats in Chlorid durch vorsichtiges Erhitzen auf ca. 500° und weitere Behandlung nach der FRESENIUSschen Methode zur Best. von Brom- u. Jodsalzen in Mineralwässern. — Einzelne Sorten von elektrolytisch dargest. Kaliumchlorat enthielten recht beträchtliche Mengen $KBrO_3$ (0,60 und 0,54%); bei der Mehrzahl der Proben lag der Bromatgehalt unter oder nicht wesentlich über 0,1%.

Die Annahme GARENMEISTERS, daß die Verunreinigung mit Bromat Anlaß zur Selbstentzündung von Chloratsätzen aus solchem Material gibt, trifft nicht zu; die Verunreinigung des Schwefels durch einen etwa vorhandenen Säuregehalt spielt eine größere Rolle als der Gehalt an Bromat. — Die Forderung, ein für die Zwecke der Sprengstoffindustrie bestimmtes Kaliumchlorat müßte frei sein von Bromat, ist zu weitgehend. Im allgemeinen genügt das von der elektrolytisch arbeitenden Kaliumchloratindustrie hergest. Prod. den für die Herstellung von Chloratsprengstoffen zu stellenden Anforderungen. Für Feuerwerkssätze ist reines Material zu fordern und vor allem müssen auch die anderen Bestandteile, insbesondere der Schwefel, rein, namentlich säurefrei, sein. Für Sätze zu Zündhütchen und Sprengkapseln ist unbedingte Reinheit geboten. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **8**. 412—14. 1/11. 430—32. 15/11. 1913. Berlin. Militärversuchsamt.) HÖHN.

Clas Herlin, *Über Brisanz.* Vortrag über Begriff und Messung der Brisanz, ihren Zusammenhang mit Detonationsgeschwindigkeit, Besatz und anderen Faktoren. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **8**. 448—52. 1/12. [10/4.] 1913. Vinterviken.) HÖHN.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 269065 vom 16/2. 1913. [12/1. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Färbungen auf der Faser.* Es wurde gefunden, daß man Färbungen auf der Faser erhält, welche sich durch wertvolle Nuancen u. gute Echtheitseigen-

schaften, sowie durch eine sehr gute Ätzbarkeit auszeichnen, wenn man das Acetonkondensationsprod. der *1,8-Naphthylendiamin-4-sulfosäure* nach Art des β-Naphthols auf die Faser aufbringt u. mit unsulfierten Diazoverbb. entwickelt. Man kann die genannte Acetonverb. auch auf bereits mit β-Naphthol präparierte Ware aufdrucken und alsdann entwickeln oder sie neben oder im Gemisch mit anderen Komponenten verwenden.

Kl. 8m. Nr. 269326 vom 22/6. 1911. [17/1. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Herstellung echter blauer Färbungen auf Wolle*, darin bestehend, daß man den Farbstoff: 4-Methyl-2-aminophenol-6-sulfosäureazo-β-naphthol in Ggw. von Chrombeizen ausfärbt.

Kl. 8m. Nr. 269592 vom 6/8. 1911. [23/1. 1914].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zum Färben von schweren und dichten Baumwoll- oder Leinenstoffen mit Küpenfarben.* Es wird das Färben nicht mit Hydrosulfit allein, sondern, um ein besseres Durchfärben der Gewebe zu erzielen, unter Zusatz von Schwefelnatrium vorgenommen, u. zwar z. B. in der Weise, daß zuerst mit Schwefelnatrium längere Zeit kochend gefärbt u. dann dem Färbebad Hydrosulfit zugegeben wird.

Kl. 12d. Nr. 269115 vom 16/4. 1913. [12/1. 1914].

Rudolf Hömberg, Berlin, **Carl Brahm**, Charlottenburg, und **Hans Mühsam**, Berlin-Schöneberg, *Verfahren zur Herstellung von Dialysiermembranen.* Das Ausgangsprod. bilden die aus den Seealgen hergestellten Prodd., die unter dem Namen *Norgine, Algin* usw. in den Handel kommen. Diese Körper sind Ammoniaknatronsalze der *Laminarsäure* (Alginsäure) und sind in W. l. In W. hingegen unl. sind die Salze der meisten anderen Metalle. Das Verf. besteht darin, daß man die Norgine zunächst in die gewünschte Form bringt. Man taucht z. B. zur Herst. von Dialysierhülsen eine der Hülse entsprechende Form in eine Norginelsg. und läßt abtropfen. Dann fixiert man sofort oder auch nach Eintrocknen durch Einlegen in eine Metallsalzlsg., z. B. Zinksulfatlsg., oder in SS.

Kl. 12h. Nr. 269238 vom 17/12. 1911. [15/1. 1914].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Cöln, *Vorrichtung zur Kühlung der Zündelektroden bei Einrichtungen zur Ausführung von Gasreaktionen mittels Hochspannungsflammen.* Das Führungsrohr der Zündelektrode ist in das Wasserzuführungsrohr der Hauptelektrode verlegt und mit einem Abschlußstück versehen, welches die Zündelektrode an ihrem Ende in einen Schlitz führt und durch Verdrehen eine senkrechte Einstellung der Zündelektrode ermöglicht.

Kl. 12i. Nr. 269427 vom 10/12. 1912. [19/1. 1914].

Gustav Bergen und **Ludwig Stolz**, Braunschweig, *Verfahren zur Herstellung eines dem leichten Siedesalz ähnlichen Speisesalzes.* Die Erfindung besteht darin, daß in feuerfl. Salzmasse so lange Druckluft oder andere unter Druck stehende Gase oder Dämpfe eingeblasen werden, bis die Krystallbildung vollendet ist. Hierzu bedient man sich beispielsweise einer Vorrichtung, die ähnlich wie eine Bessemerbirne ausgebildet ist. Man läßt das feuerfl. Salz in den Behälter einlaufen und bläst durch Düsen, die im Boden u. in den Wänden angebracht sind, Druckluft ein, wodurch sich die M. in leichte Krystalle verwandelt. Durch Fortsetzung des Einblasens nach Vollendung der Krystallisation kann man die vor der Lagerung notwendige Abkühlung des Salzes in vorteilhafter Weise herbeiführen.

Kl. 12m. Nr. 269501 vom 5/11. 1911. [21/1. 1914].

O. Knöfler & Co., Plötzensee b. Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Radiothor*, dadurch gekennzeichnet, daß man es aus seinen Lsgg. durch Elektrolyse an der Kathode niederschlägt. Es werden beispielsweise Rückstände, von der Mesothorherstellung herrührend, die neben Mesothor auch Radiothor u. dessen Zerfallprodd. enthalten, mit S. aufgeschlossen und mit W. ausgelaugt, worauf die Lsg. abfiltriert wird. Diese Lsg. wird bei mittlerer Spannung und Stromstärke elektrolysiert, und zwar wird für die Anode Platin, Kohle oder eine andere schwer angreifbare Substanz verwendet, während als Kathode Platin, Silber, bezw. andere Metalle und deren Legierungen dienen können.

Kl. 12m. Nr. 269541 vom 23/4. 1911. [22/1. 1914].

Karl Schwab, Berlin-Baumschulenweg, *Verfahren zur Abscheidung von Mesothorium und Radiumsalzen bei der Gewinnung von Thorium aus thoriumhaltigen Mineralien*, z. B. Monazitsand, bei welchem der zum Aufschluß dienenden konz. Schwefelsäure Bariumsalze zugesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, daß dem durch Wasserzusatz erhaltenen schlammigen Aufschließungsprodukt eine seinen Wassergehalt vielfach übersteigende Wassermenge zugesetzt wird, welche zur vollständigen Unlöslichmachung der radioaktiven Substanzen ausreichende Mengen Bariumsalze enthält.

Kl. 12o. Nr. 268982 vom 3/11. 1912. [7/1. 1914].

Ludwig Claisen, Godesberg a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von C-Propenylphenolcarbonsäuren und ihren Kernsubstitutionsprodukten.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45.** 3157—66; C. **1912.** II. 2097—99.) Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von *C-Propenylsalicylsäure*, F. 158°, aus *C-Allylsalicylsäure* durch Erhitzen mit Ätzkali. Die Prodd. sollen zur Herst. von Farbstoffen u. für pharmazeutische Zwecke Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 268983 vom 9/11. 1912. [9/1. 1914].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Acylderivaten der p-Aminophenylarsinsäure.* Es wurde gefunden, daß man zu therapeutisch wertvollen Prodd. von geringer Giftigkeit gelangt, wenn man die Aminophenylarsinsäure in Jodacidylderivate überführt, das Jod also in eine Seitenkette bringt. *p-Aminophenylarsinsäure* liefert mit Jodessigsäureanhydrid oder mit Jodacetylchlorid und Natronlauge *Jodacetylaminophenylarsinsäure*, $J \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$, glänzende, weiße Nädelchen, schm. unter Zers. bei 196°; in SS. und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unl., ll. in Alkalien. — *Jodpropionylaminophenylarsinsäure* krystallisiert in weißen Nadeln, zers. bei 224°.

Kl. 12o. Nr. 268984 vom 17/10. 1912. [8/1. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von α-Nitroverbindungen acylierter Diaminoanthrachinone.* Es wurde gefunden, daß bei der Nitrierung von Acylverbindungen der *1,4-Diaminoanthrachinone* in Lsg. von konz. Schwefelsäure die Nitrogruppen in eine α-Stellung des nicht amidierten Kernes eintreten. Man gelangt so zu α-Nitroverbb., welche als Ausgangsmaterialien zur Darst. von Farbstoffen wertvoll sind und ferner durch Abspalten der Acylreste 5-Nitro-1,4-diaminoanthrachinone liefern. Zur Nitrierung eignen sich außer den üblichen, durch die Reste organischer SS. geschützten 1,4-Diaminoanthrachinonacylverbb., wie z. B. Diacetyldiaminoanthrachinon, auch die durch Einw. von Schwefelsäure auf 1,4-Diaminoanthrachinon entstehenden Verbb. (vgl. Pat. 268592; C. **1914.** I. 313). In diesem Falle erübrigt sich

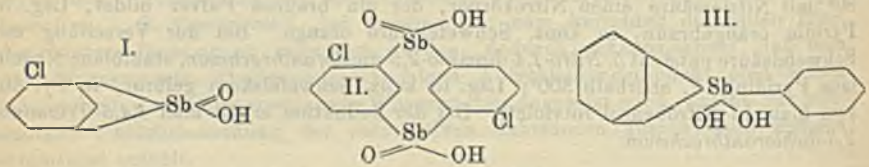
die Isolierung des Acylderivats; man benutzt zweckmäßig direkt die durch Verdünnung mit der entsprechenden Menge W. hergestellte Lsg. des 1,4-Diaminoanthrachinons in rauchender Schwefelsäure zur Nitrierung. — Das aus *1,4-Diacetyldiaminoanthrachinon* dargestellte *Nitrodiacetyl-1,4-diaminoanthrachinon* bildet rote Krystalle, in Pyridin mit gelbroter, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe l. — Beim Erwärmen mit 75%ig. Schwefelsäure entsteht das Sulfat von *5-Nitro-1,4 diaminoanthrachinon*, dunkelviolette Prismen (aus Nitrobenzol), Lsg. in Pyridin violettblau, in konz. Schwefelsäure fast farblos; beim Ersatz der Aminogruppen durch Hydroxylgruppen entsteht *α-Nitrochinizarin*. Bei der Reduktion entsteht *1,4,5-Triaminoanthrachinon*. — *1,4-Diamino-2,3-dichloranthrachinon* (erhältlich z. B. durch Chlorieren von 1,4-Diaminoanthrachinon mit Sulfurylchlorid in Nitrobenzollsg.; metallglänzende Prismen, in Pyridin mit blauvioletter, in erwärmter Schwefelsäure + Borsäure mit violetter Farbe l.) liefert nach dem Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf 80° mit Nitriersäure einen Nitrokörper, der ein braunes Pulver bildet, Lsg. in Pyridin orangebraun, in konz. Schwefelsäure orange. Bei der Verseifung mit Schwefelsäure entsteht *5-Nitro-1,4-diamino-2,3-dichloranthrachinon*, stahlblaue Nadeln (aus Pyridin), F. oberhalb 300°; Lsg. in konz. Schwefelsäure gelbrot, in Pyridin rein blau, in Nitrobenzol rotviolett. Bei der Reduktion erhält man *1,4,5-Triamino-2,3-dichloranthrachinon*.

Kl. 12o. Nr. 268786 vom 7/3. 1913. [2/1. 1914].

Fabriques de produits de chimie organique de Laire, Issy, Seine, Frankr., *Verfahren zur Darstellung von Aldehyden und Ketonen*, darin bestehend, daß *Monohalogenverbb.* mit wss. oder verd. alkoh. Lsgg. von *Hexamethylentetramin* erhitzt werden. Es ist für die Rk. nicht erforderlich, das krystallisierte Hexamethylentetramin zu verwenden; es genügt die Lsg., welche man durch Mischen von Formaldehyd und Ammoniaklsgg. im Verhältnis $6H \cdot COH : 4NH_3$ erhält. — Man gewinnt *Acetaldehyd* aus Jodäthyl, *Valeraldehyd* aus Isoamyljodid, *Acrolein* aus Allyljodid, *Benzaldehyd* aus Benzylchlorid, ferner *Hexanal*, *Nonanal*, *Decanal*, *Undecanal* und *Dodecanal* aus den entsprechenden Alkyljodiden. — *m-Tolylaldehyd* (aus m-Methylbenzylchlorid), $Kp._{17}$ 93—94°; Semicarbazon, F. 223—224°. — *p-Tolylaldehyd* (aus p-Methylbenzylchlorid), $Kp._{20}$ 98—100°; Semicarbazon, F. 219—220°. — *Dimethylbenzaldehyd-1,3,4* (aus Dimethyl-1,3-benzylchlorid-4), $Kp._{18}$ 104—106°; Semicarbazon, F. 248°. — *Dimethylbenzaldehyd-1,2,4* (aus Dimethyl-1,2-benzylchlorid-4), $Kp._{15}$ 105—107°; Hydrazon, F. 115—116°. — *Dimethylbenzaldehyd-1,2,5* (aus Dimethyl-1,2-benzylchlorid-5), $Kp._{18}$ 108—109°; Semicarbazon, F. 241—242°. — *p-Äthylbenzaldehyd* (aus p-Äthylbenzylchlorid), $Kp._{22}$ 112—114°; Semicarbazon, F. 206—207°. — *p-Propylbenzaldehyd* (aus p-Propylbenzylchlorid), $Kp._{18}$ 112—114°; Semicarbazon, F. 228—229°. — *p-Butylbenzaldehyd* (aus p-Butylbenzylchlorid), $Kp._{30}$ 146—148°; Semicarbazon, F. 199—200°. — *p-Isoamylbenzaldehyd* (aus p-Isoamylbenzylchlorid), $Kp._{25}$ 140—144°; Semicarbazon, F. 215—216°. — *p-Cyclohexylbenzaldehyd* (aus p-Cyclohexylbenzylchlorid), $Kp._{25}$ 165—170°. — *Methyläthylbenzaldehyd* (aus Methyläthylbenzylchlorid), $Kp._{17}$ 122—123°. — *Methylpropylbenzaldehyd* (aus Methylpropylbenzylchlorid), $Kp._{25}$ 125—130°; Semicarbazon, F. 210—211°. — *Methylbutylbenzaldehyd* (aus Methylbutylbenzylchlorid), $Kp._{20}$ 140—142°; Semicarbazon, F. 190—191°. — *Cuminaldehyd* (aus p-Isopropylbenzylchlorid), $Kp._{20}$ 115—117°. — *Salicylaldehyd* [aus o-Kresylchloridcarbonat, $CO(OC_6H_4 \cdot CH_2Cl)_2$]; Semicarbazon, F. 274°. — Die Halogenverbb. $\frac{R}{R}>CHHlg$ liefern die entsprechenden *Ketone*, z. B. entsteht *Acetophenon* aus α-Chloräthylbenzol, $C_6H_5CHCl \cdot CH_3$.

Kl. 12o. Nr. 269205 vom 6/8. 1912. [19/1. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 254421; früheres Zus.-Pat. 261825; C. **1913**. II. 395.)

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von aromatischen Stibinsäuren*, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Zwecke der Darst. von sekundären und tertiären aromatischen Stibinsäuren an Stelle von antimoniger Säure einfach oder zweifach aromatisch substituierte *Antimonoxyde* mit aromatischen *Diazoverbb.* umsetzt. — Aus Benzoldiazoniumchlorid und *m-Aminophenylstibinoxyd* (aus salzsaurem m-Aminophenylstibinchlorür und Natronlauge) erhält man *Mono-m-aminodiphenylstibinsäure*, ein schwach gefärbtes Pulver, ll. in wss. Alkalien und in SS. — *m-Amino-p-chlorphenylstibinchlorür* (aus m-Nitro-p-chlorphenylstibinsäure) liefert beim Diazotieren eine Diazoverb., aus der beim Zusatz von Natronlauge unter Stickstoffentw. *Chlor-m-phenylenstibinsäure* (I. oder II.) entsteht, ein bräunliches Pulver, das TOLLENSsche Silberlsg. nicht redu-



ziert; in k. Ätzalkalien langsam l., schneller beim Erwärmen; in den meisten organischen Lösungsmitteln unl.; zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. — Aus *m-Aminodiphenylstibinoxyd* erhält man durch Diazotieren und vorsichtigen Zusatz von Natronlauge *Phenyl-m-phenylenstibinsäure* (III.), hellbraunes Pulver, zers. sich bei hoher Temp. ohne deutlichen F.; in Alkalien wl., in w. Eg. ll. — Die sekundären u. tertiären aromatischen Stibinsäuren sollen als Heilmittel u. als Zwischenprodd. zur Herstellung von Heilmitteln dienen.

Kl. 12o. Nr. 269206 vom 8/3. 1913. [15/1. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 268451; C. **1914**. I. 309.)

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung von sekundären aromatischen Stibinoxyden und deren Derivaten*, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Herst. von sekundären aromatischen Stibinoxyden u. deren Derivaten an Stelle von Monoarylstibinsäuren Diarylstibinsäuren oder deren Derivate mit Reduktionsmitteln behandelt. — Die aus diazotiertem Anilin u. *m-Aminophenylstibinchlorür* dargestellte *m-Monoaminodiphenylstibinsäure* (schwach gefärbtes Pulver, in wss. Alkalien und SS. ll.) wird aus ihrer Lsg. in Alkali durch überschüssige starke Salzsäure als *m-Aminodiphenylstibinsäurechlorid* gefällt, dessen Lsg. in Methylalkohol mit schwefliger S. unterhalb 25° *m-Aminodiphenylstibinoxyd* liefert, ein schwach gefärbtes Pulver, welches sehr dazu neigt, klebrig zu werden. Durch seine starke Reduktionswrkg. (TOLLENSsche Lsg.) und seinen Reiz auf die Nasenschleimhaut charakterisiert es sich als Stibinoxyd. Im Schmelzpunktsröhrchen fängt es bei etwa 70° an zu sintern, in Alkalien ist es unl. — *Diphenylstibinsäurechlorid* liefert *Diphenylstibinchlorür*.

Kl. 12p. Nr. 269749 vom 26/1. 1913. [30/1. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 265725; C. **1913**. II. 1530.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines stickstoffhaltigen Kondensationsproduktes der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man *1-Amino-4-chloranthrachinon* mit *β-Naphthol* in Ggw. von Chlorzink bei 180—200° kondensiert. Das Prod. ist ein dunkelpurpurviolettes

Krystallpulver, unl. in A., Aceton, sll. in Pyridin, die Lsg. in H_2SO_4 ist blau, in Oleum fuchsinrot, es enthält ein ersetzbares Chloratom u. dient als Ausgangsstoff für die Herst. von Farbstoffen.

Kl. 12p. Nr. 269750 vom 3/5. 1913. [30/1. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh. u. Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von α-Aryliden des β-Naphthisatins*, darin bestehend, daß man β-Hydrocyancarbodinaphthylimid, bezw. die gemischten Hydrocyancarbo-β-naphthylarylimide mit Aluminiumchlorid unter Ausschluß von Wasser kondensiert. Aus β-Hydrocyancarbodinaphthylimid entsteht *2-Naphthisatin-α-2'-naphthalid*, grünschwarze, feine Nadeln aus Bzl., F. ca. 230°, wl. in k. A., l. in H_2SO_4 braunrot, das beim Kochen mit Mineralsäuren β-Naphthisatin liefert.

Kl. 12q. Nr. 269542 vom 9/1. 1912. [24/1. 1914].

Hirsch Pomeranz, Zwickau i. Sa., *Verfahren zur Isolierung der Chlorhydrate primärer aromatischer Amine und deren Derivate aus dem Reduktionsprodukt der entsprechenden Nitro-, Aminonitro-, Nitroso-, Azoxy-, Azo-, Oxyazo- und Aminoazoverbindungen mit Eisen und Salzsäure* unter Verwendung von so viel Eisen, daß kein Eisenchlorid, sondern nur Eisenchlorür entsteht, gekennzeichnet durch Anwendung eines solchen Überschusses an Salzsäure, daß das entstehende Eisenchlorür in dem kalten Reduktionsprod. eben noch in Lsg. bleibt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. von *m-Phenylendiaminchlorhydrat* aus m-Dinitrobenzol oder 3,3-Diaminoazoxybenzol, salzsaurem *2,4-Diamino-1-oxybenzol* aus 2,4-Dinitrophenol, *p-Phenylendiaminchlorhydrat* aus p-Nitranilin oder Aminoazobenzol, von *p-Aminophenolchlorhydrat* aus p-Nitrosophenol, salzsaurem *1-Amino-2-oxynaphthalin* aus Benzol-1-azo-2-naphthol.

Kl. 12q. Nr. 269543 vom 30/6. 1912. [24/1. 1914].

Franz Fritzsche & Co., Hamburg, *Verfahren zur Darstellung von Diaryläthern.* Es wurde gefunden, daß man aus allen aromatischen Monohalogenkohlenwasserstoffen u. trockenen Alkaliphenolaten die einfachen Aryläther ohne B. von Nebenprodd., in reiner Form u. vorzüglichen Ausbeuten, ohne Zusatz von Katalysatoren erhalten kann, wenn man das trockene Phenolat zunächst in dem entsprechenden Phenol löst, alsdann mit dieser Lsg. den Halogenwasserstoff mischt und längere Zeit unter Druck auf Tempp. von 200° und darüber erhitzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches geschieht so, daß nach Vollendung der Rk. das zur Lsg. verwandte Phenol durch Zusatz einer berechneten Menge Alkalilauge zurückgewonnen wird und vom Reaktionsgemenge sodann durch Abblasen mit Wasserdampf zunächst ein etwaiger Überschuß des verwandten Halogenkohlenwasserstoffes, als dessen billigster Vertreter vorwiegend Chlorbenzol in Betracht kommt, wiedergewonnen und schließlich der gebildete Diaryläther abdestilliert oder durch Ausäthern gewonnen wird. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. von *Diphenyläther*, F. 28°, Kp.$_7$ 115—116°, *m-Kresylphenyläther*, Kp.$_7$ 120—121°, *o-Kresylphenyläther*, Kp.$_7$ 120—121°, *p-Kresylphenyläther*, Kp.$_7$ 122—123°, *β-Naphthylphenyläther*, F. 46°, *α-Naphthylphenyläther*, F. 55—56°, *Guajacylphenyläther*, Kp.$_7$ 91—92°.

Kl. 12q. Nr. 269544 vom 15/12. 1911. [22/1. 1914].

C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, *Verfahren zur Darstellung zwei- und mehrwertiger Phenole und ihrer Substitutionsprodukte*, darin bestehend, daß man einfach oder mehrfach halogenierte Phenole oder deren Substitutionsprodd. mit wss. Alkalihydroxyden oder Alkalicarbonaten oder Gemischen dieser Stoffe bei Ggw. von Kupfer oder Kupfersalzen als Katalysatoren unter Druck erhitzt. Die

Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. von *Brenzcatechin* aus o-Chlor- oder o-Bromphenol, von *Hydrochinon* aus p-Chlor- oder p-Bromphenol und von *Gallussäure* aus 3,5-Dibrom-4-oxybenzol-1-carbonsäure.

Kl. 12q. **Nr. 269659** vom 31/12. 1911. [28/1. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 254411; C. **1913.** I. 351.)

Kurt Albert und **Ludwig Berend**, Amöneburg b. Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von harzartigen, löslichen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd.* Es wurde gefunden, daß sich zur Herst. harzartiger, löslicher Kondensationsprodd. aus Phenolen und Formaldehyd als Kondensationsmittel an Stelle von natürlichen Harzen, Balsamen, beliebigen Teersorten oder Gemischen dieser Stoffe auch hochmolekulare Fettsäuren, sowie verseifbare fette Öle u. Wachsarten eignen. Die so erhaltenen Harze zeigen im allgemeinen die gleichen Eigenschaften wie die nach dem Verf. des Hauptpatentes gewonnenen und eignen sich vorzüglich zur Herst. von Lacken der verschiedensten Art. Selbstverständlich lassen sich die erwähnten Kondensationsmittel auch im Gemisch mit den im Hauptpatent benutzten, wie Harzen u. dgl., verwenden.

Kl. 12q. **Nr. 269660** vom 24/1. 1913. [28/1. 1914].

C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, *Verfahren zur Herstellung von in Wasser leicht mit neutraler Reaktion löslichen Derivaten des Bismethylaminotetraminoarsenobenzols*, darin bestehend, daß man *Bismethylaminotetraminoarsenobenzol* in Ggw. von Bicarbonaten der Alkalimetalle oder des Ammoniums in W. auflöst und gegebenenfalls aus den so erhaltenen Lsgg. die betreffenden Verbb. durch Zusatz eines organischen Lösungsmittels in fester Form abscheidet. Diese Lsgg. können intramuskular injiziert werden.

Kl. 12q. **Nr. 269661** vom 2/8. 1912. [24/1. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von salzartigen Doppelverbindungen aus Kantharidyläthylendiamin*, darin bestehend, daß man auf das in bekannter Weise erhältliche Kondensationsprod. aus Kantharidin und Äthylendiamin der empirischen Zus. $C_{12}H_{18}O_3N_2$ Goldsalze einwirken läßt. Die Verb. aus dem Chlorhydrat des *Kantharidyläthylendiamins* und Goldchlorid bildet goldgelbe Blättchen, F. 218—220°; *Goldcyansalz*, farblose, große Krystalle, F. 226—227°, *aurorhodanwasserstoffsaures Kantharidyläthylendiamin*, aus salzsaurem Kantharidyläthylendiamin u. Kaliumaurorhodanid, farblose Blättchen, F. 168—170°. Die Verbb. sollen als Tuberkuloseheilmittel verwendet werden.

Kl. 12q. **Nr. 269701** vom 25/10. 1912. [28/1. 1914].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von Betain, bezw. dessen Salzen*, darin bestehend, daß man ein Alkalisalz der Chloressigsäure mit Trimethylamin in wss. oder alkoh. Lsg. in der Wärme, zweckmäßig in geschlossenem Gefäß, umsetzt und gegebenenfalls das so erhaltene freie *Betain* durch Zusatz der berechneten Menge einer S. zu dem Reaktionsgemisch in das entsprechende Betainsalz überführt.

Kl. 18b. **Nr. 269472** vom 28/11. 1912. [21/1. 1914].

Hermann Plauson und **Georg v. Tischenko**, St. Petersburg, *Verfahren zur Herstellung von reinem Stahl oder Gußeisen aus elektrolytisch raffiniertem, reinem Eisen*, dadurch gekennzeichnet, daß man das elektrolytisch raffinierte Eisen schmilzt, am besten unter Vakuum und im elektrischen Ofen, und dann durch das ge-

schmolzene Eisen Gase oder Dämpfe, die nur Wasserstoff und Kohlenstoff enthalten, durchsaugt oder durchdrückt.

Kl. 18c. Nr. 269545 vom 16/10. 1912. [22/1. 1914].

Gebr. Schubert, Berlin, *Verfahren der Einsatzhärtung von Eisen- und Stahlgegenständen unter Benutzung einer dickflüssigen oder teigartigen Härtemasse.* Durch eine aus möglichst feuerbeständigem Material bestehende Binde wird das Härtemittel mit Sicherheit auf der zu härtenden Oberfläche erhalten, wenn man die Härtung im offenen Feuer, in Salzschmelzen, in einer Muffel oder in einem Metallbade vornimmt.

Kl. 22e. Nr. 269438 vom 20/10. 1912. [20/1. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 263655; frühere Zus.-Patt. 265197 und 268794; C. 1914. I. 438.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung gelber bis brauner Wollfarbstoffe*, darin bestehend, daß man an Stelle der Phenoxy- oder Phenylaminodiaminophenylamin-m-sulfosäuren substituierte oder nicht substituierte *Naphthoxy-*, bezw. *Naphthylaminodiaminodiphenylamin-m-sulfosäuren* mit *1-Chlor-2,4-dinitrobenzol* kondensiert. Die Naphthoxyverbb. werden durch Kondensation der entsprechenden Aminonaphthyläther-m-sulfosäuren mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol u. Reduktion des Kondensationsprod., die Naphthylaminoverbb. durch Reduktion der Kondensationsprodd. aus den entsprechenden Aminophenylnaphthylamin-m-sulfosäuren mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol dargestellt. Der Farbstoff aus *o-β-Naphthoxydiaminodiphenylamin-m-sulfosäure* + Chlordinitrobenzol (Natriumsalz) ist ein rotbraunes Pulver; l. in h. W. und durch Mineralsäuren fällbar; er färbt Wolle gelbbraun. Der Farbstoff aus *o-β-Naphthylaminodiaminodiphenylamin-m-sulfosäure* + Chlordinitrobenzol (Natriumsalz) ist ein fast schwarzes Pulver; l. in h. W. und durch Mineralsäuren fällbar; er färbt Wolle olivbraun.

Kl. 22f. Nr. 269557 vom 9/8. 1912. [24/1. 1914].

Carter White und **John William Patterson**, London, *Verfahren zur Herstellung von Bleiweiß.* Es wird eine gesättigte Lsg. von Bleioxyd in einer Lsg. von essigsaurem Blei bei annähernd Siedetemp. durch Zusatz von fester, calcinierter Soda gefällt, wobei das Fällungsmittel zweckmäßig auf einmal zugegeben wird.

Kl. 22g. Nr. 269261 vom 15/12. 1912. [16/1. 1914].

Ruppert Julius Zink, Dresden, *Verfahren zur Behandlung von Teerölen und Teeren pflanzlichen, tierischen oder mineralischen Ursprungs und ähnlichen Stoffen, zum Zwecke der Gewinnung wasserlöslicher und wasserunlöslicher Fraktionen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Teere mit den neutralen oder alkal. Lsgg. von Sulfoseifen, sulfonierten Ölen oder Fetten, z. B. Türkischrotölen, in Lsg. bringt oder emulgiert und die erhaltenen Lsgg. oder Emulsionen durch Zusatz von viel W. oder durch Erhitzen zersetzt.

Kl. 22i. Nr. 269380 vom 16/5. 1912 [17/1. 1914].

Gustav Busch, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Glaserkitt aus Öl, Kreide und Firnis.* Den genannten Stoffen wird Holz oder Stroh in Mehlform zugesetzt.

Kl. 23a. Nr. 269195 vom 12/5. 1912. [12/1. 1914].

Harburger Ölwerke Brinckman & Mergell, Harburg a. E., *Verfahren zur Gewinnung des Öles aus Ölsamen und dergleichen*, dadurch gekennzeichnet, daß die Samen vor oder während der Trennung des Öles, gegebenenfalls unter Mitbenutzung von Extraktionsmitteln, mit aliphatischen, sauerstoffhaltigen Stoffen, welche die

Methylengruppe enthalten, versetzt werden. Verwendet werden Formaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein, Chloral etc., und zwar setzt man 2—3% dem Fettlösungsmittel zu.

Kl. 23b. Nr. 269348 vom 7/1. 1912. [16/1. 1914].

Romolo de Fazi, Rom, *Verfahren zur Herstellung von Ölen für Explosionsmotoren* aus Petroleum- oder Schieferöldestillationsprodd. in Verbindung mit leichten KW-stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Vereinigung des Petroleums oder Schieferöls mit Gasolin in Ggw. eines leichten aromatischen KW-stoffes, wie Benzol, von dem 5—20% zugesetzt werden, erfolgt und außerdem eine geringe Menge, etwa 1—2%, Teeröl in Ggw. von 1% Schwefelsäure zu den Destillaten hinzugefügt wird, ehe die Vereinigung mit dem Gasolin in Ggw. von Benzol stattfindet.

Kl. 29b. Nr. 269350 vom 6/1. 1912. [17/1. 1914].

Karl Schumann, Borna b. Leipzig, *Verfahren zur Erzeugung einer Gespinstfaser aus Epilobium angustifolium.* Durch entsprechende Düngung der Pflanze wird eine Verstärkung, Verlängerung und größere Elastizität der Samenhaare herbeigeführt, worauf diese Samenhaare durch Einw. von h. Wasserdampf an der Oberfläche gerauht werden.

Kl. 31c. Nr. 269441 vom 2/7. 1912. [21/1. 1914].

Hans Rolle, Eberswalde, *Anstrichmasse für Gußformen aus Metall*, bestehend aus den durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure und Kohlensäure gewonnenen Erzeugnissen (Carborundum, Siliciumcarbid).

Kl. 39a. Nr. 269444 vom 16/5. 1911. [20/1. 1914].

Thomas Gare, New Brighton, Cheshire, England, *Verfahren und Vorrichtung zum Vulkanisieren von ungleich starken Gummigegenständen.* Den stärkeren Teilen des Gegenstandes wird die Wärme durch gut wärmeleitende Teile der aus verschiedenartig wärmeleitenden Materialien zusammengesetzten Form zugeführt.

Kl. 39b. Nr. 269512 vom 26/2. 1913. [23/1. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 265221; früheres Zus.-Pat. zu Nr. 266619; C. 1913. II. 1834.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. *Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation von natürlichen oder künstlichen Kautschukarten.* Es wurde gefunden, daß sich das Piperidin, seine Homologen u. Derivate generell durch solche aliphatische Amine ersetzen lassen, die infolge ihrer schwereren Flüchtigkeit während des Prozesses der Vulkanisation der M. beigemengt bleiben. Statt dieser Amine selbst kann man auch ihre Derivate, wie z. B. Harnstoffderivate oder Schwefelkohlenstoffadditionsprodukte verwenden.

Kl. 42i. Nr. 269048 vom 27/7. 1913. [10/1. 1914].

Arno Göbel, Köhra b. Belgershain i. S., *Reagensglas.* Die Oberfläche des nach außen umgebogenen Randes ist mattgeschliffen oder geätzt, zwecks Aufschreibens von Notizen.

Kl. 42i. Nr. 269131 vom 24/4. 1913. [14/1. 1914].

Akkumulatoren-Fabrik, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Feststellung und Messung von brennbaren Gasen in der Luft* unter Verwendung von elektrisch geheizten, katalytisch wirkenden Körpern, dadurch gekennzeichnet, daß das zu prüfende Gasgemisch, mehr oder weniger dicht eingeschlossen, mittels des genannten katalytisch wirkenden Körpers und eines nicht katalytisch wirkenden Körpers auf

eine solche Temp. erwärmt wird, daß die Verbrennung der brennbaren Gase an dem nur schwach erwärmten katalytischen Körper stattfindet.

Kl. 53c. Nr. 269485 vom 17/11. 1912. [22/1. 1914].

Alois Straniak, Salzburg, *Verfahren zum Schwefeln von verdorbenem Getreide.* Unter dem Getreide wird eine aus Holzkohlenstückchen bestehende Schicht angebracht, durch die schweflige S. hindurchgeleitet wird.

Kl. 53i. Nr. 269088 vom 26/7. 1912. [9/1. 1914].

Fritz Steinitzer, Fürstenfeldbruck b. München, *Verfahren zum Reinigen von Agar* mit Alkalien oder fällenden Salzen in der Wärme, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällungsmittel in so geringen Wassermengen gelöst werden, daß bei der Durchfeuchtung des Agars dieses nur in geringem Umfang in den Quellungszustand übergeht.

Kl. 78c. Nr. 269246 vom 10/2. 1912. [16/1. 1914].

Deutsche Celluloid-Fabrik, Leipzig, *Verfahren zum Nitrieren von Cellulose, bezw. ihren Abkömmlingen unter Verwendung von Salpetersäuredämpfen*, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose den Dämpfen von Salpetersäure im hohen Vakuum bei Tempp., die 50° nicht überschreiten, ausgesetzt wird.

Kl. 85a. Nr. 269058 vom 17/2. 1912. [15/1. 1914].

Maurice Duyk, Brüssel, *Verfahren zur Sterilisierung von Wasser mittels chlorsauerstoffhaltiger Gase*, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das zu reinigende W. solche chlorsauerstoffhaltige Gase einwirken läßt, welche durch vorsichtige Behandlung eines Hypochlorits mit einer S. oder einer die gleiche Wrkg. besitzenden Verb. erhalten worden sind.

Bibliographie.

Bunge, G. v., Lehrbuch der Organischen Chemie für Mediziner. 2., vermehrte Auflage. Leipzig 1913. gr. 8. VII u. 288 SS. Mark 7.

Carnegie, D., and Gladwyn, S. C., Liquid Steel; its Manufacture and Cost. London 1913. roy. 8. 546 pg. with illustrations. cloth. Mark 25,60.

Claude, G., Liquid Air and Oxygen-Nitrogen. London 1913. roy. 8. with figures. cloth. Mark 18,50.

Danby, A., Natural Rock Asphalts and Bitumens. Their geology, history, properties and industrial application. London 1913. 8. 254 pg. cloth. Mark 8,80.

Dennis, L. M., Gas Analysis. New edition. London 1913. 8. with figures. cloth. Mark 9,30.

Elschner, C., Corallogene Phosphat-Inseln Austral-Oceaniens und ihre Produkte. Lübeck 1913. 120 SS. Mit Tafeln. Mark 7,50.

Ewest, H., Beiträge zur quantitativen Spektralphotographie. Berlin 1913. 8. 103 pg. mit Figuren. Mark 3.

de Grobert, Labbé, Manoury et de Vreese, Traité de la Fabrication du Sucre de Betteraves et de Cannes. Volume II: Contrôle chimique et fabrication du sucre de cannes. Paris 1913. gr. in-8. 723 pg. av. planches et figures.

Prix de l'ouvrage complet, 2 volumes, 1912—1913. 679 et 727 pg. avec planches et figures. Mark 50.

Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben von **R. Abegg** u. **F. Auerbach**. (4 Bände.) Bd. IV. Abteilung 2: Elemente der 7. Gruppe des periodischen Systems. Leipzig 1913. gr. 8. mit Figuren. Mark 26.

Bisher erschien: Band II. Abteil. 1 u. 2. 1905—1908. 880 u. 709 SS. mit Fig. Mark 48. — Bd. III (3 Abteilgn.). 1906—1909. 476, 933 u. 885 SS. mit Fig. Mark 66.

Handwörterbuch, Neues, der Chemie. Bearbeitet u. redigiert von H. v. Fehling, fortgesetzt von **C. Hell** u. **C. Häussermann**. (9 Bände.) Braunschweig 1913. 8. mit Figuren. — Lieferung 113 u. 114 (Band VIII. Liefg. 15 u. 16): S. 1377 bis 1621. Mark 6,40.

Band VIII (Toluol—Uvinsäure), jetzt vollständig, 1621 SS. mit 24 Figg. Mark 40. — Bd. I—VII (Abathmen—Toluol). 1874—1905. mit zahlreichen Figuren. Mark 235,20. — Bd. IX. Lieferung 1 u. 2. 1912. 192 SS. mit Figuren. Mark 4,80.

Herz, N., Lehrbuch der Physik. Wien 1913. gr. 8. VII u. 496 SS. mit 550 Figg. Mark 8.

Jaeger, F. M., Anleitung zur Ausführung exakter physiko-chemischer Messungen bei höheren Temperaturen. Mit besonderer Berücksichtigung des Studiums der Mineralsynthese und der Silicatchemie. Groningen 1913. 8. mit 28 Figg. Gebunden. Mark 5,50.

Junge, K. G., Die Klebstoffe in den papierverarbeitenden Industrien. Dresden. Niedersedlitz 1912. 8. 44 SS. Mark 1.

Kühn, E., Die chemischen Vorgänge bei der Cyanlaugung von Silbererzen. Dresden 1912. 8. 108 SS. mit 34 Figuren.

Literatur-Register der Organischen Chemie, geordnet nach M. M. Richters Formelsystem. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, redigiert von **R. Stelzner**. Band I: Literatur der Jahre 1910 u. 1911. Braunschweig 1913. Lex. 8. XL u. 1286 SS.

Malaise, C., Manuel de Minéralogie pratique. 4. édition. augmentée. Paris 1913. 8. av. figures. Mark 6,50.

Matthews, J. M., The Textile Fibres, their physical, microscopical and chemical Properties. 3. edition. London 1913. 8. with illustrations. cloth. Mark 17,50.

Molinari, E., Treatise on general and industrial Organic Chemistry. London 1913. 8. with figures. cloth. Mark 24,60.

Redwood, B., Petroleum. Treatise on geographical distribution, geological occurrence, chemistry, production and refining of Petroleum. 3. edition, enlarged. 3 volumes. London 1913. roy. 8. 400, 422 and 388 pg. with maps, plates and figures. cloth. Mark 51.

Ridgway, R., Color Standards and Color Nomenclature. Washington 1912. 8. VIII and 44 pg. with 53 colore plates. cloth. Mark 36.

Rinckleben, P., Die Gewinnung von Zymase, unter besonderer Berücksichtigung der Plasmolyse frischer Brauereihefe. Braunschweig 1912. 4. 22 SS.

Saillard, E., Betteraves et Sucrerie de Betteraves. Paris 1913. 8. 618 pg. av. 121 figures. Mark 4,20.

Speter, M., Die chemische Verwandtschaft und ihre Beziehungen zu den Energieformen. Leipzig 1913. 12. 134 SS. mit 6 Tafeln (Bildnisse) u. 6 Figuren.

Thorpe, E., and others, Dictionary of Applied Chemistry. New edition, enlarged. (5 volumes.) Vol. IV: Oilstene—Soda-nitre. London 1913. 4. with figures. cloth. Each volume Mark 46,50.

Schluß der Redaktion: den 26. Januar 1914.