

Apparate.

F. Alex. Mc Dermott, *Die Verwendung der Wolframfadenlampe im Laboratorium.* Vf. verwendet zur *Beleuchtung* beim Mikroskopieren etc. Lampen, bei denen der *Wolframfaden* in Form einer Spirale gedreht ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 454—55. Februar. Pittsburgh, PA. University of Pittsburgh. MELON Inst. of Industr. Research.)
STEINHORST.

Emil Meszlényi, *Praktische Aufstellung für Destillationsapparate im Laboratorium.* Der an die Wand montierte *Universaldestillationsapp.* besteht aus einem Kühlkasten, dem Kolben- und Brennerträger und dem Vorlagetischchen. Diese Teile sind ständig an der Wand befestigt, jedoch so, daß der Höhenunterschied zwischen ihnen nach Bedarf verändert werden kann. Kolben- und Brennerträger sind mit einzeln bedienbaren Teclubrennern ausgerüstet, hinter diesen sind an vertikal beweglichen Stativstäben die ebenfalls verstellbaren Kolbenklemmen angeordnet. Das Vorlagetischchen wird konsolartig angehängt. Die Höhenverstellung geschieht durch zwei beiderseits vom Kühlkasten angebrachten Lochleisten aus Eisen, in deren Löcher die an der Wandseite der beweglichen Teile befindlichen Haken eingreifen. Der Destillationskolben wird mit dem Kühler durch Reitmaieraufsatz oder Kjeldahlauufsatz oder Fraktionsaufsatz verbunden. Der App. kann durch die Firma F. HUGERSHOFF, Leipzig, bezogen werden. (Chem.-Ztg. 38. 229. 17/2. Lab. der chem. Untersuchungsanst. der Stadt Arad.)
JUNG.

H. Holzinger, *Eine Ausfällungspipette.* Die Fl. zur Ausfällung wird bei schräger Haltung der *Pipette* (Fig. 24) angesaugt, diese in den Kolbenhals eingeführt und nun mehrmals ausgefällt. Das Glasstück *rt* ermöglicht ein müheloses Halten der Pipette. Die Pipette wird von der Firma HUGERSHOFF in Leipzig geliefert. (Chem.-Ztg. 38. 258. 21/2.)
JUNG.

Automatische Abmeßpipette. Die *Pipette* ist für alle Fälle bestimmt, in denen stets die gleiche kleine Flüssigkeitsmenge abgemessen werden muß. Die Bedienung geschieht nur mit einer Hand. Die Pipette wird in die Fl. eingetaucht und füllt sich sogleich, da der zur Aufnahme der Fl. bestimmte Teil oben und unten geöffnet ist. Dann wird sie durch Niederdrücken eines Ringes geschlossen, wobei stets die gleiche Flüssigkeitsmenge abgesperrt wird. Nach dem Herausnehmen erfolgt die Entleerung durch Loslassen des Ringes. Die Pipette ist von C. GERHARDT, Bonn, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 38. 247. 19/2.)
JUNG.

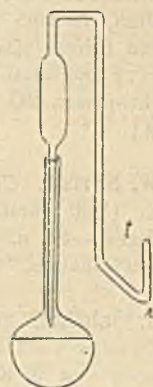


Fig. 24.

Erwin Reichmann, *Modifikation eines Perforationsapparates*. Der *Extraktionsapparat* von KREIS (S. 833) ist im Prinzip und in der Anordnung der gleiche wie der von ZELMANOWITZ bereits im Jahre 1906 erbaute Apparat (Biochem. Ztschr. 1. 253; C. 1906. II. 737). Der Vf. hält den App. von ZELMANOWITZ für durchaus zweckmäßig. (Chem.-Ztg. 38. 259. 21/2. [4/2.] Berlin.) JUNG.

Theodor Wulf, *Ein Einfadenelektrometer*. Es wird ein Einfadenelektrometer beschrieben, bei welchem durch elastische Anspannung des einen Fadenendes bedeutende Vorteile erzielt werden in bezug auf Empfindlichkeit, Meßbereich, und namentlich in bezug auf Haltbarkeit des Fadens beim Transport wie beim Arbeiten. (Physikal. Ztschr. 15. 250—54. 1/3. [Januar.] Valkenburg, Holland. IGNATIUS-Colleg.) BYK.

Franz Ewald, *Hochvakuummeßapparat aus Glas*. Der App. ist ein *McLeod-Manometer*, bei dem das Hg nur mit Glas in Berührung kommt. (Physikal. Ztschr. 15. 260. 1/3. [14/1.] Kolozsvár, Ungarn.) BYK.

Hermann Rabe, *Verbesserter Reichscher Apparat*. Es wird ein verbesserter und transportabler REICHScher App. zur *Best. des Gehaltes der Röstgase an schwefeliger S.* bei der Schwefelsäurefabrikation beschrieben, mit Hilfe dessen es möglich ist, eine Analyse in etwa 2 Minuten auszuführen. — Der App. kann auch für andere Zwecke dienen, wo es sich um Restgasbest. handelt, z. B. für Salzsäure, Kohlensäure usw. — Der geschützte App. wird von Dr. HEINRICH GÖCKEL, Berlin NW. 6, vertrieben. (Chem. Apparatur 1. 20—21. 25/1. Sep.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Robert Kremann, *Chemische Dynamik und Kinetik*. Bericht über den Stand im zweiten Halbjahr 1913. (Fortsch. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 9. 151—75. 1/3.) BLOCH.

J. N. Brönsted, *Über ideale konzentrierte Lösungen*. In der neuesten Auflage von NERNSTs Theoretischer Chemie sind einige Bemerkungen polemischer Natur enthalten, die sich auf frühere Äußerungen des Vfs. beziehen. Es wird der Nachweis zu führen gesucht, daß diese Bemerkungen unzutreffend sind. Dagegen ist NERNSTs Definition der idealen konzentrierten Lösungen zu bemängeln. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 151—53. 1/3. Kopenhagen. Physik. Chem. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

W. Nernst, *Über ideale konzentrierte Lösungen. Erwiderung auf vorstehende Notiz*. (Vgl. vorst. Ref.) Sämtliche Einwände BRÖNSTEDs werden energisch zurückgewiesen, u. alle von diesem bemängelten Anschauungen in vollem Umfange aufrecht erhalten. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 153—56. 1/3.) SACKUR.

G. Gehlhoff und **H. Rukop**, *Elektrizitätslehre I*. Bericht über Fortschritte von Oktober 1912 bis Oktober 1913 auf dem Gebiet der Elektrostatik, der Leitung in festen und fl. Körpern, der Erscheinungen in Geißleröhren, der photoelektrischen Erscheinungen, Kanalstrahlen, Röntgenstrahlen etc. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 9. 141—50. 1/3.) BLOCH.

Günther Schulze und **R. Lindemann**, *Über den Einfluß der elektrostatistischen Kapazität und der Mindestspannung der elektrolytischen Ventile auf ihr Verhalten*

gegen Wechselstrom. (Vgl. G. SCHULZE, Ann. der Physik [4] 41. 593; C. 1913. II. 561.) Es wird gezeigt, daß die von ZENNECK (Physikal. Ztschr. 14. 535; C. 1913. II. 404) beobachtete Abnahme der Gleichrichterwrkg. elektrolytischer Ventilzellen mit steigender Frequenz sich auf die Wrkg. der elektrostatischen Kapazität u. der Mindestspannung dieser Ventile zurückführen läßt. Der experimentelle Beweis wird durch den Ersatz eines elektrolytischen Ventils durch einen Quecksilbergleichrichter mit parallel geschaltetem Kondensator erbracht. Die aus der theoretischen Durchrechnung des Problems sich ergebenden Gleichungen werden durch die Verss. bestätigt. (Physikal. Ztschr. 15. 254—60. 1/3. [26/1.] Charlottenburg. Physikalisch-Technische Reichsanstalt.)

BYK.

H. Hörig, *Über die elektromotorische Kraft im Temperaturgefälle eines Metalles. Versuche an Silber und Nickel.* Ausführliche Beschreibung der bereits (C. 1913. II. 7) referierten Versuche. (Ann. der Physik. [4] 43. 525—54. 27/2. 1914. [28/11. 1913.] Leipzig. Inst. f. theoret. Physik.)

SACKUR.

W. Rathert, *Über den Einfluß des magnetischen Feldes auf die elektromotorischen Kräfte von Elementen und auf chemische Prozesse.* Von zahlreichen Autoren ist beobachtet worden, daß zwischen Eisenelektroden, die in eine Lösung tauchen, eine elektromotorische Kraft entsteht, wenn die eine Elektrode magnetisiert wird. Doch weichen die Ergebnisse der einzelnen Forscher über Größe und Richtung dieser EMK. und ihrer Abhängigkeit von der Natur der Lsg. stark voneinander ab. Da alle diese Versuche mit polarisierbaren Zellen gemacht wurden, untersucht der Vf. die Einw. des Magnetfeldes auf eine völlig unpolarisierbare Zelle $\text{Fe} | \text{FeSO}_4 | \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$ und findet keine Spur von Einfluß. Im Anschluß daran wiederholt der Vf. einen Versuch von REMSEN, nach welchem die Ausfällung von Cu aus CuSO_4 Lsg. auf magnetisiertes Eisen in dem Sinne beeinflußt wird, daß die Ausscheidung an den Orten des stärksten magnetischen Flusses verhindert oder mindestens beeinträchtigt wird. Dieses Ergebnis wird bestätigt; da aber nach den früheren Verss. die Lösungstension des magnetisierten Fe die gleiche ist, wie die des nichtmagnetischen, so kann die Erscheinung nur durch eine Veränderung der Lsg. erklärt werden, nämlich dadurch, daß das in Lösung gehende Fe-Salz vom magnetischen Eisen festgehalten wird u. den Zutritt von CuSO_4 -Lsg. u. damit die Ausfällung behindert. Diese Erklärung wird durch zahlreiche Versuche mit anderen paramagnetischen und diamagnetischen Lösungen sichergestellt. Stets wird die Ausfällung des diamagnetischen oder schwächer paramagnetischen Salzes durch das Magnetfeld verzögert. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 145—51. 1/3. [15/1.] Münster i. W. Physik. Inst.)

SACKUR.

E. H. Barton, *Über Ionisation und drahtlose Telegraphie.* (Vgl. BARTON, KILBY, Philos. Magazine [6] 26. 567; C. 1913. II. 1645.) Vf. erörtert, inwieweit die Theorie von ECCLES den beobachteten Tatsachen Rechnung trägt und kommt zu dem Schluß, daß die experimentelle Erfahrung eher zu ihren Gunsten als zu ihren Ungunsten spricht. (Philos. Magazine [6] 27. 381—82. Febr. [16/1.] Nottingham.)

BUGGE.

J. Reginald Ashworth, *Die anhysteretischen Eigenschaften des Eisens und Nickels. I. Teil: Die Beziehung der magnetischen Intensität zur Feldstärke und Temperatur.* Da die Existenz der Hysterese die magnetischen Eigenschaften ferromagnetischer Substanzen beträchtlich verdeckte, erscheint es wünschenswert, diese Eigenschaften unter Eliminierung oder Reduzierung der Hysterese zu untersuchen. Vf. untersuchte den Zusammenhang zwischen der magnetischen Intensität J , der Feldstärke H u. der Temp. T unter Verhältnissen, in denen die Hysterese durch

Anwendung von Wechselströmen unterdrückt wurde; die Verss. wurden mit einem astatischen Magnetometer ausgeführt. Die Stromstärke des angewandten Wechselstroms und die *Magnetisierungsintensität* des Eisens stehen zueinander in umgekehrtem Verhältnis; charakteristisch ist die Existenz eines anhysteretischen Maximums der $I i_a$ -Kurven ($i_a =$ Stärke des Wechselstroms) für $i_a = 0,5$ Amp. Die Unters. des Temperatureinflusses auf die $I H$ -Kurven ergab, daß die bei Bestehen der Hysterisis zu beobachtende Kompliziertheit der Isothermen verschwindet, wenn die Hysterisis unterdrückt wird, u. daß die anhysteretischen Isothermen für *Eisen* und *Nickel* durch eine einfache Gleichung ausgedrückt werden können. Die anhysteretischen Kurven, welche den Zusammenhang zwischen der magnetischen Intensität und der Temp. bei konstanten Feldern darstellen, sind — besonders beim Nickel — konkav nach der Temperaturachse, so lange die kritische Temp. nicht erreicht ist; von dem Punkte der kritischen Temp. an ändern die Kurven ihre Richtung und laufen asymptotisch aus. Die Konkavität der Kurven nimmt ab, in dem Maße, wie die angewandten Felder kleiner werden; für $H = 0,56$ C.G.S.-Einh. erhält man z. B. beim Ni eine Kurve, die in ihrem größeren Teil gerade verläuft. Die Gleichung der anhysteretischen Isothermen läßt sich angenähert in der Form:

$$H \left(\frac{1}{I} - \frac{1}{I_0} \right) = R' T \text{ schreiben, worin } I_0 \text{ der Grenzwert der magnetischen Intensität, } R' \text{ eine Konstante } \left(R' = \frac{P}{T}, P = \text{Konstante der FRÖLICHschen Gleichung} \right)$$

und T die absol. Temp. ist. Ist I sehr klein, so kann $\frac{1}{I_0}$ vernachlässigt werden,

$$\text{und man erhält: } \frac{H}{I} = R' T \text{ oder: } K \cdot T = \frac{1}{R'}, \text{ worin } K \text{ die Suszeptibilität ist;}$$

damit resultiert die paramagnetische Gleichung von CURIE, wenn man für die CURIEsche Konstante A den Wert $\frac{1}{K}$ einsetzt. Die absol. Werte beider Kon-

stanten sind durch den Faktor $1,33 \times 10^{-6}$ verknüpft. Die Kurven $I = f(T)$ für $H = \text{konst.}$ lassen sich nicht durch die obenstehende Gleichung darstellen, da sie unterhalb des kritischen Punktes konvex zur Temperaturachse sein müßten. Die konkave Form der Kurven bei niedrigeren Temp. und für große Intensitäten macht die Wrkg. eines anderen Kraftfeldes neben dem angewendeten äußeren Feld wahrscheinlich, das möglicherweise durch die Magnetisierung des Materials selbst entsteht u. eine Funktion der Intensität ist. Die Gleichung würde dann folgende

$$\text{Form annehmen: } \left(H + f(I) \right) \left(\frac{1}{I} - \frac{1}{I_0} \right) = R' T; \text{ in dieser Form erinnert sie}$$

an die VAN DER WAALSSche Gleichung für Fll., indem Feldstärke u. magnetische Intensität hier die Rolle von Druck und Dichte spielen. Ein Vergleich der Wrkgg. der Temp. auf den Magnetismus mit der Wrkg. eines Wechselstroms verstärkt die Wahrscheinlichkeit einer kinetischen Theorie des Magnetismus. (Philos. Magazine [6] 27. 357—70. Febr.)

BUGGE.

A. S. Eve, *Über die Zahl der Ionen, die von der γ -Strahlung des Radiums erzeugt werden.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 22. 551; C. 1911. II. 1717.) Eine Neubest. der Gesamtzahl der Ionen, die in Luft von den γ -Strahlen aus 1 g Radium und seinen nachfolgenden Prodd. erzeugt werden, ergab den Wert $N = 8,4 \times 10^{14}$. Diese Zahl berücksichtigt nicht die von den leicht absorbierbaren γ -Strahlen erzeugten Ionen. (Philos. Magazine [6] 27. 394—96. Februar. Montreal. MC GILL Univ.)

BUGGE.

V. F. Hess, *Radioaktivität*. Berichte über Fortschritte auf dem Gebiete der Physik u. Chemie der radioaktiven Substanzen vom 1. Mai 1913 bis 1. März 1914. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 9. 113—40. 1/3. Wien.) BLOCH.

G. Pellini und A. Coppola, *Löslichkeit und optische Aktivität*. Die Löslichkeitsverhältnisse der optischen Antipoden sind theoretisch von B. ROOZEBOOM (Ztschr. f. physik. Ch. 28. 494) und von MEYERHOFFER (Gleichgewichte der Stereo-meren, Leipzig 1906) behandelt worden. Die experimentelle Prüfung dieser Theorien ist bisher erst teilweise erfolgt, und Vf. wollen sie vervollständigen. Als Material dient *Alanin*. Die d-Verb. wird nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 752; C. 1906. I. 1000) aus Seidenabfällen bereitet. Die spezifische Drehung des reinen d-Alanins wird unabhängig von der Konzentration zwischen 3 und 10% Alaninchlorhydrat zu $[\alpha]_D^{20} = +10,30$ gefunden. Die Löslichkeitsisothermen wurden bei 0, 17, 30° aufgenommen. Reines d-Alanin löst sich bei 45° zu 20,545 g in 100 g W., d-l-Alanin zu 21,576 g. Die Löslichkeiten und die zugehörigen Aktivitäten ergeben, daß das d-l-Alanin eine wahre Racemverb. ist. Das Löslichkeitsdruck-Temperaturdiagramm für die d- und die d-l-Verb. zeigt, daß der Fall realisiert ist, in dem der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit bei der Racemverb. größer ist als bei der aktiven Verb. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 144—50. 1/2. Palermo. Univ.-Inst. f. pharmaz. Chem.) BYK.

Antonino Lo Surdo, *Über das elektrische Analogon des Zeemaneffekts; die verschiedenen Linien der Balmer'schen Serie zeigen verschiedene Formen der Zerlegung*. (Vgl. S. 941.) Während beim transversalen Effekt der H_γ -Linie 5 Komponenten auftreten, zerfällt die Linie H_β in 4; das innere Duplett besteht aus zum Felde senkrechten Schwingungen, das äußere aus dazu parallelen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 143—44. 1/2.) BYK.

Harry C. Jones und J. Sam Guy, *Eine quantitative Untersuchung der Absorptionsspektren von Lösungen mittels des Radiomikrometers*. (Ann. der Physik [4] 43. 555—604. 27/2. 1914. [28/10. 1913.] JOHNS HOPKINS UNIV. — C. 1914. I. 517 u. frühere Arbeiten.) SACKUR.

Harold A. Wilson, *Die Verteilung der gestreuten Röntgenstrahlung*. Die Verteilung der durch ein Metallblech gestreuten X-Strahlen läßt sich, soweit nicht der Winkel zwischen gestreuter Strahlung und einfallender Primärstrahlung sehr nahe bei $\theta = \pi$ liegt, durch die Formel $I_\theta = A \frac{1 + \cos^2 \theta}{\cos \theta/2} + B(1 + \cos^2 \theta)$ wiedergeben, in der durch den ersten Ausdruck die durch die Mikrokrystalle des Metalls gestreute Strahlung, durch den zweiten Ausdruck die von den einzelnen Elektronen gestreute Strahlung dargestellt ist. Vf. berechnet mit dieser Gleichung die Werte von I_θ/I_{90} und vergleicht sie mit den experimentell von CROWTHER gefundenen Zahlen (vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A. 85. 29; C. 1911. I. 1673). Eine Übereinstimmung ist in beiden Fällen vorhanden, wenn $A = B$ gesetzt wird, so daß die eine Hälfte der Elektronen auf die Krystalle kommt, und die andere Hälfte willkürlich verteilt ist. Der Überschuß an gestreuter Strahlung in der Emergenzrichtung läßt sich daher erklären nach der obiger Gleichung zugrunde liegenden Theorie, daß die X-Strahlen sehr kurze elektromagnetische Wellen sind. Diese Theorie trägt allerdings der Eigenschaft der X-Strahlen, die Emission von Elektronen von großer Geschwindigkeit verursachen zu können, nicht Rechnung; eine Erklärung ist aber möglich, wenn man mit PLANCK annimmt, daß die Materie strahlende Energie kontinuierlich absorbiert, sie aber nur in bestimmten Beträgen,

die umgekehrt proportional der Wellenlänge der Strahlung sind, emittiert. (Philos. Magazine [6] 27. 383—85. Februar. Houston. RICE Inst. Texas, U. S. A.) BUGGE.

G. Wietzel, *Das thermoelektrische Verhalten der Metalle bei tiefen Temperaturen*. Es wurden die thermoelektrischen Kräfte zahlreicher Metallpaare zwischen 0° bis zu einer Temp. von 14° abs. (abgepumpter fl. Wasserstoff) hinab untersucht. Die kältere Lötstelle befand sich innerhalb eines Kupferblocks, der außen von einem Widerstandsthermometer umwickelt war. Bei den tiefsten Temperaturen diente zur Temperaturmessung ein mit Wasserstoff gefülltes Manometer. Die Unters. erstreckte sich auf eine Reihe von Legierungen und auf die folgenden reinen Metalle: *Blei, Kupfer, Silber, Gold, Platin, Aluminium, Zink, Zinn, Cadmium, Eisen Nickel, Kobalt*. Die Ergebnisse zeigen, daß entsprechend dem NERNST'schen Wärmethorem der Temperaturkoeffizient $\frac{dE}{dT}$ mit sinkender Temperatur bei sehr tiefen Temperaturen kleiner wird u. sich bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt der Null nähert. Bei einigen Metallen, bei denen dies noch nicht nachweisbar wird, konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß dieses Absinken bei noch tieferen Temperaturen eintreten dürfte. (Ann. der Physik [4] 43. 605—22. 27/2. 1914. [17/10. 1913.] Berlin. Physik. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

A. Gutbier, *Experimentelle anorganische Chemie und Elektrochemie*. Bericht über den Stand im Jahre 1913. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 73—96. 17/2. 97—116. 24/2. [15/1.]) BLOCH.

Jacques Joannis, *Katalytischer Einfluß des Kaolins auf die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff*. Es wurde ein abgemessenes Volumen Knallgas bei bestimmten Temp. über eine Schicht von Kaolin geleitet und die bei jedem Vers. gebildete Menge W. ermittelt. Aus den erhaltenen Resultaten lassen sich folgende Schlüsse ziehen. In Ggw. von Kaolin vereinigen sich H und O bereits bei Temp., wo eine solche Vereinigung in einfachen Glasröhren nicht eintritt, und zwar erfolgt in Ggw. von Kaolin eine Rk. bereits von 230° ab. Die Menge an gebildetem W. ist proportional der Dauer der Berührung der beiden Gase mit dem Kaolin. Die Wirksamkeit des Kaolins ist abhängig von dem Grade des vorangegangenen Erhitzens dieser Substanz, und zwar ist die Wirksamkeit des Kaolins um so geringer, je höher die Temp. war, bei welcher das Kaolin vorher gebrannt worden war. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 501—5. [16/2.*]) DÜSTERBEHN.

G. W. White, *Die Eigenschaften von Selenblöcken*. (Vgl. TYNDALL, WHITE, S. 947.) Wird ein Selenblock belichtet, so ist die Widerstandsänderung, in der Richtung des Lichtes gemessen, größer als die Widerstandsänderung senkrecht zur Lichtrichtung. Die Änderung der Leitfähigkeit von Selenblöcken läßt sich nicht durch die Änderung der Leitfähigkeit einer sehr dünnen Oberflächenschicht erklären. Man muß vielmehr annehmen, daß die Wrkg. des Lichtes auf Selenzellen in hohem Maße, wenn auch nicht ganz, in einer Änderung des Widerstandes an den Kontaktstellen der Elektroden besteht. Auf die Existenz eines hohen Widerstandes an den Berührungsstellen von Selen und Elektroden deuten die durch Feilen der Oberflächen hervorgerufenen Wrkgg., sowie die Abhängigkeit des Widerstandes von der Natur der Elektroden und anderen Faktoren hin. Genaueres hierüber im Original. (Philos. Magazine [6] 27. 370—81. Februar 1914. [22/11. 1913.] Bristol.) BUGGE.

Ach. Grégoire, *Darstellung von Schwefelsäure, welche frei von Stickoxyden ist*. Einfacher als das von PELOUZE angegebene Verf. ist das folgende: Man verd. die S. in einem Kjeldahlkolben mit dem gleichen Volumen dest. W. und kocht lebhaft bis zur Konzentration. Sollten nach dieser Behandlung noch Spuren nitroser Verb. in der S. bleiben, so wiederholt man das Verf. ein zweites Mal. (Bull. Soc. Chim. Belgique 28. 32—33. Januar 1914. [20/12. 1913.] Stat. de Chimie et de Physique agric. Gembloux.)

BLOCH.

Otto Ruff und Hans Julius Braun, *Über Flußsäure und Fluorsulfosäure*. Eingehender Bericht über Verss. zur Aufklärung der Vorgänge bei der *Darst. von Flußsäure aus Flußspat*, CaF_2 , u. Schwefelsäure. Die Resultate werden in folgender Weise zusammengefaßt: Bei der Darst. von wss. Flußsäure aus Flußspat und Schwefelsäure ist es am vorteilhaftesten, eine etwa 90%ig. Schwefelsäure zu verwenden. — Mit einer 97—100%ig. Schwefelsäure läßt sich bei einer Ausbeute von etwa 60% zwar eine 95—96%ig. Flußsäure gewinnen, aber keine wasserfreie. — In den Destillationsrückständen findet sich neben Calciumsulfat u. unverändertem Calciumfluorid auch etwas fluorsulfosaures Calcium. — Aus rauchender Schwefelsäure u. Flußspat erhält man *Fluorsulfosäure*, SO_2FOH . Die Ausbeuten sind bei größerem Anhydridgehalt der Schwefelsäure größer, als bei kleinerem. Eine nahezu theoretische Ausbeute gibt eine Schwefelsäure mit etwa 60% Anhydrid; eine solche enthält die zur B. der Fluorsulfosäure nötige Schwefelsäure nur in sehr geringem Überschuß. — Es werden weiter Vorschriften zur *Darst. von wss. und von etwa 95%ig. Flußsäure*, sowie zur *Darst. von Fluorsulfosäure* mitgeteilt, bezüglich welcher auf das Original verwiesen werden muß. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 646—56. 7/3. [7/2.] Anorg. u. elektrochem. Lab. Techn. Hochschule Danzig.)

BLOCH.

Otto Ruff, *Zur Kenntnis der Fluorsulfosäure*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Die Unterss. wurden angestellt zwecks Darst. fluorsulfosaurer Salze, insbesondere des fluorsulfosauren Natriums, und weiter zur Beantwortung der Frage, ob sich die Fluorsulfosäure zur Darst. von *Sulfuryl-, Chromyl- und Manganylfluorid* verwerten lasse. Die Darst. von *fluorsulfosaurem Natrium*, SO_2FONa , gelingt aus Fluorsulfosäure in einfachster Weise dadurch, daß 50 g Fluorsulfosäure und 92,2 g fein gepulvertes und geglühtes Natriumchlorid in einer Platinretorte vermischt werden; dabei erwärmt sich die Mischung stark unter stürmischer Entw. von Salzsäuredämpfen. Dann erhitzt man die Retorte am Rückflußkühler auf etwa 230° während etwa $\frac{1}{2}$ Stde., gießt die M. in einen eisernen Mörser, kocht zur Entfernung von verunreinigendem Natriumchlorid mit der 3—4-fachen Menge absol. A. auf, filtriert und fällt mit Ä. Das Salz hat die von W. TRAUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2513. 2525; C. 1913. II. 1365. 1366) angegebenen Eigenschaften.

Verss. zur Darst. von Sulfurylfluorid aus *Fluorsulfosäure* zeigten, daß die Fluorsulfosäure im Gegensatz zu den Angaben von THORPE u. KIRMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 3. 63; C. 93. I. 9. 337) eine außerordentlich temperaturbeständige Verb. ist, welche selbst bei 900° noch keine Zers. erfährt, des weiteren aber auch, daß diese Verb. durch Schwefel schon bei ihrer Siedetemp. zu Schwefeldioxyd u. Fluorwasserstoff zers. wird. In ähnlicher Weise wirken auch andere Reduktionsmittel, z. B. Blei und organische Substanzen, auf sd. Fluorsulfosäure.

Nach älteren Literaturangaben entsteht ein *Chromfluorid* der Zus. CrO_2F_2 oder CrF_6 als Gas oder als leicht sd. blutrote Fl. beim Erhitzen von Kaliumbichromat oder Bleichromat mit Calciumfluorid und Schwefelsäure. Bei der Nachprüfung dieser Angaben erhielt der Vf. einen in fester Form roten, bei Zimmertemp. gasförmigen Stoff, welcher beim Austritt in die Luft hellrote, schneeige Flecken bildete, wobei gleichzeitig ein weißer, glasätzender Dampf auftrat. Die Ausbeute

wurde besser, wenn statt des Flußspats und der Schwefelsäure Fluorsulfosäure angewandt wurde. Da diese mit Natriumchromat sehr heftig reagiert, und da durch die Wärmeentw. die unbekanntete Verb. offenbar zerstört wird, wurde Kaliumbichromat und Chromtrioxyd benutzt. Diese wurden unter guter Kühlung in die in einer Platinretorte befindliche Fluorsulfosäure eingetragen. Auf die Retorte schloß sich ein mit Kühlmantel versehenes Platinrohr und an dieses eine durch eine Kältemischung gekühlte Platinvorlage. Beim Erwärmen der Fluorsulfosäure entwickelte sich das chromhaltige Gas und destillierte zusammen mit Fluorwasserstoff in die Vorlage. Das durch $TiCl_4$ von HF befreite Kondensat enthielt einen leichter flüchtigen (unter 20°), chromhaltigen, an der Luft einen roten Dampf bildenden Bestandteil und einen schwerer flüchtigen (gegen 20°), chromfreien, farblosen, an der Luft einen weißen Dampf bildenden Bestandteil, dessen Menge mit der Zeit immer größer zu werden schien. Jedenfalls zeigen die Verss., daß die Spekulationen über die Zus. des roten Gases jeder analytischen Unterlage entbehren.

Beim Übergießen von Kaliumpermanganat mit Fluorsulfosäure und schwachem Erwärmen entweicht aus der Mischung ein prächtig violette Dämpfe bildendes Gas, welches sich, in die Luft austretend, unter Abscheidung brauner Flocken (wohl von Mangandioxyd) zers. Das Gas explodiert bei der geringsten Erschütterung oder stärkeren Erwärmung, auch bei der Berührung mit oxydablen Substanzen, und konnte deshalb nicht einmal fraktioniert werden. Es ist darum ungewiß, ob es Fluor als wesentlichen Bestandteil enthält, nicht einmal unmöglich, daß man es einfach mit Manganheptoxyd zu tun hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 656—60. 7/3. [7/2.] Anorg. u. Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule Danzig.)

BLOCH.

George W. Morey und C. N. Fenner, *Über neue krystallinische Kalium- und Natronsilicate, ihre Herstellung, sowie ihre allgemeinen Eigenschaften.* Der zur Verwendung gelangte App. besteht aus einer Bombe, in der die Substanzen mit W. mit Hilfe des elektrischen Ofens unter hohem Druck auf hohe Temp. erhitzt werden können. Die Einzelheiten sind aus den dem Original beigefügten Figuren ersichtlich.

Krystallinische Produkte. *Kaliumwasserstoffdisilicat*, $K_2O \cdot H_2O \cdot 4SiO_2 = KHSi_2O_6$. Aus wasserfreiem Kaliwasserglas beim Erhitzen mit W. orthorhombische Krystalle, D.¹⁵ 2,417. Der Wassergehalt der Krystalle kann erst bei Temp. über 400° bestimmt werden. Mit W. bei 100° tritt keine Zers. ein, wohl aber beim Erwärmen mit verd. HCl. — *Kaliumdisilicat*, $K_2O \cdot 2SiO_2 = K_2Si_2O_6$. Aus wasserfreiem Kaliwasserglas der Zus. $K_2O/2SiO_2$ und wenig W. in der Hitze. Orthorhombische, mit W. leicht zersetzbare Krystalle. — Aus Natronwasserglas wird auf gleiche Weise *Natriumdisilicat*, $Na_2O \cdot 2SiO_2 = Na_2Si_2O_6$, erhalten. Orthorhombische Krystalle. Mit W. tritt schwer Zers. ein. — *Natriummetasilicat*, $Na_2O \cdot SiO_2 = Na_2SiO_3$. Mit W. äußerst leicht zersetzbare Krystalle. Die ersten drei Verbb. sind Salze der Dikieselsäure. Neben den krystallinischen Verbb. wird eine Reihe von Gläsern erhalten, die nichts als unterkühlte Fl. sind; jedes Glas stellt eine unter den experimentellen Bedingungen ungesättigte Lsg. dar. Sie enthalten bis 25% W., beim Erhitzen an der Luft tritt das W. aus unter B. von Prodd., die ein schwammartiges Aussehen besitzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 215—30. Februar. [5/1.] Washington, D. C. CARNEGIE Inst. of Washington. Geophysik. Lab.)

STEINHORST.

G. C. A. van Dorp, *Gleichgewichte im System Schwefelsäure-Ammoniumsulfat und Lithiumsulfat bei 30° .* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 73. 284 u. 289; C. 1910. II. 366; Chemisch Weekblad 8. 269; C. 1911. I. 1345.) Da sich das W. nicht voll-

ständig ausschließen läßt, so arbeitet man von vornherein so, als wenn man es mit 4 Komponenten zu tun hat und wählt auch die graphische Darst. entsprechend. Kleine Mengen W. verschieben das Gleichgewicht zum Teil bedeutend. Folgende sauren Ammoniumlithiumsulfate wurden neu gefunden: $4\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Li}_2\text{SO}_4$, $4\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Li}_2\text{SO}_4$ u. $4\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4$. Bezüglich der Gleichgewichte muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 86. 109 bis 112. 16/12. [23/10.] 1913. Katwyk aan Zee (Holland). Privatlab. für techn. Unterss.)

GROSCHUFF.

M. Barre, *Über einige Doppelchromate*. Es existieren 2 Kaliumcalciumdoppelchromate, die beide durch W. zers. werden und nur unter bestimmten Temperatur- und Konzentrationsbedingungen beständig sind. Unterhalb 45° bildet sich das Salz $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, große, gelbe, orthorhombische Prismen, die in Ggw. einer wss. K_2CrO_4 -Lsg. von geeigneter Konzentration bei ca. 60° in kleine, lange, hexagonale Prismen von der Zus. $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{CaCrO}_4$ übergehen. Mit Strontium-, Barium- und Bleichromat bildet das Kaliumehromat nur je ein Doppelchromat, $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{SrCrO}_4$, $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{BaCrO}_4$, $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{PbCrO}_4$, die gleichfalls durch W. zers. werden und nur unter bestimmten Temperatur- und Konzentrationsbedingungen beständig sind. Die Zersetzlichkeit des Kaliumbleichromats nimmt mit steigender Temp. ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 495—97. [16/2*].)

DÜSTERBEHN.

Thomas Ralph Merton, *Die Absorption des Lichtes durch Uranochlorid in verschiedenen Lösungsmitteln*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 87. 138; C. 1912. II. 1181.) Die Absorption des Uranochlorids in einigen organischen Fl. ist nicht sehr scharf; sättigt man jedoch die Lsg. mit HCl, oder fügt man etwas konz. wss. HCl hinzu, so entstehen sehr charakteristische Spektren, wobei die Anwesenheit des W. in einigen Fällen einen wesentlichen Unterschied ausmacht. Die starke allgemeine Absorption verschwindet auf Zusatz von HCl auch in Ggw. von W. Zwischen 590 und 605 Å erscheint in Aceton, Acetonitril, Acetessigester, A. und Acetophenon bei Zusatz von HCl auch in Ggw. von Wasser eine Gruppe von Bändern. Durch HCl in Aceton und Acetessigester bei ca. 654 und 670 hervorgerufenen Bänder verschwinden in Ggw. einer Spur W.; das bei 626 in Aceton in Ggw. von HCl zu beobachtende Band findet sich nur bei dieser Lsg. Bei 635, 657, 659, 666, 671, 676 usw. findet man Bänder in Aceton und Acetessigester in Ggw. von wss. HCl, in A. und Acetonitril mit und ohne W. Das Spektrum in Acetophenon scheint diesen eigentümlich zu sein. Da diese Erscheinungen nur durch die Koexistenz verschiedener Molekularaggregate erklärt werden können, so kann die wahre *Molekularextinktion* für eine bestimmte Strahlung nicht durch Unterss. einer Lsg. von bestimmter Konzentration ermittelt werden; auch bei anderen physikalisch-chemischen Messungen wird demnach immer nur der Durchschnitt der Größen der Eigenschaft verschiedener Molekeln gefunden. (Journ. Chem. Soc. London 105. 23—27. Januar. London W. 25, GILBERT Street.)

FRANZ.

Otto Hahn u. Lise Meitner, *Über das Uran Y*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 14. 758; C. 1913. II. 1124.) Die von ANTONOW (Philos. Magazine [6] 22. 419; C. 1911. II. 1581) behauptete Existenz des UrY wird folgendermaßen bestätigt. In einer durch Fällung mit FeCl_3 und NH_3 von UrX und dem eventuellen UrY befreiten Ur-Lsg. läßt man sich diese beiden Prodd. relativ kurze Zeit (5—50 Stunden) ansammeln und fällt sie wieder gemeinsam mit dem Fe aus. Die so erhaltenen Präparate fallen bezüglich ihrer α -Strahlung mit der Lebensdauer des UrX ab; bzgl. der β -Strahlung tritt anfangs eine Änderung der Halbwertszeit ein, die die Existenz von UrY dartut. Während aber ANTONOW eine Halbwertszeit von 1,5 Tagen ge-

funden hatte, finden Vf. eine solche von $25,5 \pm 0,5$ Stunden, der sie nach sorgfältiger Abtrennung des ThB die erwähnte Genauigkeit zuschreiben. Ur Y besitzt die chemischen Eigenschaften des Ur X, also des Th. Über die Stellung des Ur Y in der radioaktiven Reihe des Ur können Vf. noch keine bestimmten Angaben machen; es entsteht entweder aus Ur 1 neben dem Ur X oder aus dem Uran 2 neben dem Ionium. (Physikal. Ztschr. 15. 236—40. 1/3. [30/1.] Berlin-Dahlem. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chem.)

BYK.

L. Brunner u. E. Bekier, *Versuche über die Wirkung elektrischer Entladungen in Helium auf die Radiumemanation*. Da bei der Zers. der Ra-Emanation neben RaA auch α -Strahlen, d. h. positiv geladenes He entsteht, so war es nach dem Massenwirkungsgesetze denkbar, daß Anwesenheit von He, besonders bei gleichzeitiger Einwirkung elektrischer Entladungen, die Zers. der Emanation verzögern könnte. Dies ist indes nach den Verss. der Vf. nicht der Fall; so zeigt sich auch hier die den radioaktiven Prozessen im Gegensatz zu den chemischen eigentümliche Unabhängigkeit ihres zeitlichen Verlaufs von den äußeren Bedingungen. (Physikal. Ztschr. 15. 240—41. 1/3. 1914. [Juni 1913.] Krakau. Physikal.-Chem. Univ.-Lab.)

BYK.

H. Nagaoka und T. Takamine, *Anormaler Zeemaneffekt bei Trabanten von Quecksilberlinien*. (Vgl. S. 844.) Die Zerlegung der Trabanten der Quecksilberlinien 4047 und 5461 im magnetischen Feld erfolgt im allgemeinen anormal; die Änderung der Wellenlänge ist nicht linear proportional der Stärke des Feldes. In starken Feldern nimmt die Intensität einiger Komponenten der Trabanten allmählich ab, und der Betrag der Änderung der Wellenlänge bei zunehmender Feldstärke wird gleich demjenigen für die Komponenten der Hauptlinie. Dieser Zustand wird bei s-Komponenten (\perp zum Magnetfeld) in schwächeren Feldern erreicht als bei p-Komponenten (\parallel zum Magnetfeld). Die Intensität der verschiedenen Komponenten der Trabanten ist im allgemeinen verschieden. (Philos. Magazine [6] 27. 333—43. Februar 1914. [7/8. 1913.] Tokio.)

BUGGE.

Joseph v. Kowalski, *Elektrodenlose Ringentladung in Quecksilberdämpfen*. (Vgl. WACHSMUTH und WINAWER, Ann. d. Physik [4] 42. 585; C. 1913. II. 1912.) Eine mit einer Gaedepumpe hochevakuierte Kugel, die gesättigten Hg-Dampf enthält, wird in die Spule eines elektrischen Schwingungskreises gebracht. Sie leuchtet bei 60° mit einem Spektrum, das außer dem Hg-Spektrum noch das Hauptpektrum von H_2 schwach angedeutet enthält. Im Gegensatz zu dieser weiß leuchtenden Entladung tritt bei 140° eine smaragdgrüne ein. Vf. schreibt diese beiden Erscheinungen in Übereinstimmung mit WACHSMUTH zwei verschiedenen Ionisierungsstufen von Hg zu. (Physikal. Ztschr. 15. 249—50. 1/3. [Januar.] Freiburg [Schweiz]. Physikal. Inst. d. Univ.)

BYK.

Meinhard Hasselblatt, *Über den Polymorphismus des Jodquecksilbers*. Vf. erhebt gegen die Annahme von SMITS (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 250. 385; C. 1912. II. 1007. 1723), daß bei höherer Temp. die Mischungslücke zwischen gelbem und rotem Quecksilberjodid verschwindet, verschiedene Einwände. Damit die Mischungslücke zwischen zwei Krystallarten verschwinden kann, müssen sie dasselbe Raumgitter besitzen; dies ist beim HgJ_2 nicht der Fall, da die rote Form tetragonal, die gelbe rhombisch ist. Auch das von SMITS beobachtete plötzliche Auftreten u. Wiederverschwinden der „roten Phase“ oder Entmischungserscheinungen konnte Vf. nicht beobachten. (Ztschr. f. physik. Ch. 86. 61—64. 16/12. [16/10.] 1913. Göttingen. Inst. f. physik. Chem.)

GROSCHUFF.

Gustavo Colonnetti, *Versuche über die Spannungselastizität des Kupfers*. I. u. II. Mitteilung. Bericht über *Dehnungsverss.* mit Cu-Drähten von 10 mm Durchmesser mit steigender Belastung und zeitweiser Aufhebung letzterer. Die beobachteten Elastizitätsveränderungen sind in großen Tabellen zusammengestellt, die im Original einzusehen sind. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 165—71. 1/2.; 225—31. 15/2.) GRIMME.

A. Colani, *Darstellung des Metaphosphats des Molybdänsesquioxids*. Unterwirft man eine Lsg. von MoO_3 in der 6fachen Menge Metaphosphorsäure in einem ROSESCHEN Au-Tiegel bei Dunkelrotglut der Reduktion durch H, so erhält man nach dem Auslaugen mit W. ein gelbes Krystallpulver, welches stets mit Bruchstücken eines grünen Glases gemischt ist. Dieses grüne Glas bildet sich vor allem bei unvollständiger Reduktion in Ggw. einer zu geringen Menge von Metaphosphorsäure. Das gleiche Prod. erhält man durch Erhitzen von wasserfreiem MoS_2 mit Orthophosphorsäure in einem CO_2 -Strom; bei Rotglut scheidet sich ein gelbes, bisweilen etwas grünliches Pulver von der Zus. $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3 = 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_3$ ab, welches man durch Behandeln mit W. und HNO_3 , zum Schluß mit etwas Königswasser isoliert. Bequemer gelangt man zum gleichen Phosphat durch Reduktion einer Lsg. von MoO_3 in Metaphosphorsäure durch MoS_2 in einem CO_2 -Strom bei Rotglut. Schwefelgelbes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver, welches in feiner Form schmutzigweiß ist, D.° 3,28, beständig an trockener Luft, oxydiert sich beim Erhitzen nur oberflächlich. W. entzieht dem Phosphat im luftfreien Rohr bei 250 bis 300° Phosphorsäure unter geringer Entw. von H. Schwach schwefelsaure Lsgg. von Kaliumdichromat oder Jodsäure lösen das Phosphat im Rohr bei 200° völlig auf. Gegen verd. oder konz. HCl , HNO_3 und H_2SO_4 ist das Phosphat bei 100° so gut wie beständig, von sd. konz. H_2SO_4 wird es unter Entw. von SO_2 angegriffen, wobei sich die S. erst grün, dann blau färbt. In h. Königswasser ist das Phosphat langsam l.; von konz. Alkalilaugen wird es bei 100° unter B. einer schwarzen M. angegriffen. Beim Schmelzen mit Alkaliphosphat entstehen Doppelphosphate. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 499—501. [16/2.*]) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

Giacomo Ciamician und **P. Silber**, *Chemische Lichtwirkungen*. XXIX. *Autooxydationen*. VII. (Forts. von S. 121.) 4 g *Essigsäure* wurden mit 200 ccm W. verd. u. in einem sonst mit Sauerstoff gefüllten 4 l-Kolben von April bis November belichtet. Das Reaktionsprod. zeigte sich wenig verändert, doch wurden Anzeichen für die Anwesenheit von Ameisensäure gefunden. — Unter analogen Bedingungen lieferte *Glykolsäure* Kohlensäure und Formaldehyd; die Rk. verlief fast vollständig und war der Autoxydation der Milchsäure analog. — *Malonsäure* wurde nur in geringem Maße angegriffen u. lieferte Formaldehyd u. Essigsäure. — Das Reaktionsprod. der *Bernsteinsäure* enthielt Kohlensäure, Acetaldehyd, Essigsäure, vielleicht auch Propionsäure, sowie eine Substanz, die mit essigsaurem Phenylhydrazin Glyoxalphenylosazon lieferte. Bernsteinsäure wird also nur teilweise, das Wenige aber sehr tiefgehend autooxydiert. — *Brenzweinsäure* wird nur wenig verändert; die dabei entstehenden Prodd. wurden nicht weiter untersucht. — *Glycerinsäure* lieferte Kohlensäure, Formaldehyd und einen Rückstand, aus dem mit Phenylhydrazin Glyoxalphenylosazon erhalten wurde.

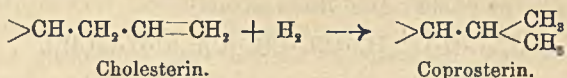
Zuckersäure wird zum größten Teil zersetzt; es entstehen Kohlensäure, Ameisensäure und ein Rückstand, der mit Phenylhydrazin eine geringe rote,

nicht weiter untersuchte Fällung gibt. Übrigens autooxydiert sich die Zuckersäure auch im Dunkeln, wenn auch in weit geringerem Maße. — *Cumarin* wird sowohl in Substanz wie auch in Lsg. durch das Licht in das polymere Hydrodicumarin von DYSON (BEILSTEIN II. 2026) umgewandelt (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4130; C. 1903. I. 160). Ebenso verläuft die Rk. auch bei der Autooxydation der Verb., nur entsteht das *Hydrodicumarin* (Krystalle aus Eg., F. 258°) in bedeutend größerer Menge als bei Abwesenheit von O. Außerdem wurde gefunden Salicylaldehyd, Salicylsäure und eine bei 163° schm., in langen Nadeln krystallisierende Verb., die aus Mangel an Material nicht weiter untersucht werden konnte. — *Ölsäure* (vgl. dazu SCALA, Staz. sperim. agrar. ital. 30. 629; C. 98. I. 440) lieferte in zur Unters. unzureichender Menge einen Aldehyd, der ein Semicarbazon vom F. 87° ergab. Das Hauptprod. bildete Ameisensäure. Daneben fanden sich Nonylsäure, sowie niedere Homologe, Azelainsäure mit höheren Homologen, Dioxy-stearinsäure, sowie in sehr geringer Menge eine weiße, voluminöse Masse (aus Methylalkohol) vom F. 56°. Die Oxydation verläuft also nur teilweise normal (B. von Dioxystearinsäure, Nonyl- und Azelainsäure), daneben entstehen auch noch andere Prodd. Im Dunkeln nimmt die Ölsäure in Ggw. von O₂ nur eine geringe saure Rk. an. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 113—19. 1/2.; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 640—46. 7/3. [5/2.] Bologna) CZENSNY.

John Addyman Gardner und William Godden, Über die Oxydation von Coprosterin und Coprostanon. Teil I. Die Oxydation des Coprosterins in eisessigsaurer Lsg. mit der theoretisch berechneten Menge Chromsäure bei 70° ergab in einer Ausbeute von 70% der Theorie *Coprostanon*. — Als Nebenprod. wurde eine Säure C₂₇H₄₄O₄ erhalten. L. in Ä., swl. in Bzl. und Chlf., zl. in h. A. u. Äthylacetat, zwl. in h. Aceton. Viereckige Plättchen vom F. 247°. Vf. beschreibt ein Na-, NH₄- und Ag-Salz. Die S. ist zweibasisch. Sie entsteht auch bei der Oxydation von Coprostanon. Außerdem entsteht ein braunes Öl von saurem Charakter, das ein unl. Ba-Salz bildet. — Die Oxydation des Coprostanons mit Ammoniumsulfat ergab drei verschiedene krystallinische Substanzen: 1. Verb. vom F. 157 bis 158°. Kleine Nadeln, ll. in Äthylacetat, Aceton u. Bzl., wl. in Ä. Vf. halten es für das *Lacton einer Hydroxysäure* von der Formel C₂₇H₄₈O₃. 2. Verb. vom F. 183—184°. Lange, dünne Platten oder glitzernde Plättchen. L. in A., Äthylacetat, PAe. Verbrennungszahlen u. Mol.-Gew. stimmen auf die Formel C₂₇H₄₈O₃. Es scheint ein Oxydationsprod. des Lactons vom F. 157—158° zu sein, denn Vf. konnten es daraus durch Oxydation mit Chromsäure erhalten. 3. Harzartige S., die bei 88° schm. und sich bei 114° zers. Ll. in Alkalien zu einer seifenartigen Lsg., ebenso ll. in organischen Solvenzien. (Biochem. Journ. 7. 588—95. Dezember. [31/10.] 1913. Univ. of London. South Kensington.) FRANCK.

Charles Dorée, Mitteilung über Isocholesterin, Coprosterin und die Klassifizierung der Sterine. Vf. teilt die Sterine in Zoo- und Phytosterine ein, zwischen denen als Mittelglied die „Metasterine“ stehen, zu denen Isocholesterin u. Coprosterin gehören. Die Metasterine sind niemals Bestandteile des tierischen oder pflanzlichen Protoplasmas, sondern nur Excretions- oder Secretionsprodukte des tierischen oder pflanzlichen Organismus. Sie sind einwertige Alkohole von hohem Mol.-Gew., gegen Brom und Wasserstoff gesättigt, krystallisieren nicht in Platten aus A., geben die LIEBERMANNsche und SALKOWSKische Farbreaktion, haben praktisch keine antitoxische Wrkg. gegen hämolytische Gifte und sind rechtsdrehend. Vf. stellt in einer Tabelle die wesentlichen Eigenschaften der verschiedenen Sterine zusammen. Das verschiedenartige Verhalten in bezug auf das

optische Drehungsvermögen und die antihämolytische Wirkung, je nach dem die Äthylendoppelbindung vorhanden ist oder nicht, erklärt Vf. durch den Übergang von:



Cholesterin.

Coprosterin.

(Biochem. Journ. 7. 616—21. Dezember. [9/11.] 1913.)

FRANCK.

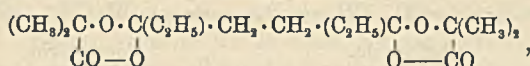
Gilbert T. Morgan und **Henry Webster Moss**, *Untersuchungen über Restaffinität und Koordination*. Teil I. *Metallacetylaceton* und ihre Absorptionsspektren. Da das Radikal des Acetylacetons einwertig ist und zwei Assoziationseinheiten darstellt, werden seine Derivate von 1—4-wertigen Metallen 2, 4, 6 u. 8 Assoziationspunkte um des Metallatom herum haben. Die beiden letzteren Fälle werden wohl dem Oktaeder und Würfel, der zweite dem Tetraeder oder einer weniger symm. ebenen Konfiguration entsprechen; bei zwei Punkten kann kein symm. Gebilde entstehen. Es war nun früher (Journ. Chem. Soc. London 103. 81; C. 1913. I. 1578) angenommen worden, daß derartige Verb. umso beständiger seien, je mehr die Kräfte zwischen den Assoziationseinheiten symm. verteilt sind, was durch symm. Lagerung der Gruppen um das Zentralatom erreicht wird. Eine Prüfung der in der Literatur beschriebenen und einiger neuen Metallacetylacetonate bestätigt diese Annahme. So sind die Derivate der zweiwertigen Metalle deutlich beständiger als die der einwertigen; einige Derivate dreiwertiger Metalle sind unzerstört flüchtig. Die Derivate der vierwertigen Metalle mit kubischer Konfiguration sollten in zwei stereoisomeren Formen existieren. Die Additionsverb. dieser Acetylacetonate mit W., A., NH_3 u. organischen Basen zerfallen in zwei Gruppen: bei den Verb. der zweiwertigen Metalle (TANATAR, KUROWSKI, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 580; C. 1908. II. 1096) haben die Additionsverb. erhöhte Symmetrie und Beständigkeit, bei denen der dreiwertigen (BILTZ, LIEBIGS Anu. 331. 334; C. 1904. I. 1593) ist es umgekehrt. Da die Metallderivate der β -Diketone und der β -Ketoester bisher nicht in isomeren Formen erhalten worden sind, wird man sie analog dem Bzl. formulieren müssen. Die Absorptionsspektren der Metallacetylacetonate zeigen dasselbe Band wie das des Acetylacetons; das zweite Band der Cr-Verb. dürfte dem Metall zuzuschreiben sein.

Calciumacetylaceton, $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, aus wss. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und alkoh. Acetylaceton, wasserhaltige Nadeln, verkohlt beim Erhitzen. — $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, Schuppen u. Tafeln mit $2\text{H}_2\text{O}$, verkohlt. — $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, aus $\text{Zn}(\text{OH})_2$ beim Kochen mit wss. Acetylaceton, farblose Nadeln, F. 138° . — $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, wl. — $\text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, farblose Prismen aus A., F. unscharf bei $177\text{—}187^\circ$, sublimiert bei 157° (8—10 mm), unter gewöhnlichem Druck bei 210° , und schm. dann bei $187\text{—}187,5^\circ$; selbst bei 360° ist die Zers. nur gering, ist in Chlf. oder Bzl. nicht assoziiert. — Thoriumacetylaceton, F. $168\text{—}169^\circ$, Kp. $260\text{—}270^\circ$, sublimiert bei 160° (8—10 mm). (Journ. Chem. Soc. London 105. 189—201. Januar. Dublin. Royal College of Science for Ireland.)

FRANZ.

E. E. Blaise, *Synthesen mit Hilfe der Organozinkverbindungen*. *Acyclische 1,4-Diketone*. (Vgl. S. 343.) Zur Darst. der acyclischen 1,4-Diketone benutzte Vf. mit Erfolg das l. c. erwähnte indirekte, über das Biscycloacetal führende Verf. Durch Einw. von Succinylchlorid auf Oxyisobuttersäure auf dem Wasserbade erhält man in einer Ausbeute von 70% die *Succinbisoxymisobuttersäure*, $\text{COOH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COOH}$, Krystalle, F. 195° . Mit Hilfe von PCl_5 verwandelt man diese S. in das zugehörige Dichlorid, Krystalle aus Toluol + PAe., F. 62° , selbst im Vakuum nicht ohne Zers. destillierbar. Dianilid, Nadeln aus A., F. $144\text{—}145^\circ$. Eine Reindarst. des Dichlorids ist übrigens unnötig. Man bringt

das vom POCl_3 befreite Rohprod. mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ}$ in Rk.; das Reaktionsprod. besteht aus einem neutralen, festen Prod., dem erwarteten Biscycloacetal, neutralen, fl. Prodd. und sauren, fl. Prodd. Das *Biscycloacetal*:

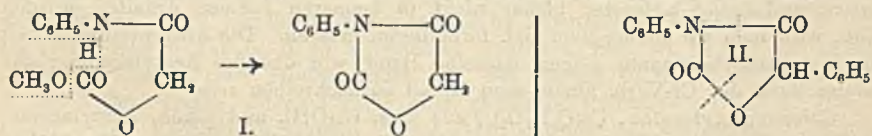


krystallisiert aus A. in Prismen, F. 129—130°, Kp.₁₇ 197°. Die neutralen, fl. Prodd. lieferten bei der Verseifung Oxyisobuttersäure, β -Propionylpropionsäure u. Äthyl- α -oxyisopropylketon, die sauren, fl. Prodd. bei der Alkoholyse β -Propionylpropionsäureester und den β -Propionylpropionsäureester des Oxyisobuttersäureäthylesters, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Kp. 160—161°. Letzterer Körper bildet ein Semicarbazon.

Die Alkoholyse des Biscycloacetals führt zum *Dipropionyläthan*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Kp.₁₄ 98°, krystallisiert aus PAe. in großen Blättchen vom F. 34—35°, mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln, swl. in W., geht unter dem Einfluß von Alkalien glatt in *Methyläthylcyclopentenon* über. Ausbeute 35—40%, ausgehend vom Succinylchlorid. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 504 bis 506. [16/2.*])

DÜSTERBEHN.

Emil Fischer und Hermann O. L. Fischer, *Über Carbomethoxyderivate der Oxyssäuren. II. Derivate der Glykolsäure und Milchsäure.* (I. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2659; C. 1913. II. 1669.) Aus Glykolsäure, Chlorkohlensäuremethylester und Dimethylanilin in Chlf. resultiert ein Öl, das in Acetonlsg. beim Schütteln mit kaltgesättigter Kaliumdicarbonatlsg. *Carbomethoxyglykolsäure* liefert, die abgesehen von der großen Löslichkeit in W. sehr der Carbomethoxymandelsäure gleicht. Ihr Chlorid liefert mit Anilin in äth. Lsg. das *Anilid*, das mit verd. wss. Alkali das *Phenylurethan der Glykolsäure* gibt. Diese Rk. wird am einfachsten gedeutet, indem man die intermediäre B. des Phenyldiketotetrahydroxazols (vgl. Schema I) annimmt, das aus obigem Anilid durch Abspaltung von Methylalkohol



entstehen kann; dieses Oxazolderivat ist das innere Anhydrid oder Lactam des Phenylurethans der Glykolsäure. Die aus dem *Carbomethoxymandelsäureanilid* (früher als Anilinverb. der Mandelsäure bezeichnet) mit Alkali erhaltene Säure wurde als *Phenylurethan der Mandelsäure* erkannt. Neben diesem entsteht auch eine kleine Menge des *Mandelsäureanilids*. Die neue Methode zur Bereitung von Urethanen läßt sich nicht bei sekundären Aminen verwenden, bei denen die Rk. anders verläuft.

Durch Rk. von Carbomethoxyglykolsäurechlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid bei niedriger Temp. entsteht eine krystallisierte Verb., die außer organischer Substanz Cl und Al enthält. Bei Zers. durch k. W. oder verd. HCl bildet sich das *Carbomethoxybenzoylcarbinol*, das mit Alkali *Benzoylcarbinol* liefert. — In derselben Weise wie die Glykolsäure läßt sich die *Milchsäure* erst carbomethoxylieren und dann chlorieren.

Carbomethoxyglykolsäure, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, B. durch Versetzen der Chlf.-Lsg. von Glykolsäure mit überschüssigem Dimethylanilin und chlorkohlensaurem Methyl, Lösen des nach Ausschütteln mit HCl beim Eindampfen erhaltenen Rückstandes in Aceton und Zusatz von k. gesättigter Kaliumbicarbonatlsg.; farb-

Jose, mkr. Platten vom F. 33—34° durch Lösen in Ä. oder Bzl. und Zusatz von PAe.; sll. in W., A., Ä. und Bzl.; etwas l. in h. Lg.; die wss. Lsg. schmeckt stark sauer, bläut Kongopapier und gibt mit wenig FeCl₃ keine Färbung; beim Erhitzen auf 200—210° tritt ganz langsame Gasentw. ein, die sich bei erhöhter Temp. verstärkt, während gleichzeitig eine farblose Fl. destilliert. Ammoniumsals. Feine, farblose Blättchen aus 60° w. absol. A.; ll. in W., wl. in k. A.; gibt in wss. Lsg. mit AgNO₃ mkr., verfilzte Nadeln. Die wss. Lsg. der S. gibt mit zweifach basischem Bleiacetat mkr. Täfelchen, ll. in der Wärme. — *Carbomethoxyglykolychlorid*, CH₃O·CO·O·CH₂·CO·Cl, erhalten durch Kochen von Carbomethoxyglykolsäure mit Thionylchlorid auf dem Wasserbade; leicht bewegliche, wasserhelle Fl. vom Kp._{0,75} 47°; ll. in fast allen organ. Lösungsmitteln, weniger l. in PAe.; schwerer als W., von dem es nur langsam angegriffen wird; wl. in W.; erinnert im Geruch an Acetylchlorid; gibt mit wss. AgNO₃-Lsg. beim Schütteln sehr rasch AgCl; beim Zusammenbringen mit trockenem Pyridin erwärmt sich das Gemisch und färbt sich rot bis braun; mit Chinolin bildet sich unter geringerer Erwärmung ein hellrotes Gemisch; nach einigen Stunden ist es zähflüssig, und beim Verreiben mit W. bleibt eine rötlichgelbe, feste M.

Monomethylanilid der Carbomethoxyglykolsäure, C₆H₅·N(CH₃)·CO·CH₂·O·CO₂CH₃, schm. nach geringem Sintern bei 82—83°; mkr. Prismen aus h. W.; Tafeln aus A. oder Ä.; zll. in h. W. und w. A.; ll. in Bzl., aus dem es durch PAe. gefällt wird; zwl. in Ä. — *Glykolsäuremethylanilid*, C₆H₅·N(CH₃)·CO·CH₂·OH, durch Zusammengabe der acetonischen Lsg. der Carbomethoxyverb. mit $\frac{1}{1}$ -n. NaOH bei 20°; mkr., farblose Krystalle, die bei 52,5—53° zu einer farblosen Fl. schmelzen; ll. in W., Aceton, A., Ä. und h. Lg., zwl. in PAe. und k. Lg. — *Anilid der Carbomethoxyglykolsäure*, C₆H₅·NH·CO·CH₂·O·CO₂·CH₃, Nadeln aus h. W. oder w. A. schm. bei 101—102°; swl. in k. W., leichter l. in h. W.; sll. in w. A.; ll. in k. Aceton und w. Essigäther, schwerer l. in Ä., swl. in PAe.; l. in h. Lg.; gibt mit $\frac{1}{1}$ -n. Natronlauge *Glykolsäurephenylurethan*, das völlig mit dem Präparat von LAMBLING (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 773; 27. 444; C. 98. II. 431; 1902. II. 34) identisch ist. — *Methylester des Glykolsäurephenylurethans*, erhalten aus Glykolsäurephenylurethan mit äth. Lsg. von Diazomethan, oder aus Glykolsäuremethylester mit Phenylisocyanat nach LAMBLING; farblose, büschelförmig verwachsene Säulen vom F. 73,5—74° aus Methylalkohol; swl. in k. W.; zll. in h. W.; ll. in Methyl- und Äthylalkohol und Ä.; löst sich ziemlich rasch in k. Natronlauge beim Schütteln.

Carbomethoxybenzoylcarbinol, C₆H₅·CO·CH₂·O·CO₂·CH₃, durch Eintragen von trockenem AlCl₃ in die eiskalte benzolische Lsg. vom *Carbomethoxyglykolychlorid* u. Zers. der erhaltenen Substanz, die außer dem organischen Komplex Al und Cl enthält und rhombenartige Plättchen aus Bzl. bildet, mit Eiswasser u. verd. HCl; derbe Krystalle aus A. oder Lg.; schm. bei 48—49°; wl. in h. W.; l. in h. Lg.; ll. in Chlf., Bzl., Ä. u. A.; swl. in PAe.; gibt mit $\frac{1}{1}$ -n. Natronlauge *Benzoylcarbinol*. — *Carbomethoxymilchsäure*, CH₃·O·CO·OCH(CH₃)·COOH, wasserhelles, dickes Öl, das teilweise zu blättrigen Krystallen erstarrt; ll. in W. und den gewöhnlichen organ. Solvenzien; dreht in wss. Lsg. stark nach rechts. — *Chlorid der Carbomethoxymilchsäure*, CH₃·O·CO·OCH(CH₃)·CO·Cl, siedet unter 0,2—0,3 mm Druck bei ca. 47—48°; ll. in den üblichen organ. Lösungsmitteln; verhält sich gegen W. wie das Chlorid der Carbomethoxyglykolsäure. — *Carbomethoxymandelsäureanilid* bildet in k., methylalkoh. Lsg. bei Einw. von 10-n. NaOH neben dem von BISCHOFF u. WALDEN (LIEBIGS Ann. 279. 123; C. 94. II. 311) beschriebenen *Mandelsäureanilid Mandelsäurephenylurethan*. Die gleichzeitige B. des Mandelsäureanilids erklärt sich entweder so, daß durch die Verseifung der Estergruppe zuerst die Säure, C₆H₅·NH·CO·CH₂·O·COOH, entsteht, die darauf CO₂ abspaltet, oder aber es

bildet sich unter dem Einfluß des Alkalis zuerst das Diketodiphenyltetrahydrooxazol (Formel II.), und dann wird der Oxazolring von 2 verschiedenen Stellen durch Aufspaltung von W. aufgespalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 768—80. 7/3. [17/2.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

George William Clough, *Das optische Drehungsvermögen von Bernsteinsäurederivaten in wässrigen Lösungen anorganischer Salze*. Teil I. Da es bei der WALDENSchen Umkehrung nicht möglich ist, festzustellen, bei welcher Rk. der Konfigurationswechsel eintritt, wurde der Einfluß von Lösungsmittel, Konzentration und Temp. auf die Drehung ähnlich konstituierter Verb. untersucht, um hierbei vielleicht Regelmäßigkeiten zu entdecken, die zu einer Best. der Konfiguration benutzt werden könnten. Zunächst wurde der Einfluß von NaCl und BaCl₂ auf die Rotation wss. Lsg. von *d*-Weinsäure, *d*-Weinsäuremethyl- u. -äthylester u. *d*-Weinsäureamid bei verschiedenen Tempp. untersucht, wobei ganz ähnliche Resultate wie von STUBBS (Journ. Chem. Soc. London 99. 2265; C. 1912. I. 716) und von PATTERSON u. ANDERSON (Journ. Chem. Soc. London 101. 1833; C. 1913. I. 235) erhalten wurden. Die Erklärung der beobachteten Drehungsänderungen dürfte am besten nach der Hypothese von ARMSTRONG und WALKER (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 88. 388; C. 1913. II. 492) zu geben sein. (Journ. Chem. Soc. London 105. 49—60. Januar. London. BIRKBECK College.) FRANZ.

Charles Wilfrid Roberts Powell, *Die Viscosität von Zuckerlösungen*. Die Abhängigkeit der *absol. Viscosität* wss. Rohrzucker-, Glucose- u. Fructoselsgg. von der Temp. folgt der POISEUILLESchen Gleichung: $\eta_1 = \eta_0 / (1 + \alpha t + \beta t^2)$, wobei α und β zwei von der Konzentration abhängige Konstanten sind. Bei 25° wurden folgende *absol. Viscositäten* erhalten:

Gew.-%	1	5	10	20	30	40
Rohrzucker	0,0092	0,0101	0,0117	0,0170	0,0275	0,0512
Glucose	—	0,0099	0,0120	0,0170	0,0258	0,0460
Fructose	0,0094	0,0104	0,0118	0,0164	0,0245	0,0422.

Die Konstanten α und β haben folgende Werte:

Rohrzucker.			Glucose.			Fructose.		
Gew.-%	α	β	Gew.-%	α	β	Gew.-%	α	β
49,16	0,0415	0,0 ₃ 63	49,3	0,0432	0,0 ₂ 47	49,04	0,041 16	0,0 ₃ 85
42,21	0,0400	0,0 ₃ 25	42,3	0,0375	0,0 ₂ 28	42,15	0,035 85	0,0 ₃ 7
34,88	0,0340	0,0 ₃ 21	34,9	0,0342	0,0 ₂	34,79	0,033 78	0,0 ₃ 4
27,04	0,0300	0,0 ₃ 16	27,06	0,0300	0,0 ₂	26,94	0,028 26	0,0 ₃ 4
18,66	0,0255	0,0 ₃ 19	18,65	0,0280	0,0 ₂	18,48	0,025 34	0,0 ₃ 4
9,66	0,0223	0,0 ₃ 20	9,66	0,0251	0,0 ₂	9,57	0,021 50	0,0 ₃ 3.

Der Zusammenhang zwischen Viscosität und Konzentration (x) läßt sich durch die Gleichung: $\eta_x = A^x$ wiedergeben, wenn x in g per 100 g W. ausgedrückt ist; log A ist für Rohrzucker 0,1000, Glucose 0,0970 und Fructose 0,0930. Die Formel von DUNSTAN und WILSON (Journ. Chem. Soc. London 91. 83; C. 1907. I. 1009) scheint nur für kleine Konzentrationen zu gelten. Drückt man die Konzentration wie eben aus und berechnet aus der beobachteten Zeit die Zeiten, die Lösungsmittel und gel. Substanz für sich zum Ausfließen gebrauchen würden, so erhält man für W. eine lineare, für Rohrzucker eine fast lineare Beziehung zwischen Volumkonzentration und Zeit. Zur Erklärung der Abweichung der *Viscositätszunahme bei einer Zunahme der Konzentration* von irgend einem einfachen Gesetz

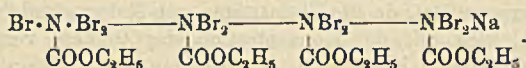
kann man von der Annahme ausgehen, daß die Viscosität, abgesehen von anderen Einflüssen, durch die Summe der Reibungswiderstände f zwischen den verschiedenen Molekeln in der Lösung verursacht wird. Man kann dann die Gleichung: $\eta = af' + bf'' + cf'''$ aufstellen, in welcher a, b, c die Zahl der Zusammenstöße in der Sekunde zwischen zwei verschiedenen Molekeln und f', f'', f''' die entsprechenden Reibungskoeffizienten sind. Aus dieser Gleichung läßt sich die Form der Viscositätskurven der Zuckerlsgg. ableiten, wenn man annimmt, daß f''' (Zucker-molekeln) erheblich größer als f' (Wasser) ist und f'' (Zucker und W.) näher an f' als an f''' liegt. Die Viscosität eines Gemisches zweier Lsgg. verschiedener Zucker läßt sich mittels der Gleichungen: $\eta_z = A^z$ und $\eta = (m\eta_a + n\eta_b)/(m + n)$ ziemlich genau berechnen; hierbei sind m und n die Anzahl g der Lsgg. a und b , deren Viscosität η_a und η_b für $m + n$ g des einzelnen Bestandteils in der Lsg. zu nehmen sind. Hält man in einer Lsg. einen Bestandteil konstant und erhöht die Konzentration eines zweiten, so wächst der Einfluß des ersteren auf die Viscosität der Lsg. des zweiten mit der Konzentration des letzteren. Dasselbe gilt auch für das Lösungsmittel, da die Viscositäten von Rohrzuckerlsgg. in W., 20%ig. A. und 50%ig. A. sich mit der Konzentration des Zuckers verschieden ändern. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1—23. Jan. Sydney. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

A. Colombano, G. Sanna und I. Delitala, *Untersuchungen über die Spaltung der racemischen Aminosäuren mittels aktiver Säuren*. I. Mitteilung (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 292; C. 1913. II. 1790 u. frühere Mitteilungen.) Studie über das Verhalten der *d*-Camphersulfosäure und Bromcamphersulfosäure gegenüber den einfachen Aminosäuren, wie Glykokoll, α -Alanin, Leucin, Tyrosin etc. Nur Glykokoll und α -Alanin ergaben krystallinische Salze, jedoch war auch in diesem Falle eine Spaltung in die optischen Antipoden trotz mannigfacher Variierung der Versuchsbedingungen nicht zu erzielen. Ebensovienig lieferte die Verwendung von *d*-Bromcamphersulfosäure den gewünschten Erfolg. — *d*-Camphersulfonat des rac. Glykokolls, $C_9H_5O_2N \cdot C_{10}H_{15}O \cdot SO_3H$, mkr. Prismen, F. 165—173°, stark hygroskopisch, l. in A., weniger l. in Ä.; $[\alpha]_D = +14,69$ (10,664 g Salz in 100 ccm W.). — *d*-Camphersulfonat des rac. α -Alanins, $C_8H_7O_2N \cdot C_{10}H_{15}O \cdot SO_3H + 1H_2O$, weiße Krystalle, F. 105—110°, stark hygroskopisch, l. in A. und W., weniger l. in Essigester, Essigsäure, Aceton und Bzl., unl. in Ä. und Lg., l. in Alkalien, l. in SS. unter Zers.: reagiert stark sauer, zers. die Alkalicarbonate und Kupfercarbonat; wird beim Erwärmen auf dem Wasserbade, auch schon in der Kälte leicht sirupös und krystallisiert erst wieder nach langer Zeit. $[\alpha]_D^{18} = +14,33^\circ$ (12,153 g Salz in 100 ccm W.). (Gazz. chim. ital. 44. I. 91—95. 18/1. 1914. [Juli 1913.] Cagliari. Pharm. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

Rasik Lal Datta und Satyanjan Das Gupta, *Die Einwirkung von Chlor auf Carbaminsäureäthylester*. Die Isolierung von Monochlorcarbaminsäureäthylester und sein Verhalten gegen Amine und Säureamide. CHATTAWAY (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 81. 381; Journ. Chem. Soc. London 97. 292; C. 1908. II. 1504; 1910. I. 1351) erhielt bei der Einw. von Halogen auf Harnstoff u. dessen Derivate zahlreiche halogenhaltige Verbb. Wird Carbaminsäureäthylester in k., verd., wss. Lsg. chloriert, so entsteht Monochlorcarbaminsäureäthylester, $C_2H_5O_2NCl = NHCl \cdot COOC_2H_5$, in Form eines gelben Öles. Bei der Rk. wird so lange Chlor eingeleitet, bis sich das am Boden abgeschiedene Öl nicht mehr dunkler färbt. Das Öl wird mehrfach gewaschen, es resultiert als schwach gelbes, mäßig viscoses Öl, $n_D^{30} = 1,44235$. In geschlossenen Flaschen ist das Monochlorurethan längere Zeit haltbar. Mit W. bildet sich nach einigen Tagen eine bisher nicht näher untersuchte weiße, krystallinische Verb. Kp. ca. 99° (unter teilweiser Zers.), bei hoher Erhitzung tritt

Zers., bezw. Verkohlung ein. Die Verb. besitzt einen stechenden Geruch und greift die menschliche Haut sehr stark an.

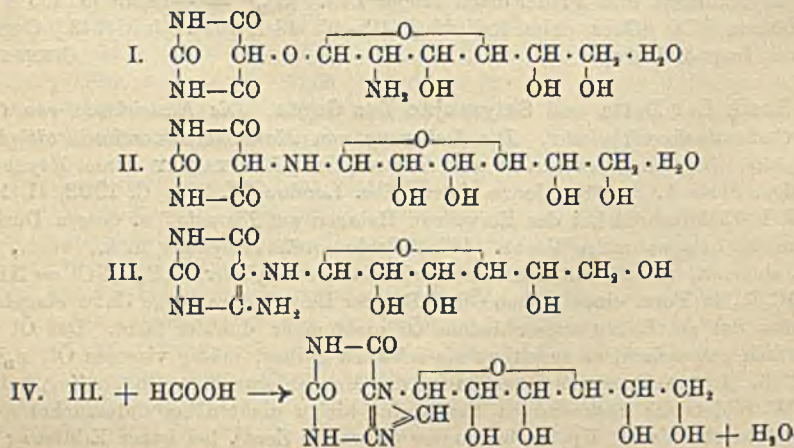
Monochlorbenzylamin, $C_7H_7NCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NHCl$. Aus Benzylamin und Monochlorcarbaminsäureäthylester, hellgelbes, viscoses Öl. — *Dichlorbenzylamin*, $C_7H_7NCl_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NCl_2$, auf analoge Weise mit dem Dichlorester herstellbar (DATTA, Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1613; C. 1913. I. 243). — *Benzoylchloramid*. Aus Benzamid und Monochlorcarbaminsäureäthylester durch gegenseitiges Verrühren bei Ggw. von wenig W. Aus W. F. 116°. Bei der Einw. von Brom auf Carbaminsäureäthylester bei Ggw. von Soda erhielt HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1248) das NaBr-Doppelsalz des *Dibromcarbaminsäureäthylester* der Zus. $4NBr_2 \cdot COOC_2H_5 \cdot NaBr$. Vf. gibt einen Reaktionsverlauf u. eine Konstitution an, die von der von HANTZSCH angegebenen abweicht: Nach Vf. wird zunächst $NaBr \cdot N \cdot COOC_2H_5$ gebildet, durch Addition von Brom erhält man $NaBr_2 \cdot N \cdot COOC_2H_5$. Durch Austritt von NaBr wird aus 4 Mol. die Verb. $4NBr_2 \cdot COOC_2H_5$, NaBr gebildet, der Vf. folgende Konstitution zuschreibt:



(Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 386—90. Februar 1914. [15/12. 1913.] Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.)

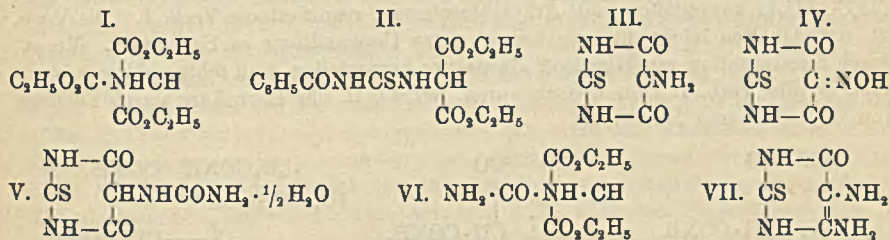
STEINHORST.

Treat B. Johnson, *Untersuchungen über Pyrimidine*. Teil 65. *Die Entstehung der Purine in den Pflanzen*. (Teil 64: JOHNSON, BAILEY, Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1007—14; C. 1913. II. 1471.) *Purine* kommen als normale Bestandteile der Pflanzenzelle vor, u. zwar verbunden mit Zucker als Nucleinsäuren u. in freiem Zustande als Endprodd. des Stickstoffstoffwechsels. Durch Einführung des Imidazolringes in den Pyrimidinring werden die Purine gebildet. Da der synthetische Aufbau der Purine aus Pyrimidinen verhältnismäßig leicht vonstatten geht, so kann man schließen, daß die Pyrimidine in der Natur die Vorläufer der Purine sind. In Betracht kämen vor allen Dingen Pyrimidine der Barbitursäurereihen, von denen Dialursäure und Uramil durch Kondensationen mit Harnstoff, bezw. Formamid Purine bilden könnten. Einige Schlüsse über die Purinsynthese in der Pflanze lassen sich aus den Arbeiten von RITTHAUSEN (Journ. f. prakt. Ch. 59. 487) über *Vicin* u. *Convicin* ziehen. RITTHAUSENS Formel für *Convicin*, $C_{10}H_{15}O_8N_3 \cdot H_2O$, entspricht der eines Aminoglucosids der Dialursäure (I.) oder eines Uramil-



glucosids (II.), von denen die erstere Verb. den Eigenschaften des Convicins gut entspricht. Bei der hydrolytischen Spaltung mit SS. würde nach I. Glucosamin u. Dialursäure entstehen. Zieht man die Unstabilität der Dialursäure in Betracht, so ist die Entstehung des *Alloxanthins* durch spontane Oxydation leicht denkbar. *Vicin* faßt RITTHAUSEN (Journ. f. prakt. Ch. 24. 202) als Glucosid auf. Mit H_2SO_4 entsteht *Divicinsulfat*. Vf. ist der Meinung, daß im Divicin ein Pyrimidinnucleosid vorliegt. Die von RITTHAUSEN erhaltenen Analysen des Divicinsulfats stimmen gut mit denen von TRAUBES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1382; C. 1900. I. 1273) 2,6-Dioxy-4,5-diaminopyrimidinsulfat überein. Das Verhältnis von C : N beträgt bei Divicin 1 : 1, diese wichtige Tatsache führte zu dem Schlusse, daß Divicin ein Glucosid des 2,6-Dioxy-4,5-diaminopyrimidins (III.), $C_{10}H_{16}O_7N_4$, ist. Diese Konstitution erklärt die Stabilität gegen Alkalien und die Instabilität gegen SS. Durch Kondensation mit Ameisensäure könnte aus dem Glucosid (III.) ein Nucleosid oder Xanthinhexosid (IV.) entstehen, worüber vom Vf. experimentelle Verss. in Bearbeitung sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 337—45. Februar 1914. [24/11. 1913.] New-Haven, Conn. YALE Univ. SHEFFIELD Chem. Lab.) STEINHORST.

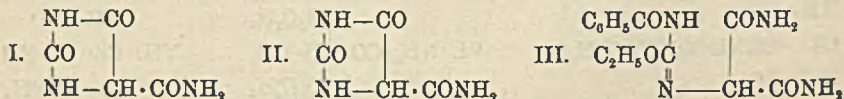
Treat B. Johnson und Ben H. Nicolet, *Untersuchungen über Pyrimidine*. Teil 66. *Die Bildung von Pyrimidinen aus Diäthylaminomalonat und Aminomalonsäurenitril*. (Teil 65 siehe vorst. Ref.) *Diäthylaminomalonat* wurde nach BOUVEAULT und WAHL (C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 196; C. 1903. II. 658) durch Reduktion des rohen Diäthylnitrosomalonats in alkal. Lsg. mit H_2S hergestellt. Das Hydrochlorid erhält man durch Ausfällen in äth. Lsg. in Form farbloser Krystalle. Es ist nicht gelungen, die Verb. durch Reduktion des Diäthylnitrosomalonats mit H_2S zu erhalten. — *Diäthylcarbäthoxyaminomalonat*, $C_{10}H_{15}O_6N$ = I. Aus dem Hydrochlorid des Diäthylaminomalonats durch Schütteln mit $NaHCO_3$ -Lsg. in Ggw. von Äthylechloroformat und Bzl. Aus verd. A. wird das Urethan in Form langer, farbloser Nadeln vom F. 63° erhalten, ll. in A. und Ä., wl. in W. — *Diäthylbenzoylthioureidomalonat*, $C_{15}H_{18}O_6N_2S$ = II, entsteht aus dem Diäthylaminomalonat und einem Überschuß von Benzoyldithiocarbamat in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade. Aus A. rechtwinklige Platten, F. 123° , wl. in Ä., swl. in W. Mit HCl entsteht 2-Thiohydantoin. — Durch 3-stdg. Erhitzen von Thioharnstoff u. dem Hydrochlorid des Diäthylaminomalonats in alkal.-alkoh. Lsg. entsteht das dunkelrote Salz des 2-Thiouramils. Das mit Essigsäure erhaltene freie 2-Thiouramil, $C_4H_5O_2N_2S$ = III, stellt ein gelbes, bis 300° nicht schm. Pulver dar, wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — 2-Thioviolursäure, $C_4H_5O_3N_2S$ (IV.). Entsteht durch Kondensation von



rohem Diäthylnitrosomalonat u. Thioharnstoff in alkal.-alkoh. Lsg. (3 Stdn. kochen). Nebenbei entsteht aus vorhandenem Malonsäureester Thiobarbitursäure. Beim Erwärmen mit $NaHCO_3$ geht die Violursäure in Lsg., durch Ausfällen mit S. resultiert die reine S. in Form eines gelben, bis 300° nicht schm. Pulvers, wl. in allen neutralen Lösungsmitteln, in h. W. kaum l. In Alkalien mit gelber Farbe l. — 2-Thiopseudoharnsäure, $C_2H_6O_3N_4S \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (V.). Aus 2-Thiouranil und Kalium-

cyanat. Mit HCl wird das Pyrimidin in Form eines farblosen Pulvers ausgefällt, swl. in W. u. A., ll. in Alkalien. Beim Erhitzen (200°) tritt Austritt des Krystallwassers ein unter Verfärbung zu tiefem Purpur. Bei 270° verschwindet die Färbung, bei 300° beginnt die Verb. sich zu zers. Das wasserfreie Pyrimidin löst sich mit tiefgrüner Farbe in Alkalien, beim Ansäuern mit Eg. schlägt die Farbe in Purpurrot um. Mit HCl wird wieder das wasserhaltige Pyrimidin ausgefällt. — *Diäthylureidomalonat*, $C_8H_{14}O_5N_2$ = VI. Aus Diäthylaminomalonat, Hydrochlorid und Kaliumcyanat in konz., wss. Lsgg. Die Rk. dauert 3—4 Min. Der gebildete Harnstoff ist swl., l. in A., kryst. aus demselben in Form von Oktaedern, F. 173°. Verss., Pseudoharnsäure durch Kondensation dieses Esters mit Harnstoff in alkal.-alkoh. Lsg. zu erhalten, sind fehlgeschlagen. — *2-Thio-6-oxy-4,5-diaminopyrimidin*, $C_4H_6ON_2S$ (VII.). Aus Thioharnstoff u. Aminomalonsäurenitril in alkal.-alkoh. Lsg. Aus alkal. Lsg. mit Eg. ausfällbar. Der Zersetzungspunkt ist nicht konstant. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 345—55. Februar 1914. [24/11. 1913.] New-Haven, Conn. YALE Univ. SHEFFIELD Chem. Lab.) STEINHORST.

Treat B. Johnson und Ben H. Nicolet, *Untersuchungen über Hydantoin*. Teil 27. *Synthese von Hydantoin-4-carboxamid* (Teil 26: Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1606; C. 1913. II. 1857). Der Reaktionsmechanismus bei welchem Alloxan durch Oxydation von Harnsäuren entstehen, ist von BILTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1589; 44. 282. 1511; C. 1910. II. 295; 1911. I. 876; II. 538) interpretiert worden. Bei der Oxydation von Harnsäure bildet sich durch (OH)-Anlagerung intermediär ein Glykol, welches in Alloxan und Harnstoff zerfällt. Durch Einführung von Alkylgruppen in die Imidgruppen der Harnsäure wird das gebildete Glykol stabiler. Die gleichen Glykole können durch Kondensation von Alloxan und Harnstoffen aufgebaut werden. Die Umwandlung eines Harnsäureglykols in Alloxan und Harnstoff ist reversibel, BILTZ nennt diese Umwandlung „Alloxan-Abbau“. Es ist auch gelungen, den Pyrimidinring der Tetramethylharnsäure zu spalten, bei dem „Kaffolid-Abbau“ genannten Vorgang resultiert ein Hydantoinderivat: 1,3-Dimethylhydantoinmethylamid analog entsteht aus 1,3,7-Trimethylharnsäure ein Hydantoinderivat: Methylhydantoinmethylamid (Hydrokaffursäure). Diese beiden Hydantoinne sind von Interesse wegen der möglichen Beziehungen zur Oxoniumsäure, $C_4H_6O_4N_3$, einem Oxydationsprod. der Harnsäure (vgl. PILOTY, LIEBIGS Ann. 333. 71; C. 1904. II. 826). Beide Hydantoinne sind Derivate des bisher unbekanntenen Säureamids der Hydantoin-4-carboxylsäure (I.) (nach BILTZ Nomenklatur Hydantoinamid). Vff. sind bei ihren Unterss. von Aminomalonamid, $NH_2 \cdot CH(CONH_2)_2$, ausgegangen mit Äthylchloroformat resultiert die Verb. I. Die Verb. ist mit Alkalien leicht hydrolysierbar unter Umwandlung in Hydantoin. Verss., durch Kondensation mit Harnstoff Harnsäure herzustellen, sind fehlgeschlagen, demnach ist die Verb. I. kein Zwischenprod. bei der B. der Harnsäure durch Erhitzen von Glykokoll und Harnstoff.



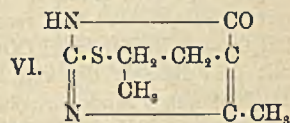
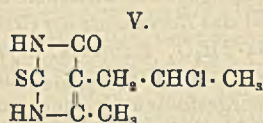
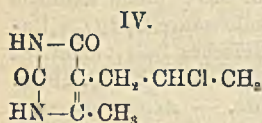
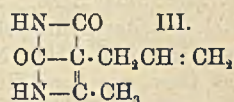
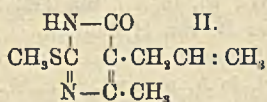
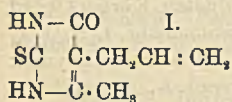
Experimenteller Teil. *Nitromalonamid*, $C_3H_5O_4N_3$ = $NO_2 \cdot CH \cdot (CONH_2)_2$, ist nach RUHEMANN u. ORTON (Journ. Chem. Soc. London 67. 1002) u. FREUND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 133) hergestellt. Durch Nitrieren von Malonamid mit rauchender HNO_3 , F. 168—182°, je nach der Art der Erhitzung. — Durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in wss., ammoniakalischer Lsg. resultiert *Aminomalonamid*, $C_3H_7O_2N_3$ = $NH_2 \cdot CH \cdot (CONH_2)_2$. Beim Erwärmen mit $Ba(OH)_2$ -Lösung wird

leicht das Ba-Salz der Aminomalonsäure, $C_6H_8O_4NBa$, gebildet, es ist in kaltem W. wl., aus heißem W. Prismen. — Bei der Reduktion von Nitromalonamid mit Zinkstaub und Ameisensäure erhielten CONRAD und SCHULZE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 729; C. 1909. I. 1087) *Formylaminomalonamid*, $C_4H_7O_3N = OCH \cdot NH \cdot CH(CONH_2)_2$, die gleiche Verb. erhielten Vff. beim Erhitzen von Aminomalonamid mit dem dreifachen Gewicht an 85%ig. Ameisensäure auf 100°. Aus verd. A. dünne, farblose Prismen, schnell erhitzt F. 214° (unter Zers.). Es gelang nicht, diese Verb. durch Dehydration in ein Glyoxalderivat überzuführen. — Bei der Einw. von Äthylchloroformat nach SCHOTTEN-BAUMANN auf Aminomalonamid resultiert *Carbäthoxyaminomalonamid*, $C_6H_{11}O_4N_3 = C_2H_5OOC \cdot NH \cdot CH \cdot (CONH_2)_2$. Ll. in h. A., wl. in k. A., unl. in W., aus A. charakteristische Rosetten farbloser Blättchen, F. 178°. — Durch innere Kondensation wird beim Erhitzen mit KOH *Hydantoin-4-carboxamid*, $C_4H_5O_3N_3$ (II.), erhalten. Hexagonale Prismen oder dünne Platten, F. 249° (unter Zers.). Sll. in W., wl. in A. Ein Teil des gebildeten Körpers wird gleich weiter hydrolysiert unter B. von Hydantoin. — *Ureidomalonamid*, $C_4H_8O_3N_4 = NH_2CONH \cdot CH(CONH_2)_2$. Entsteht auch aus Aminomalonamid u. Kaliumcyanat bei Ggw. von konz. HCl. Swl. in A. und wl. in k. W. Aus verd. A. prismatische Krystalle, bezw. Nadeln. Zersetzungspunkt zwischen 200 u. 225°. Beim Erhitzen mit $Ba(OH)_2$ in wss. Lsg. resultiert das *Bariumsalz der Ureidomalonsäure*, $C_4H_4O_3N_4Ba \cdot 2H_2O = NH_2CONHCOO(COO)_2Ba \cdot 2H_2O$, farbloses, krystallinisches Salz, identisch mit dem Ba-Salz der von PILOTY und FINCKH (LIEBIGS Ann. 333. 22; C. 1904. II. 768) aus Pseudoharnsäure hergestellten Ureidomalonsäure. — *Acetylthioureidomalonamid*, $C_6H_{10}O_3N_4S = CH_3CONHCSNH \cdot CH(CONH_2)_2$. Aus Aminomalonamid und Äthylacetyldithiocarbonat, $[CH_3CONH \cdot CSSC_2H_5]$, beim Erwärmen in A. Der entstandene Thioharnstoff ist wl. in W. und A., er krystallisiert in Form feiner, farbloser, haarartiger Nadeln, F. bei 254° (unter Zers.). Bei der Hydrolyse mit 20%ig. HCl entsteht 2-Thiohydantoin. — *Benzoylpseudoäthylureidomalonamid*, $C_{18}H_{16}O_4N_4 = III$. Entsteht beim Erwärmen von äquivalenten Mengen von Aminomalonamid und Äthylbenzoylthioncarbamate, $[C_6H_5CONH \cdot CSOC_2H_5]$, in alkohol. Lsg. ($\frac{1}{4}$ Stde. auf 100°). Der gebildete Pseudoharnstoff ist wl. in h. A., swl. in W., farblose haarartige Nadeln, F. 230–240° (unter starker Zers.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 355–64. Februar 1914. [24/11. 1913.] New Haven. Conn. YALE Univ. SHEFFIELD Lab.)

STEINHORST.

Treat B. Johnson und Arthur J. Hill, *Untersuchungen über Pyrimidine*. Teil 67. *Kondensation von Thioharnstoff mit Allylacetessigsäureäthylester*. (Teil 66 vgl. vorvorstehendes Referat; vgl. auch Amer. Chem. Journ. 45. 356; 46. 537; C. 1911. I. 1859; 1912. I. 666.) Es wurde nun geprüft, welchen Einfluß eine ungesättigte Gruppe in β -Ketonestern auf die Rk. mit Thioharnstoff, $SC(NH_2)_2$, ausübt und diese Rk. am *Allylacetessigester*, $CH_2CO \cdot CH(CH_2CH : CH) \cdot CO \cdot C_2H_5$, untersucht. Beide Verb. wirken beim Erwärmen mit Na-Äthylat glatt aufeinander und bilden *2-Thio-4-methyl-5-allyl-6-oxypyrimidin* (I.), ohne daß Anzeichen einer sekundären und abnormen Rk. vorhanden sind. Das Na-Salz dieses Pyrimidins reagiert leicht mit Methyljodid und Äthylat, dabei in das entsprechende Mercaptopyrimidin (II.) übergehend. Sowohl das Thiopyrimidin I. als auch das Mercaptopyrimidin II. werden durch Digestion mit Chloressigsäure entschweifelt und in das Sauerstoffderivat III. übergeführt. Diese Wrkg. der Chloressigsäure auf *Mercaptopyrimidine*, welche zu *Oxypyrimidinen* führt, ist neu u. wohl allgemeinerer Anwendung fähig. — *2-Methylmercapto-4-methyl-5-allyl-6-oxypyrimidin* (II.) kann auch durch Digestion mit HCl entschweifelt werden, wobei aber nicht das Oxypyrimidin III. Reaktionsprod. ist, sondern das gesättigte Chlorpyrimidin IV., welches durch Anlagerung von HCl an die Doppelbindung der Allylgruppe entstanden ist. Das gleiche Chlorpyrimidin

wird gebildet durch Addition von HCl an 2-Oxy-4-methyl-5-allyl-6-oxypyrimidin. — Wird 2-Thio-4-methyl-5-allyl-6-oxypyrimidin mit Salzsäure digeriert, so wird der Schwefel nicht herausgenommen, sondern es addiert sich HCl an der Doppelbindung des Allyls u. das Reaktionsprod. ist das 2-Thiochlorpyrimidin (V.). In diesem Thiochlorpyrimidin wird durch Natriumäthylatlg. eine Brücke zwischen der 2- und der 5-Stellung des Pyrimidins hergestellt u. ein *Cyclopyrimidin* (VI.) gebildet, der erste Vertreter einer neuen Klasse von Pyrimidinen. Das Cyclopyrimidin reagiert beim Erwärmen mit HCl nicht, wie erwartet, unter B. eines Oxyypyrimidins, welches die Mercaptogruppe am Propylrest enthält, sondern die Brücke spaltet sich zwischen S und C und es resultiert fast quantitativ 2-Thio-4-methyl-5-chlorpropyl-6-oxypyrimidin (V.). Das ist das erste Mal, daß ein 2-Mercaptopyrimidin durch Einw. von HCl bei solch niedriger Temp. in das entsprechende 2-Thioderivat umgewandelt wird.



$\text{HN} \text{-----} \text{CO}$
 $\text{OC} \text{ VII. } \text{CH}$
 $\text{HN} \text{-----} \text{CH}$

2-Thio-4-methyl-5-allyl-6-oxypyrimidin, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}$ (I.); flache Prismen oder Rosetten (aus 95%ig. A.); F. 189°; l. in W., unl. in Bzl. — 2-Methylmercapto-4-methyl-5-allyl-6-oxypyrimidin, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{S}$ (II.); flache Prismen (aus A. oder Bzl.); F. 189–191°; unl. in Wasser. — 2,6-Dioxy-4-methyl-5-allylpyrimidin, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (III.); Prismen (aus A.); F. 218°. — 2,6-Dioxy-4-methyl-5-(β -chlorpropyl)pyrimidin, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ (IV.); Rosetten kleiner Prismen (aus W. oder A.); F. 233° unter Zers.; unl. in Bzl., l. in k. KOH. — 2-Thio-4-methyl-6-oxy-5-(β -chlorpropyl)pyrimidin, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{ClS}$ (V.); abgerundete Prismen (aus 95%ig. A.); F. 218–220° unter Aufschäumen; wl. in W. und Bzl., l. in k. NaOH. — 2,5-Cyclopropylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}$ (VI.); Nadeln (aus W. oder A.); F. 225 bis 227°; unl. in k. Bzl. — 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin (vgl. II.) wird durch Digestion mit Chloressigsäure unter B. von Äthylmercaptan in *Uracil* (VII.) übergeführt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 364–72. Febr. 1914. [20/12. 1913.] SHEFFIELD Chem. Lab. YALE-Univ. New Haven, Conn.) BLOCH.

Treat B. Johnson und Joseph A. Ambler, *Untersuchungen über Amine. IV. Alkylierung und Hydrolyse aliphatischer Sulfonamide. Neue Synthese des Sarkosins.* (Vgl. JOHNSON, GUEST, Amer. Chem. Journ. 43. 310; Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 761; C. 1910. I. 1702; II. 197.) Das Verf. HINSBERGS zur Synthese von Aminen u. Aminosäuren mittels der Salze von Sulfonamiden gewinnt viel an Anwendungsfähigkeit, wenn statt der wenig glatt hydrolysierten aromatischen Sulfonamide aliphatische Sulfonamide angewendet werden. Diese *Sulfonamide* zers. sich in einheitlicher Weise, wenn sie mit starker HCl hydrolysiert werden. Zuerst er leiden sie normalerweise Hydrolyse, wobei sich die salzsauren Salze der Amine bilden. Jedoch wird nicht die aliphatische Sulfosäure erhalten, sondern diese erleidet bei der Temp. der Hydrolyse (130–150°) vollständige Zers., nicht in den KW-stoff u. Schwefelsäure, wie es bei aromatischen Sulfosäuren geschieht, sondern in quantitativer Weise in Schwefeldioxyd und Alkylchlorid, z. B. im Falle des

leicht herstellbaren *Benzylsulfonamid*, $C_6H_5CH_2SO_2 \cdot NH_2$, in SO_2 u. Benzylchlorid, welch' letztere mit Wasserdämpfen flüchtig sind, so daß die Ausbeute an Aminhydrochlorid fast quantitativ ist. Das Benzylsulfonamid bildet wohldefinierte Kalium- und Natriumsalze, welche leicht mit Alkylhaloiden reagieren unter B. von Alkylsulfonamiden. Mit Methyljodid bildet sich ein Gemisch des Mono- ($C_6H_5CH_2SO_2 \cdot NHCH_3$) u. des Dimethylderivats [$C_6H_5CH_2SO_2 \cdot N(CH_3)_2$]; dagegen führt die Einw. von Benzylchlorid auf das K-Salz nur zum *Monobenzylderivat*, $C_6H_5CH_2SO_2 \cdot NHCH_2C_6H_5$; dieses liefert bei der Hydrolyse Benzylchlorid, SO_2 und salzsaures Benzylamin. — Auch SCHOTTEN u. BAUMANN'S Rk. kann mit Erfolg unter Anwendung von Benzylsulfonylechlorid und Aminen ausgeführt werden. Die Einw. von Chloracetamid in absol. A. auf die Alkalisalze des Benzylsulfonamids führt glatt zu Benzylsulfonaminoacetamid, $C_6H_5CH_2SO_2 \cdot NHCH_2CO \cdot NH_2$. Dieses wird durch Digestion mit Alkali glatt verseift zur *Benzylsulfoverb. des Glykokolls*, $C_6H_5CH_2SO_2 \cdot NHCH_2CO_2H$, Benzylsulfonaminoacetamid löst sich rasch in Alkali und die Lsg. reagiert mit Methyljodid, wobei sich das Amid des Benzylsulfonsarkosins, $C_6H_5CH_2SO_2 \cdot N(CH_3)CH_2CO \cdot NH_2$, bildet. Dieses Amid wird besser durch Einw. von Chloracetamid auf das Na-Salz des nicht isolierten Methylbenzylsulfonamids dargestellt. Mit Baryt wird das Amid quantitativ zur S. $C_6H_5CH_2SO_2 \cdot N(CH_3)CH_2CO_2H$ verseift u. bei der Hydrolyse mit HCl Benzylchlorid, SO_2 und reines *Sarkosinhydrochlorid*, $CH_3NHCH_2CO_2H \cdot HCl$, gebildet. — Die einzige bisher nicht befriedigende Stufe bei diesen Reaktionsfolgen ist die Alkylierung des Sulfonamids.

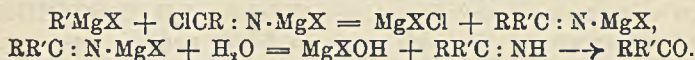
Na-Salz der Benzylsulfosäure, $Na \cdot O_3SCH_2C_6H_5$; aus Benzylchlorid, Natriumsulfid und NaOH beim Kochen; Platten; liefert mit PCl_5 und $OPCl_3$ *Benzylsulfonchlorid*, $C_6H_5CH_2SO_2 \cdot Cl$, welches mit überschüssigem wss. NH_3 in *Benzylsulfonamid*, $C_6H_5CH_2SO_2 \cdot NH_2$, übergeführt wurde; Nadeln (aus h. W.); F. 104—105°. — $Na \cdot C_7H_5O_2NS$; aus dem Amid mittels Na-Äthylat; krystallinisch. — $K \cdot C_7H_5O_2NS$; mittels KOH und absol. A. dargestellt; glimmerähnliche Platten. — *Methylbenzylsulfonamid*, $C_6H_5CH_2SO_2 \cdot NHCH_3$; wird vom gleichzeitig entstehenden Dimethylderivat durch Lösen in KOH getrennt; Nadeln; F. 109—110°; l. in Ä., A. u. h. W. — *Dimethylbenzylsulfonamid*, $C_6H_5CH_2SO_2 \cdot N(CH_3)_2$; dünne Platten (aus h. W. u. absol. A.); F. 102—103°. — *Benzylsulfonaminoessigsäureäthylester*, $C_6H_5CH_2SO_2 \cdot NH \cdot CH_2CO_2C_2H_5$, entsteht aus dem K-Salz des Benzylsulfonamids in A. mit Bromessigester; dickes Öl. — $K \cdot C_{11}H_{14}O_4NS$; Pulver. — *Benzylsulfonaminoacetamid*, $C_6H_5CH_2SO_2 \cdot NHCH_2CO_2H$; kleine, körnige Krystalle (aus h. W. oder 95%ig. A.); F. 157°. — *Benzylsulfonglykokoll* (Benzylsulfonaminoessigsäure), $C_6H_5CH_2SO_2 \cdot NHCH_2CO_2H$; Platten (aus h. W. oder 95%ig. A.); F. 149 bis 150°; geht mit Ammoniumthiocyanat, Eg. und Essigsäureanhydrid über in

$$\begin{array}{c} HN-CO \\ | \\ SC \\ | \\ C_6H_5CH_2SO_2 \cdot N-CH_2 \end{array}$$
2-Thio-3-benzylsulfonhydantoin, $C_{10}H_{10}O_3N_2S_2$ (Formel nebenstehend); gelbe Prismen (aus h., absol. A.); zers. sich bei 204°. — *Benzylsulfonmethylaminoacetamid*, $C_{10}H_{14}O_3N_2S_2$; Krystalle; F. 206°; l. in h. A. — *Benzylsulfonsarkosin*, $C_{10}H_{18}O_4NS$; Prismen; F. 136°; l. in h. W. und A. — *Benzylbenzylsulfonamid*, $C_{14}H_{18}O_4NS$; Nadeln (aus 95%ig. A.); F. 145—146°; unl. in h. W., wl. in wss. NaOH. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 372—85. Febr. 1914. [20/12. 1913.] SHEFIELD Chem. Lab. YALE Univ. New-Haven, Conn.) BLOCH.

V. Grignard und E. Bellet, *Über die Konstitution des gasförmigen und flüssigen Chlorcyans*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 44; C. 1912. II. 1024.) Läßt man die Organomagnesiumderivate auf die Cyanhalogenide einwirken, so beobachtet man 2 völlig verschiedene Rkk. — 1. *Jodcyan* gibt ausschließlich das Jodderivat des organischen Radikals im Sinne der Gleichung:



Dieses Resultat läßt sich am besten durch die Carbylaminform des Jodecyans erklären. — 2. Gasförmiges Chloreyan bildet mit den aliphatischen u. aromatischen Organomagnesiumverbb. nur geringe Mengen des korrespondierenden Chlorderivats, in der Hauptsache dagegen ein Nitril, mit *Cyclohexylmagnesiumbromid* (und wahrscheinlich auch mit den anderen cyclischen Mg-Derivaten) aber umgekehrt als Hauptprod. (60%) *Chlorcyclohexan* neben nur 5% Nitril. Das Chloreyan besitzt demnach die Fähigkeit einer teilweisen Tautomerisation; die eine Form bildet das Chlorderivat, die andere das Nitril. — Bei der sub 2. genannten Rk. dürfte sich zunächst eine Additionsverb. $\text{ClCR} : \text{N} \cdot \text{MgX}$ oder $\text{ClN} : \text{CR} \cdot \text{MgX}$ bilden. Die Entscheidung über diese beiden Formen bringt die Einw. eines zweiten Moleküls einer Organomagnesiumverb. zugunsten der ersteren Form. Das Reaktionsprod. liefert bei der Hydrolyse ein Ketimin, weiterhin ein Keton:



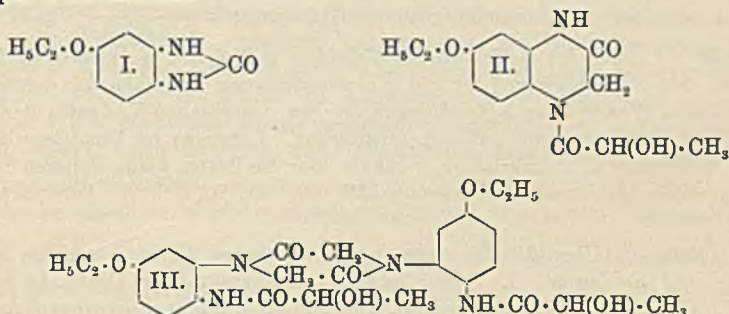
Das gasförmige Chloreyan bildet also in der Nitrilform Nitrile, in der Carbylaminform Halogenderivate. Wenn also das gasförmige Chloreyan in freiem Zustande die Carbylaminform besitzt, so wird es durch die aliphatischen und aromatischen Organomagnesiumderivate sehr rasch und nahezu vollständig, durch das *Cyclohexylmagnesiumbromid* dagegen langsam tautomerisiert. Während demnach das gasförmige und fl. Chloreyan bei der Einw. auf aliphatische und aromatische Organomagnesiumderivate die gleiche Ausbeute an Nitril liefern, erhält man aus *Cyclohexylmagnesiumbromid* und dem fl. Chloreyan mehr Nitril, als mit dem gasförmigen Isomeren. Das fl. Chloreyan ist also das Nitril, das gasförmige das Carbylamin. Das Brom- u. Jodecyan existieren wahrscheinlich in freiem Zustande nur in der Carbylaminform. Während jedoch in Ggw. von anorganischen Reagenzien die Carbylaminform die einzig beständige ist, neigen die Organomagnesiumverbb. dazu, zwischen den beiden Formen des Chlor- u. Bromcyans einen Gleichgewichtszustand heranzubilden, der mit der Natur der Organomagnesiumverb. schwankt. — Diese Resultate lassen sich mit der gleichen Leichtigkeit erklären, wenn man für die eine Form des Chloreycans die cyclische Formel von GUTMANN, bezw. für das Cyan die Ringformel von DIXON und TAYLOR anwendet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 457—61. [16/2*].) DÜSTERBEHN.

Marcel Godchot, *Über die Synthese eines Methylcyclopentenons*. Das von LOOFT (LIEBIGS Ann. 275. 336; C. 94. II. 199) und später auch von BOUVEAULT aus dem Holzteer isolierte *Methyl-1-cyclopenten-1-on-2*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O} = \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$, ist vom Vf. in folgender Weise synthetisch dargestellt worden. Läßt man auf das *Cyclopentandion-1,2* von DIECKMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1470) CH_3MgJ einwirken, so tritt nur ein Mol. des letzteren in Rk., und es entsteht das Glykol $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{COH} \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, das *Methyl-1-cyclopenten-2-diol-1,2*, $\text{Kp}_{15} 79-81^\circ$, $\text{D}_{15} 1,051$, $n_{\text{D}}^{18} = 1,4734$, Mol.-Refr. 30,47, ber. 30,26, ll. in W., A., Ä., bildet mit Phenylisocyanat und Benzoylchlorid keine krystallinischen Derivate. Erhitzt man dieses Glykol mit 1 Tl. Oxalsäure und 2 Tln. W. 3 Stdn. auf 100° , so geht es in das *Methyl-1-cyclopenten-1-on-2* von LOOFT über. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 506—8. [16/2*].) DÜSTERBEHN.

J. J. Blanksma, *Über 2,4,6-Trinitro-3-aminophenol*. Die Mitteilung FLÜRSCHHELMS (S. 874) veranlaßt den Vf. zu folgender Richtigstellung. Bei der Einw. von alkoh. NH_3 auf 2,3,4,6-Tetranitrophenol erhält man das Ammoniumsalz des 2,4,6-Trinitro-3-aminophenols als eine gegen 240° sich zers. Verb. Aus dem Salz

gewinnt man mittels HCl das Trinitroaminophenol als eine bei 175° u. nicht, wie früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas 21. 259; C. 1902. II. 518) angegeben ist, bei 218° schm. Verb. Dieselbe Verb. entsteht aus dem 3-Chlor-2,4,6-trinitrophenol beim Ersatz des Cl durch NH₂. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 687. 7/3. [14/2.]) SCHMIDT.

D. Maron und J. J. Bloch, *Über Acidylierung der aromatischen o-Diamine mit verschiedenen Säureresten*. Für die Darst. von Acidylderivaten der aromatischen o-Diamine hat sich folgendes Verf. als geeignet erwiesen. Durch Reduktion von o-nitrierten Acidylaminen mittels Fe und wenig Essigsäure entstehen monoacidylierte o-Diamine. Aus diesen lassen sich folgende drei Körperklassen gewinnen: 1. Diacidyl-o-diamine vom Typus Ar(NH·CO·X)₂, wo X = H, Alkyl, Aryl, OR, NH₂ ist, 2. Diacidyl-o-diamine vom Typus X·OC·HN·Ar·NH·CO·Y, wo X verschieden von Y ist, und 3. durch Erwärmen mit Eg. oder Ameisensäure Benzimidazole. Es werden einige vom p-Lactylphenetid (Lactophenin) sich ableitende Verbb. des Typus 2 beschrieben.



Nitrolactophenin, C₆H₅(O·C₂H₅)¹(NO₂)³[NH·CO·CH(OH)·CH₃]⁴. Aus Lactophenin in Essigsäure mittels 16%ig. HNO₃ bei 35—45°. Gelbe Nadeln aus W., F. 115°, l. in A., Essigsäure, wl. in k. W., Ä., Bzl., CS₂, Lg. — *o-Aminolactophenin*, C₆H₅(O·C₂H₅)(NH₂)·NH·CO·CH(OH)·CH₃. Aus der Nitroverb. mittels Fe und Essigsäure. Krystalle, F. 135—136°; ll. in A., l. in h. W., Chlf., CS₂, unl. in Lg. und Bzl.; ll. in SS.; wird durch Alkalien und SS. verseift. Gibt mit NaNO₂ in saurer Lsg. das bei 118—120° schm. Azimid. — *o-Uraminolactophenin*, C₆H₅(O·C₂H₅)(NH·CO·NH₂)·NH·CO·CH(OH)·CH₃. Aus dem salzsauren Aminolactophenin in W. mittels Kaliumcyanat. Nadeln mit 1 Mol. W., F. 174—175°; ll. in h. W., w. A., wl. in Chlf., unl. in Bzl., Ä., Lg. — *Verb.* C₉H₁₀O₂N₂ (I). Aus dem Uramidolactophenin beim Erhitzen auf ca. 160° oder beim Kochen mit W. u. etwas Essigsäure, sowie beim Erhitzen des bei 166° schm. Uraminophenacetins. Krystalle, F. 264—266°; weniger l. in W., leichter l. in A. als das Uraminolactophenin (vgl. COHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2239; C. 99. II. 710). — *Lactopheninurethan*, C₆H₅(O·C₂H₅)·(NH·CO₂·C₆H₅)·NH·CO·CH(OH)·CH₃. Aus Aminolactophenin und Chlorameisensäureäthylester in Bzl. Weißes Pulver, F. 108—109°; 1 Tl. löst sich in 200 Tln. W. von 15° u. in 40 Tln. sd. W.; l. in A., wl. in h. Bzl. u. Chlf., unl. in Lg., Ä. — *Acetyllactyl-o-diaminophenetol*, C₆H₅(O·C₂H₅)(NH·CO·CH₃)·NH·CO·CH(OH)·CH₃. Aus Aminolactophenin in Bzl. mittels Essigsäureanhydrid. Nadeln oder Tafeln aus W., F. 139°; ll. in h. W., l. in A., wl. in Ä., Lg., Chlf. — *Chloracetyllactyl-o-diaminophenetol*, C₆H₅(O·C₂H₅)(NH·CO·CH₂Cl)·NH·CO·CH(OH)·CH₃. Aus Aminolactophenin in Bzl. mittels Chloracetylchlorid in Ggw. von Na-Acetat. Krystalle aus A., F. 140—141°; ll. in A., wl. in h. W. — *Glycyllactyl-o-diaminophenetol*, C₆H₅(O·C₂H₅)(NH·CO·CH₂·NH₂)·NH·CO·CH(OH)·CH₃. Beim Erhitzen der Chloracetylverb. mit alkoh. NH₃ im Rohr auf 100°. Schm. in einem auf 168°

vorgewärmten Bade sofort, bei langsamem Erhitzen zwischen 170° u. 200° je nach der Dauer des Erhitzens; unl. in Bzl., Ä., Lg., l. in Chlf., A., fast unl. in k. W.; l. in Essigsäure und starken Mineralsäuren. Geht beim Erhitzen auf 168° unter Abgabe von NH₃ in eine bei 203–204° schm. Verb. über. Beim Trocknen im Vakuum bei 100–110° entsteht eine Verb. C₁₃H₁₆O₄N₂ (II.), bezw. C₂₀H₃₂O₈N₄ (III.). — *ω*-Piperidinoacetylactyl-*o*-diaminophenetol, C₁₈H₂₇O₄N₃. Aus Chloracetylactyl-*o*-diaminophenetol in A. mittels Piperidin und Na-Acetat im Rohr bei 60–70°. Krystalle aus A., F. 115°; swl. in h. W., ll. in organischen Lösungsmitteln und verd. SS. — *5*-Äthoxy-2-*α*-oxyäthylbenzimidazol, C₁₁H₁₄O₄N₂. Beim Kochen des Aminolactophenins mit Eg. Krystalle aus A., Aceton oder Chlf., F. 171–172°, l. in A., Bzl., Ä., wl. in h. W., l. in SS. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 717–24. 7/3. [11/2.] Genf. Org. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

E. Tassilly, *Diazotierungsgeschwindigkeit einiger Amine*. (Forts. von S. 238 u. 1073.) Die für das Anilin aufgestellte Gleichung: $x = \frac{100 t}{K' + 1}$ gilt, wie Vf. festgestellt hat, auch für *p*-Toluidin, *o*-Toluidin, *m*-Xylidin, *p*-Anisidin u. Tolidin. Auch bei den 3 Nitranilinen ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten u. gefundenen Werten eine befriedigende; wegen des raschen Verlaufes der Diazotierung sind hier nur wenige Bestst. ausführbar. Letzteres ist besonders der Fall bei der Naphthion- u. Sulfanilsäure, weshalb hier die Bestst. keine sicheren Schlüsse zuließen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 489–91. [16/2.*]) DÜSTERBEHN.

A. Gutmann, *Über die Einwirkung von alkalischen Reduktionsmitteln auf Disulfoxyde und Sulfoxyde*. I. Disulfoxyde. HINSBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4298; C. 1909. I. 278) hat gezeigt, daß Naphthalinthiosulfosäurenaphthylester, kurz auch Naphthyldisulfoxyd genannt, bei der Reduktion in saurer Lsg. mit Na₂SO₃, HJ und Eg. Naphthyldisulfid lieferte, und daraus auf eine symm. Konstitution der Thiosulfosäureester, R-SO-SO-R, geschlossen, statt der bis jetzt allgemein geltenden unsymm., R-SO₂-S-R. Der Vf. ließ nun auf Thiosulfosäureester so schwache Reduktionsmittel wie Na-Arsenit und Cyanid-Sulfid (alkoh.-wss. Lsg. von KCN und alkoh. K₂S-Lsg.) einwirken. Es ließ sich erwarten, daß bei symm. Konstitution (zweiwertige und gleichartige Bindung der beiden O-Atome) die Thiosulfosäureester überhaupt nicht oder unter Abgabe von zwei O-Atomen zu Disulfiden, R-S-S-R, reduziert würden. Dagegen wäre mit der Abgabe von einem Atom O und B. von Sulfinat nur die unsymm. Konstitution vereinbar. Aus den Verss. des Vfs. geht hervor, daß das letztere der Fall ist. Dieses Verhalten ist ein weiterer Beweis einerseits für die Verschiedenartigkeit der in den Disulfoxyden, R₂S₂O₃, vorhandenen 2 Sauerstoffatome, nicht nur in bezug auf ihre Wertigkeit und ihre Bindung, sondern auch auf ihre Reaktionsfähigkeit, andererseits auch für das Vorhandensein einer „reaktiven“ Atomgruppe (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 821; C. 1912. I. 1617). — Aus *p*-Toluolthiosulfosäureester bildete sich mit Natriumarsenit auf dem Wasserbad *p*-toluolsulfinsaures Na (charakterisiert als *p*-Tolylbenzylsulfon), Äthylmercaptan und Natriumarsenat. Es findet zuerst Absättigung der reaktiven Atomgruppe unter Anlagerung von NaOH an das die Reaktivität bedingende vierwertige Sauerstoffatom statt: C₇H₇·S·O·(O·S·C₆H₅), dann Zers.



dieser Zwischenphase in C₇H₇SO₂Na und Thioäthylhydroperoxyd, C₇H₇·S·O·H, und schließlich tritt die reduzierende Wrkg. des Arsenits ein, indem der reaktive Sauerstoff dem C₇H₇·S·O·H entzogen wird u. sich direkt an das Arsenit anlagert.

— Bei Einw. von Kaliumcyanid-Kaliumsulfid auf *p*-Toluolthiosulfosäureäthylester bilden sich *p*-toluolsulfinsaures Na, Äthylmercaptan und Rhodanat. Hier ist die Anlagerung von K_2S und Zwischenbildung von gelbem Thioäthylkaliumpersulfid, $C_6H_5 \cdot S \cdot S \cdot K$, anzunehmen, dessen reaktives S-Atom das Cyanid in Rhodanat überführt.

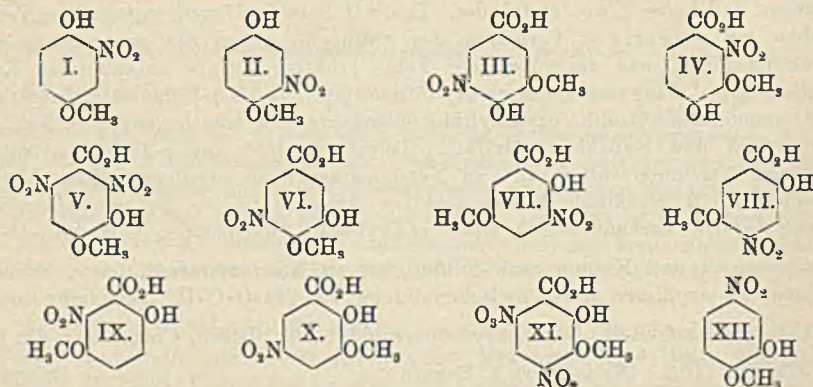
II. Sulfoxyde. Wenn den Sulfoxyden die Konstitutionsformel $R \cdot S : O \cdot R$, bezw. $R \cdot S \cdot O \cdot R$ mit der reaktiven Atomgruppe $\cdot S : O \cdot$, bezw. $\cdot S \cdot O \cdot$, abgeleitet vom normalen Wasserstoffsulfoxyd, zukommt, so mußten sie auch wie Sulfoxyde bereits in der Kälte oder doch wenigstens in Wasserbadwärme Alkaliarsenit zu Alkaliarsenat und Alkalicyanid-Sulfid zu Alkalirhodanat zu oxydieren vermögen. Dagegen ist bei der Konstitution $R \cdot S : (O) \cdot R$ (Isowasserstoffsulfoxydformel) zu erwarten, daß keine Einw. stattfindet. Die mit Benzylsulfoxyd angestellten Verss. ergaben ein negatives Verhalten der Sulfoxyde gegen die genannten alkal. Reduktionsmittel, was zugunsten der keine reaktive Gruppe enthaltenden Konstitutionsformel (Isowasserstoffsulfoxydformel) spricht. — *p*-Toluolsulfosäureäthylester, symm. Diäthylsulfid, oxyäthylthiokohlensaures Na (xanthogensaures Na), Dimethylsulfat und Natriumäthylsulfat, *p*-Tolyläthylsulfon und *p*-Tolylbenzylsulfon vermögen Natriumarsenit nicht zu Natriumarsenat zu oxydieren; diese Verbb. enthalten somit gleichfalls keine reaktive Atomgruppe. — *p*-Toluolsulfochlorid vermag infolge Vorhandenseins einer reaktiven Atomgruppe, $C_6H_5 \cdot S(O) \cdot O \cdot Cl$, Natriumarsenit und Kaliumcyanid-Sulfid glatt zu Natriumarsenat, bezw. Kaliumrhodanat zu oxydieren unter Zwischenbildung von $Na \cdot O \cdot O \cdot H$, Natriumhydroperoxyd, bezw. $Na \cdot O \cdot S \cdot H$, Natriumhydropersulfid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 635 bis 639. 7/3. [10/2.] Weißenburg i. Bayern.)

BLOCH.

Alfons Klemenc, Über den Einfluß der Acetylierung der Phenolgruppe auf die Nitrierungsgeschwindigkeit und Messung derselben bei Phenolen in Äther. (I. Abhandlung.) (Vgl. Monatshefte f. Chemie 33. 701; C. 1912. II. 1111.) Die orientierende Wrkg. der Phenolgruppe auf neueintretende Substituenten wird durch Acetylierung sehr stark zurückgedrängt und tritt dann gegen den der Methoxylgruppe, sogar gegen den der Carboxylgruppe zurück. Diese Tatsache gibt einen Weg zur Darst. isomerer Substitutionsprodd. von Phenolen u. Phenolcarbonsäuren an. Der Einfluß der Acetylierung der Phenolgruppe auf den Ort des neu eintretenden Substituenten läßt sich erst an Disubstitutionsprodd. und nur dann feststellen, wenn die beiden Substituenten voneinander verschieden sind u. nicht nach der gleichen Stelle im Benzolkern orientieren. — Folgende Fälle wurden untersucht: Hydrochinonmonomethyläther gibt bei Nitrierung den 2-Nitrohydrochinonmonomethyläther = I., Acetylhydrochinonmonomethyläther den 3-Nitrohydrochinonmonomethyläther = II. Vanillinsäure gibt 5-Nitrovanillinsäure = III., Acetylvanillinsäure liefert 2-Nitrovanillinsäure = IV. Isovanillinsäure gibt 2,6-Dinitroisovanillinsäure = V., Acetylisovanillinsäure die 5-Nitroisovanillinsäure = VI. Aus 5-Methyläthergentisinsäure erhält man 3-Nitro-5-methyläthergentisinsäure = VII., aus Acetyl-5-methyläthergentisinsäure 4-Nitro-5-methyläthergentisinsäure = VIII. und 6-Nitro-5-methyläthergentisinsäure = IX. Guajacolcarbonsäure gibt 5-Nitroguajacolcarbonsäure = X., Acetylguajacolcarbonsäure wahrscheinlich die 4,6-Dinitroguajacolcarbonsäure = XI. Guajacol selbst liefert 4- und 6-Nitroguajacol, Acetylguajacol nur 5-Nitroguajacol = XII.

Im 2. Teil der Arbeit werden Messungen von Nitrierungsgeschwindigkeiten bei Phenol und Guajacol in Äther ausgeführt und das Verhalten von Anisol und

Acetylphenol in Eisessigslg. gegen HNO_3 untersucht. Die Messungen in Ä. ergaben, daß bei Überschuß von Phenol oder Guajacol glatt Nitrierung erfolgt, während dies nicht der Fall ist, wenn die HNO_3 in einem nicht zu großen Überschuß vorhanden ist. Bei der Nitrierung ist die B. von H_2O aus dem Hydroxyl der HNO_3 und dem Kernwasserstoff sicher nicht der primäre Vorgang, sondern viel wahrscheinlicher entsteht zuerst unter Mithilfe der organischen Substanz salpetrige Säure. — Bei Ggw. von überschüssigem Phenol verläuft die Nitrierung in Ä. völlig normal nach dem Gesetz für bimolekulare Rkk. — Die Nitrierungsgeschwindigkeiten von Anisol und Acetylphenol ließen sich in Ä. wegen des auffallend langsamen Verlaufes nicht messen. In Eg. wird zwar Anisol, aber Acetylphenol nur wenig nitriert; der Verlauf ist in beiden Fällen zu genauere Definition nicht geeignet.



I. Teil. *Acetylhydrochinonmonomethyläther*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$, aus Hydrochinonmonomethyläther mit Essigsäureanhydrid und etwas H_2SO_4 ; wasserklare Krystallmasse, F. 31–32° zu stark lichtbrechender Fl., Kp_{18} 134–135°, Kp_{33} 147–148°, Kp_{75} 243°. Gibt mit 1 Tl. roter, rauchender HNO_3 (D. 1,52) in 2 Tln. Eg. bei ca. 10° (1–2 Stdn.) *Nitroacetylhydrochinonmonomethyläther*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$, in sehr guter Ausbeute; farblose Nadeln (aus CH_3OH), F. 106°, wl. in k., sl. in sd. CH_2OH , etwas flüchtig in Wasserdampf. Die Verseifung erfolgt mit der berechneten Menge verd. wss. KOH bei ca. 80°. — *3-Nitrohydrochinonmonomethyläther*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ = II., hellgelbe Nadelchen (aus W.), F. 97–99°, mäßig l. in k., ll. in sd. Bzl. u. W.; ist ein empfindlicher Indicator — saure Lsg. citronengelb, alkal. orange —, unempfindlich gegen Dicarbonat. — Durch 24-stdg. Schütteln von 4 g Vanillinsäure mit 60 cem 8%ig. wss. HNO_3 bei 48° erhält man ein Gemisch von 1,4 g *3,5-Dinitroguajacol* (ll. in Bzl.) u. 1,3 g *5-Nitrovanillinsäure* (wl. in Bzl.). Das K-Salz des *3,5-Dinitroguajacols*, $\text{K} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_2$, ist wl. in W. — *5-Nitrovanillinsäure*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_6\text{N}$ = III., hat F. 215° (aus W.). — Vanillinsäuremethylester gibt in Ä. mit absol. HNO_3 *5-Nitrovanillinsäuremethylester*; gelbe Blättchen, F. 155°. — *2-Nitrovanillinsäure* = IV. entsteht durch 2-stdg. Stehen von Acetylvanillinsäure mit roter, rauchender HNO_3 (D. 1,52) bei Zimmertemp. und Verseifung mit KOH ; weiße Krystalle (aus W. u. Bzl.), zers. sich bei 246°, gibt mit Diazomethan *2-Nitroveratrum säuremethylester*, Krystalle aus Ä. , F. 126°. — Bei der Nitrierung der Acetylisovaleriansäure durch mehrstdg. Stehen mit roter, rauchender HNO_3 (D. 1,52) ist jede Erwärmung zu vermeiden; man verseift mit etwas mehr als der berechneten Menge KOH und erhält als einziges Reaktionsprod. *5-Nitroisovanillinsäure*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_6\text{N}$ = VI., weiße Nadelchen (aus Bzl.), F. 174°, l. in W. — Gibt mit Diazomethan *5-Nitroveratrum säuremethylester*. — *2,6-Dinitroisovanillinsäure*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_8\text{N}_2$ = V., wird durch 15-

stdg. Schütteln von Isovanillinsäure mit 8%ig. wss. HNO_3 bei 48° erhalten; Krystalle mit $1\text{H}_2\text{O}$ (aus W.), zers. sich bei 207° .

Guajacolcarbonsäure, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, Krystalle mit $1\text{H}_2\text{O}$ (aus W. und Bzl.), F. 151° , verliert bei 100° rasch das W., scheint auch selbst bei 100° merklich flüchtig zu sein; wird durch $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ glatt durch 12stdg. Einw. von Diazomethan nur sehr unvollständig verestert, durch Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid nur sehr unvollkommen acetyliert. — Guajacolcarbonsäuremethylester gibt mit Essigsäureanhydrid u. etwas konz. H_2SO_4 sofort *Acetylguajacolcarbonsäuremethylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$; wasserhelle Krystalle (aus CH_3OH), F. $62-63^\circ$, bezw. dickes Öl, Kp.₃₄ 193° . — *5-Nitroguajacolcarbonsäure*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N}$ = X., aus Guajacolcarbonsäure mit 8%ig. wss. HNO_3 bei 48° (24 Stdn.) oder mit HNO_3 (D. 1,52) in Eg. bei ca. 0° ($1-1\frac{1}{2}$ Stdn.); Nadelchen (aus W.), F. 227° unter Zers., gibt in wss. Lsg. mit FeCl_3 eine rotbraune Färbung. $\text{K}\cdot\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N}$, aus der Lsg. in KOH mit CO_2 ; orangefarben. Ammoniumsalz, Nadeln, wl. in W. Mehrstdg. Kochen der S. mit Anilin gibt 4-Nitroguajacol (Konstitutionsbeweis). — Acetylguajacolcarbonsäuremethylester bleibt bei 12stdg. Stehen mit konz. HNO_3 in Eg. bei Zimmertemp. fast unangegriffen; längeres Stehen mit roter, rauchender HNO_3 (D. 1,52) in der Kälte und Verseifung mit KOH ergibt sehr wahrscheinlich die *4,6-Dinitroguajacolcarbonsäure* = XI.; durchsichtige, naphthalinähnliche Blättchen (aus W.), F. 195° unter teilweiser Zers.; schwierig methylierbar.

Die Konstitution der *3-Nitro-5-methyläthergentisinsäure* = VII. (erhalten über 5-Methyläthergentisinsäuremethylester; vgl. Monatshefte f. Chemie 33. 1243; C. 1913. I. 1020) erhellt aus der B. von *2-Nitrohydrochinonmonomethyläther* bei $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen mit Anilin. — *Acetyl-5-methyläthergentisinsäuremethylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$, aus 5-Methyläthergentisinsäuremethylester mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. H_2SO_4 ; dickes, schweres Öl, Kp.₁₄ $180-181^\circ$. Durch 12stdg. Stehen mit roter, rauchender HNO_3 (D. 1,52) unter 0° und Verseifen mit w. KOH in geringem Überschuß erhält man daraus ein Gemisch von ca. 2 Tln. *4-Nitro-5-methyläthergentisinsäure*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N}$ = VIII., u. 5 Tln. *6-Nitro-5-methyläthergentisinsäure*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N}$ = IX. Säure VIII. bildet filzige Nadeln, getrocknet ein gelbes Pulver (aus Bzl. oder W.), F. $191-192^\circ$, gut l. in Bzl., Säure IX. bildet dünne, schwach gelbe Blättchen (aus sd. W.), F. 221° unter Zers., sublimiert bei ca. 150° unverändert in feinen Nadeln oder Blättchen; wl. in h. Bzl. Beide SS. lassen sich mit $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ nur sehr unvollständig verestern. — *6-Nitro-5-methyläthergentisinsäuremethylester*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$, Krystalle (aus Bzl.), F. $125-126^\circ$, zll. in Bzl. — *4-Nitro-5-methyläthergentisinsäuremethylester*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$, gelbe Blättchen (aus Bzl. mit PAe.), F. 103° , ll. in Bzl. — *6-Nitro-5-methyläthergentisinsäure* liefert mit Diazomethan in Ä. glatt *6-Nitrodimethyläthergentisinsäuremethylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$; gelb, mikrokrystallinisch (aus Bzl. mit PAe.), F. $117-118^\circ$. Die mit KOH entstehende 6-Nitrodimethyläthergentisinsäure ist infolge teilweiser Mitverseifung der Methoxygruppen nicht rein.

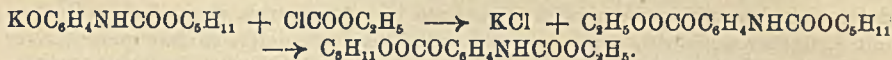
II. Teil. Die durch wiederholte Dest. mit konz. H_2SO_4 als wasserklare, leicht bewegliche Fl. vom Kp.₁₁ 35° erhaltliche, reine *Salpetersäure* gibt bei vorsichtigem Eintragen in Ä. unter kräftiger Kühlung klare Lsgg., die nach einiger Zeit gelb werden. Die Menge der wirksamen HNO_3 in der äth. Lsg. wird derart bestimmt, daß man in einer Probe direkt, in einer anderen das nach Zusatz von überschüssigem Phenol aus Jodid-Jodatlg. freigemachte Jod mit Thiosulfat titriert. — Die Best. von *Salpetersäure* durch alkal. Reduktion mit der Devardalegierung muß in Ggw. von Nitroverb. mit Vorsicht ausgeführt werden, da verschiedene Nitrokörper dabei NH_3 abspalten. Verss. mit GERSTENDÖRFER ergaben, daß Nitrophenole bei der alkal. Reduktion von KNO_3 nach DEVARDA höchstens minimale Mengen NH_3 abspalten; bei den Mononitroguajacolen erhält man schon bei 2stdg. Dauer der Reduktion um ca. 0,5% zu hohe Ammoniakwerte, und nach 12 Stdn.

gibt das Reduktionsgemisch wieder starke Ammoniakreaktion. Besonders viel NH_3 spalten bei der Reduktion die Nitrophenolcarbonsäuren ab. — Nitrierung von *Phenol* und *Acetylphenol* in Ä . und von *Anisol* und *Acetylphenol* in Eg . siehe oben. *Anisol* gibt in Eg . tiefviolette, gegen W . nicht beständige Färbungen, vermutlich infolge B. von Additionsprodd. mit HNO_2 oder HNO_3 . Mit dem Verschwinden der lebhaften Färbung hört auch die Nitrierung auf. (Monatshefte f. Chemie 35. 85 bis 118. 16/1. 1914. [6/11. 1913.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Erik Clemmensen, *Über eine allgemeine Methode zur Reduktion der Carbonylgruppe in Aldehyden und Ketonen zur Methylengruppe*. (III. Mitteilung.) (Vgl. S. 655.) *Bis- β -phenyläthylmethan*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{CH}_2$. Aus symm. Dibenzylaceton mittels amalgamierten Zn und roher HCl . Fl., Kp._{147} 326—327°; unl. in W ., l. in ca. 6 Tln. k. A., sonst ll. — *p-Benzylphenol*, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus *p*-Oxybenzophenon wie oben. — *Hydrinden*. Aus α -Hydrindon, amalgamiertem Zn und verd. HCl (1:2). Zeigt im Gegensatz zu den in Literatur sich findenden Angaben auch nach 6 Monate langem Stehen keine Polymerisation. — *Dibenzyl*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus Benzoin oder Benzil mittels amalgamierten Zn u. verd. HCl (1:1). — *Anthracendihydrid* (9:10), $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$. Aus Anthrachinon, amalgamiertem Zn und verd. HCl . Die alkoh. Lsg. zeigt im Gegensatz zu den Literaturangaben keine Fluorescenz. — *Anthracenhexahydrid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$. Aus Alizarin analog dem Dihydrid neben diesem. Nadeln aus 50% ig. A., Tafeln aus A., F. 60—61°; unl. in W ., ll. in A. — *Normalamylalkohol*. Aus γ -Acetylnormalpropylalkohol, amalgamiertem Zn u. verd. HCl (1:2). Kp._{768} 137—138°. — Bei der Reduktion des Cyclohexandions (1:4) mittels amalgamierten Zn u. verd. HCl (1:1) scheint das Cyclohexan zu entstehen. Der entstandene KW-stoff wird infolge seiner großen Flüchtigkeit nur in geringer Menge erhalten und kann daher nicht mit Sicherheit identifiziert werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 681—87. 7/3. [13/1.] Detroit. Mich. Lab. von PARKE, DAVIS & Co.) SCHMIDT.

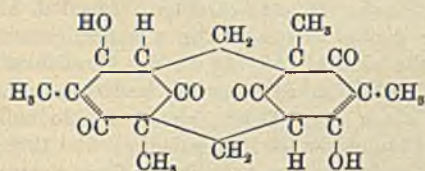
J. H. Ransom und R. E. Nelson, *Acyl-derivate des o-Aminophenols*. RANSOM (Amer. Chem. Journ. 23. 1; C. 98. I. 1276) erhielt bei der Reduktion von Äthyl-o-nitrophenylcarbonat ein in Basen l. Urethan. *Oxyphenylisoamylurethan* erhält man aus o-Aminophenol (1 Mol.) u. Chlorcarbonsäureisoamyläther (2 Mol.) in äth. Lsg. Das in Ä . unl. Hydrochlorid des o-Aminophenols wird durch Filtration von dem l. Urethan getrennt. Aus h. Lg. weiße Nadeln vom F. 68,5—69,5°. Unl. in k. W . und verd. SS ., wl. in h. W ., ll. in Chlf ., Bzl ., A. und Ä ., sowie in verd. Alkalien. Die gleiche Verb. resultiert bei der Reduktion von o-Nitroisoamylcarbonat mit $\text{Sn} + \text{HCl}$ nach RANSOM (l. e.). Wird das Reduktionsgemisch in KOH -Lsg. (1:1) gegossen, so resultiert ein Salz vom F. 134°, l. in k. W . und SS ., es liegt wahrscheinlich das Hydrochlorid des o-Aminophenylisoamylcarbonats vor. — *Benzoyloxyphenylisoamylurethan*, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$. Aus dem vorstehenden Urethan und Benzoylchlorid in alkal. Lsg. Aus verd. A. weiße, nadelartige Krystalle, F. 65,5°. Unl. in W ., verd. SS . und Alkalien, l. in Ä ., Chlf ., Bzl . und A. Bei der Verseifung resultiert Benzoesäure und Oxyphenylisoamylurethan. — *Benzoyl-o-aminophenol* nach RANSOM (l. e.) hergestellt, ergibt mit Chlorcarbonsäureisoamyläther das gleiche Urethan vom F. 65,5°. — Bei der Einw. von Chlorcarbonsäureisoamyläther auf Oxyphenyläthylurethan in alkal. Lsg. entsteht eine erst nach einer Vakuumdest. festwerdende Verb. Aus verd. A. weiße Nadeln vom F. 65—66°. Bei der Verseifung entsteht *Oxyphenylurethan* (F. 84—85°) u. *Carbonylamino-phenol* vom F. 133 bis 134°. — Oxyphenylisoamylurethan in alkal. Lsg. mit Chlorcarbonsäureäthyläther behandelt, ergibt die eben erwähnte Verb. vom F. 65—66°. Es liegt das

Carbamyl des *o*-Oxyphenyläthylurethans, $C_{14}H_{21}O_5N$, vor. Unl. in SS. und Alkalien, l. in A., Ä., Chlf. und Bzl. Der Reaktionsverlauf ist folgender:



(Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 390—93. Februar 1914. [1/12. 1913.] Lafayette. Ind. Purdue Univ.) STEINHORST.

J. Herzig und F. Wenzel, Über die Zusammensetzung und Konstitution des Cedrons. (Vgl. CECELSKY, Monatshefte f. Chemie 20. 779; C. 1900. I. 119.) Das Cedron, $C_{18}H_{20}O_6$, entsteht aus 2 Mol. Trimethylphloroglucin durch Eliminierung von 4 H mittels $FeCl_3$ und ist durch Reduktion wieder leicht und quantitativ in 2 Mol. Trimethylphloroglucin spaltbar. Es liefert 2 isomere, ineinander nicht überführbare und nicht weiter acetylierbare Dimethyläther, welche die Methoxylgruppen symmetrisch auf beide Kerne verteilt enthalten und bei der Reduktion glatt und quantitativ 2 Mol. Monomethyltrimethylphloroglucin, $C_6(CH_3)_3(OH)_2(OCH_3)$, geben; ferner sind aus Cedron 2 isomere Diacetylderivate darstellbar. Die Methode von ZEREWITINOW zeigt 2 Hydroxylgruppen an; tautomere Rkk. der anderen 4 Sauerstoffatome ließen sich nicht nachweisen. Gegen Alkalien ist Cedron relativ beständig. — Die Bindung der beiden Kerne im Cedron erfolgt vermutlich durch



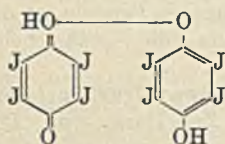
Methylengruppen; unter den in Betracht kommenden Formeln ist die nebenstehende die wahrscheinlichere.

Experimenteller Teil (von A. Gyri). Zur Darst. von Trimethylphloroglucin nitriert man je

25 g Mesitylen mit 175 g konz. HNO_3 und 350 g rauchender H_2SO_4 , reduziert nach WEIDEL u. WENZEL (Monatshefte f. Chemie 19. 249; C. 98. II. 539) u. hydrolysiert das durch Einengen abgeschiedene Chlorhydrat mit W., das mindestens 5 Stdn. unter Einleiten von CO_2 gekocht worden war. — Bei der Darst. des Cedrons selbst setzt man zur alkoh. Lsg. des Trimethylphloroglucins so lange $FeCl_3$, bis die von CECELSKY beschriebene Endrk. auftritt. Cedron bildet farblose Krystalle (aus A.) vom F. 280—282°, der bei längerem Aufbewahren bis auf 260 bis 270° ohne Änderung des sonstigen Verhaltens sinkt; l. in NH_3 , Ätzalkalien u. Alkalicarbonaten, durch Mineralsäuren, aber nicht durch Kohlensäure wieder fällbar. — Mit 3 Mol. wss. KOH entsteht ein Dikaliumsalz, $K_2 \cdot C_{18}H_{18}O_6$, farblose Krystalle (aus W.), sl. in W. und A.; Cedron mit gesunkenem F. läßt sich über das K-Salz wieder in Prod. vom F. 280—282° umwandeln. — Das K-Salz reagiert nicht mit Dimethylsulfat, auch nicht mit CH_3J bei Wasserbadtemp. — Cedron liefert bei 4-tägigem Stehen mit äth. Diazomethan ein durch Essigester trennbares Gemisch zweier Dimethyläther, $C_{18}H_{18}O_4(OCH_3)_2$, Ausbeute 113%; das eine Isomere (25%) hat F. 253—256°, das andere (68%) 211—214°; beide sind beim Aufbewahren und gegen w. W. beständig. — Erhitzt man bei der Acetylierung des Cedrons längere Zeit, so treten auch Kondensationen ein; man gibt 1 g Cedron in die sd. Lsg. von 1 g Natriumacetat in 10 ccm Essigsäureanhydrid und gießt nach wenigen Sek. in k. W.; Ausbeute 1,3 g eines Gemisches, das durch Essigester in 2 gut krystallisierende Diacetylverb. $C_{18}H_{18}O_6(CH_3CO)_2$, trennbar ist; F. 268—270°, bezw. 195—197°. — Nachweis von 2 Hydroxylgruppen s. o. — Anm.: Das gegen Essigsäureanhydrid, Diazomethan, Phenylisocyanat, Dimethylsulfat und Benzoylchlorid völlig resistente Prod. der Einw. von Grignardreagens auf Hexamethylphloroglucin, $C_6(CH_3)_6(OH)_2$ (vgl. HERZIG, ERTHAL, Monatshefte f. Chemie 32. 505; C. 1911. II.

945) gibt nach ZEREWITINOW glatt die 3 Hydroxylen entsprechende Menge CH_4 , während mit *Hexamethylphloroglucin* selbst die Rk. völlig negativ verläuft. — Reduzierende Acetylierung der beiden isomeren Dimethylverb. durch 3-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub liefert in fast quantitativer Ausbeute *Monomethyldiacetyltrimethylphloroglucin*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2(\text{COCH}_3)_2(\text{OCH}_3)$, identisch mit dem Acetylierungsprod. des Trimethylphloroglucinmonomethyläthers; Krystalle (aus CH_3OH mit wenig W.), F. 66—68°. — Cedron gibt bei der gleichen Rk. in fast theoretischer Ausbeute *Triacetyltrimethylphloroglucin*; Krystalle (aus Bzl.), F. 165—167°. (Monatshefte f. Chemie 35. 63—76. 16/1. 1914. [30/10.* 1913.] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

C. Loring Jackson und E. K. Bolton, *Oktojodparachinhydron*. *Jodanil*, $\text{C}_6\text{O}_2\text{J}_4$, wird nach der von TORREY, HUNTER (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 702; C. 1912. II. 110) angegebenen Methode hergestellt. — *Oktojodparabenzochinhydron*, $\text{C}_{12}\text{H}_2\text{O}_4\text{J}_8 = \text{C}_6\text{J}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{J}_2(\text{OH})_2$. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Bzl. gereinigtes Jodanil (2 g) wird in Bzl. (125 ccm) gelöst, nach Zugabe von 3 Tropfen W. wird mit SO_2 gesättigt. Nach etwa 4 Wochen langem Stehen bei Zimmer-temp. beginnt die Ausscheidung des Kondensationsprod. Unter Zugrundelegung der Betrachtungen von M. M. RICHTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3603; C. 1911. I. 305) ist die Verb. folgende Konstitutionsformel zuzuschreiben. Aus Bzl. kleine



Platten oder flache Prismen. Die aus Bzl. erhaltenen Jodanilkrystalle sind kleiner als die des Kondensationsprod. Das Chinhydron ist schwarz, besitzt metallische Reflexe und einen leuchtenden Glanz, das Jodanil ist braun. Das Chinhydron ist luftbeständig. Bei 190° tritt Zers. unter Abscheidung von J ein, völliges Schmelzen

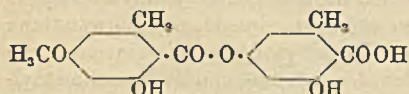
tritt erst bei 265° ein, dem F. des zur Verwendung gelangten Jodanils. Unl. in A., Ä., Chlf., Essigester, Bzl., Toluol, Eg. und CS_2 , ll. in k. Aceton, wl. in h. Aceton. Die Lsg. ist gelb, es ist anscheinend Dissoziation eingetreten. Beim Lösen von Oktojodparachinhydron in h. Toluol tritt Zers. in Jodanil und Tetrajodhydrochinon ein. Die gleiche Zers. tritt mit Eg. u. 2-n. NaOH ein. Jodanil reagiert mit NaOH nicht. Genaue Verss. ergaben, daß das Chinhydron in Bzl. bei 17° weniger l. ist als Jodanil. Vergleichsverss. die Octochlor- u. Octobromverb. aus Chlor- und Bromanil zu erhalten, führten zu folgenden Resultaten: 1 g Halogenanil wird in 80 ccm Bzl., welches $\frac{1}{2}$ ccm W. enthält, gelöst u. mit SO_2 gesättigt. Aus Chloranil wird Tetrachlorhydrochinon in Form weißer Prismen gebildet. Läßt man eine Lsg. von je 1 Mol. Jodanil und Tetrajodhydrochinon in h. Bzl. stehen, so wird auch Oktojodparachinhydron gebildet, aber in geringerer Menge als bei der Einw. von SO_2 auf Jodanil in Bzl. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 301—8. Februar 1914. [14/12. 1913.] Cambridge. Mass. HARVARD College. Chem. Lab.)

STEINHORST.

J. Kondakow, *Bemerkung zu der Abhandlung von H. Staudinger, O. Göhring und M. Schöller: Ketene XXV: Über die Einwirkung von Säurechloriden auf Diphenylketen*. (Vgl. S. 775.) Die Bemerkung STAUDINGERS, daß „die Anlagerung von Säurehaloiden an Äthylenbindungen bis jetzt noch nicht beobachtet worden ist“, veranlaßt den Vf., darauf hinzuweisen, daß von ihm bereits früher (Literaturangaben s. Original) Synthesen beschrieben worden sind, die auf Anlagerung von Alkylchloriden, organischen SS., Anhydriden u. Haloidanhydriden an ungesättigte Verb., insbesondere an KW-stoffe mit einer Äthylenbindung in Ggw. von ZnCl_2 beruhen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 688. 7/3. [10/2.] JURJEW.) SCHMIDT.

Emil Fischer und Hermann O. L. Fischer, *Synthese der o-Diorsellinsäure und Struktur der Eversäure*. Die Angaben über die *Synthese der o-Diorsellinsäure* sind im wesentlichen schon C. 1913. II. 498 referiert. Anzuführen ist: *Methylester der Trimethyläther-o-diorsellinsäure*, erhalten mit Diazomethan in äth. Lsg.; schm. bei 104—105° (korr.) zu einer wasserhellen Fl.; mkr., dicke, vielfach verwachsene Prismen aus Methylalkohol, feine Blättchen aus Lg.; schm. auf kochendem W. und löst sich darin nur spurenweise; ll. in h. Methylalkohol und h. Lg., l. in Ä.; gibt in alkoh.-wss. Lsg. weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalk eine charakteristische Färbung.

Durch *Methylierung der Eversäure* mit Diazomethan entsteht dasselbe Prod., das aus Lecanorsäure entsteht, der *Methylester der Trimethylätherlecanorsäure*. Die

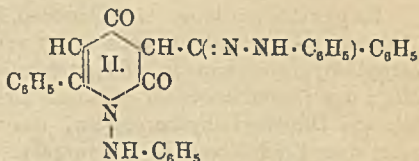
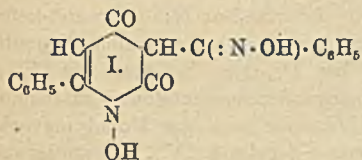


Eversäure ist demnach *Monomethyllecanorsäure*, und da in der Eversäure, die durch Spaltung der Eversäure mit Alkali entsteht, das p-Methylätherderivat der Orsellinsäure vorliegt (vgl. FISCHER,

HOESCH (LIEBIGS Ann. 391. 347; C. 1912. II. 1776), so kann die *Eversäure* nur nebenstehende Struktur haben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 505—12. 21/2. [4/2.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

Joh. Schöttle, *Über die Einwirkung von Methylamin und Äthylamin auf die Dehydrobenzoylessigsäure*. Wie PETRENKO-KRITSCHENKO u. SCHÖTTLE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2826. 3648; C. 1911. II. 1644; 1912. I. 237) gezeigt haben, wird bei der Einw. von Aminen auf die Dehydrobenzoylessigsäure in der Kälte oder bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade der Ringsauerstoff durch den Aminrest ersetzt; es entstehen das Lactam der S., bezw. seine Derivate. Beim Erwärmen der Dehydrobenzoylessigsäure oder ihres Lactams, bezw. N-Phenyllactams mit alkoh. Methyl- oder Äthylamin im Rohr auf 130—150° entstehen dagegen Verb. von der Zus. $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}[\text{C}(\text{NHR})_2 \cdot \text{OH}] : \text{C}(\text{NHR}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Ihre Konstitution ist dadurch bewiesen, daß sie mit salzsaurem Hydroxylamin die bereits früher von SCHÖTTLE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2340; C. 1912. II. 1360) beschriebene Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ (I) geben, wobei die B. eines Zwischenprod. von der Formel $\text{HO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}[\text{C}(\text{NHR})_2 \cdot \text{OH}] \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ oder $\text{HO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}[\text{C}(\text{NH} \cdot \text{OH})_2 \cdot \text{OH}] \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ anzunehmen ist. Analog gibt salzsaures Phenylhydrazin die Verb. $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4$ (II). — Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot$



$\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}[\text{C}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}] \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Beim Erhitzen der Dehydrobenzoylbenzoesäure oder ihres Lactams mit 33%ig. alkoh. Methylamin im Rohr auf 135—150°. Krystalle aus Lg., F. 116—118°; sl. in Chlf., A., Bzl., ll. in w. A., l. in h. Lg., wl. in w. W.; sl. in HCl. Gibt mit FeCl_2 eine dunkelblaue Färbung. Liefert mit alkoh. Hydroxylamin die Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ (I). — Verb. $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4$ (II). Aus der Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_4$ und salzsaurem Phenylhydrazin in A. Bräunlichgelbe Krystalle aus Lg., F. 137—138°; sl. in Chlf., Bzl., w. Ä., w. A., l. in w. Lg., unl. in W.; l. in Alkalien. Wird beim Erwärmen mit alkoh. KOH oder verd HCl auf dem Wasserbade nicht verändert. — Verb. $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}[\text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{OH}] : \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Analog der Methylaminverb. mittels

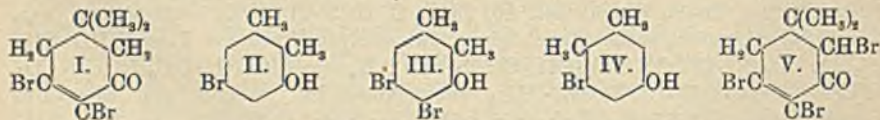
33%ig. alkoh. Äthylamins. Krystalle aus Lg., F. 92—94°; ll. in Chlf., A., Ä., Bzl., weniger l. in h. Lg. und W.; sll. in HCl. Gibt mit FeCl_3 eine dunkle Färbung. Liefert mit Hydroxylamin u. Phenylhydrazin die gleichen Verbb. wie das Methylaminderivat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 688—92. 7/3. [11/2.] Odessa. Univ.)

SCHMIDT.

R. Ciusa und G. B. Bernardis, *Einwirkung von Hydroxylamin auf die Ketone vom Typus R·CH:CH·CH:CH·CO·R*. (Gazz. chim. ital. 44. I. 57—64. 18/1. — C. 1913. II. 864.)

CZENSNY.


Arthur William Crossley und Nora Renouf, *Aus der hydroaromatischen Reihe erhaltene aromatische Verbindungen*. Teil III. *Bromxylenole aus Dimethyldihydroresorcin*. Da das Ergebnis der Einw. von PBr_3 auf Dimethyldihydroresorcin in hohem Maße von den Versuchsbedingungen abhängt, wurde die Umwandlung der primären Prodd. der Einw. von PBr_3 auf Dimethyldihydroresorcin und von PBr_3 auf Bromdimethyldihydroresorcin, nämlich des Dibrom- und Tribromdimethylcyclohexenons (Journ. Chem. Soc. London 83. 110; C. 1903. I. 448), in aromatische Verbb. mittels KOH oder Hitze näher untersucht. Dibromdimethylcyclohexenon (I.) liefert beim Erhitzen mit alkoh. KOH *5-Brom-o-3-xylenol* (II.) (S. 535) u. wenig *4,5-Dibrom-o-3-xylenol* (III.), wobei die Ausbeute durch B. von Äthoxyverb. stark vermindert wird; die B. von III. muß durch eine Nebenkr. erfolgen. Erhitzt man I., so spaltet es HBr ab und geht in ein Gemisch von II. und 6-Brom-o-4-xylenol (IV.) über. Diese Umwandlung erfolgt einmal durch Wanderung eines CH_3 von 1 nach 2 u. 6 u. dann durch Abspaltung des Br aus 4 mit einem m-ständigen H. Bromdimethylcyclohexenon, das selbst keine aromatischen Verbb. liefert, wird durch Br in Dibromdimethylcyclohexenon übergeführt, das sich zwar nur in geringer Menge aus dem Gemisch der Prodd. isolieren läßt, das aber dennoch das Hauptprod. ist, da man daraus dieselben aromatischen Verbb. erhält wie aus dem reinen Stoff. Tribromdimethyldicyclohexenon (wahrscheinlich V., das Br könnte auch im anderen CH_2 stehen) gibt beim Erhitzen oder bei Einw. von alkoh. KOH allein III., so daß auch hier die Abspaltung von HBr aus m-Stellungen erfolgt.

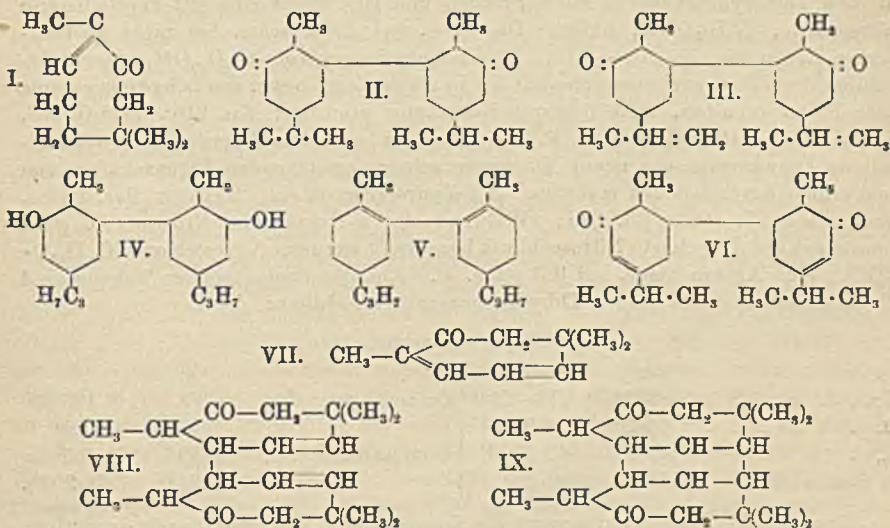


Experimentelles. *4,5-Dibrom-1,1-dimethylcyclohexen-3-on* (4,5-Dibrom-3-keto-1,1-dimethyl- Δ^4 -tetrahydrobenzol) (I.) erhält man aus 25 g wasserfreiem Bromdimethyldihydroresorcin in 100 g trockenem Chlf. bei $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit 15,5 g PBr_3 ; das früher nebenbei erhaltene *Bromdimethylcyclohexenon* entsteht wahrscheinlich aus Dimethyldihydroresorcin, das durch Hydrolyse aus der Monobromverb. unter dem Einfluß von W. hervorgeht. — *6-Brom-o-4-xylenol* (IV.), Krystalle aus PAe., F. 103°. — *2,4,5-Tribrom-1,1-dimethylcyclohexen-3-on* (Tribromketodimethyl-tetrahydrobenzol) (V.), aus 28 g Dimethyldihydroresorcin, in 400 g Chlf. suspendiert, u. 32 g Br bei 1-stdg. Erhitzen mit 172 g PBr_3 , Krystalle aus PAe., F. 107°. — *Tribrom-o-3-xylenol*, F. 185°; *Acetylderivat*, F. 120°. — *Tribrom-o-4-xylenol*, F. 172—173°; *Acetylderivat*, F. 112°. — *Tribrom-m-4-xylenol*, F. 178—179°; *Acetylderivat*, F. 121°. — *Tribrom-p-2-xylenol*, F. 179—180°; *Acetylderivat*, F. 125°. (Journ. Chem. Soc. London 105. 165—77. Januar. London 17. Bloomsbury Square. Pharm. Soc. Research Labb.)

FRANZ.


O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle*. 116. Abhandlung. (115. Abhandlung vgl. LIEBIGS Ann. 397. 181; C. 1913. I. 1878.) Teil. I. Über

die Reduktion von Carvoxim und Eucarvoxim mit Palladiumwasserstoff (vgl. dazu Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1913. 236; C. 1913. II. 1144). Nachzutragen ist folgendes: Das bei 66–67° schmelzende Oxim stellt *Mischkrystalle* aus aktivem Carvoxim (F. 72°) und aktivem Carvotanacetoxim (F. 75°) dar, dieselben besitzen eine auffallende Beständigkeit und ändern auch bei mehrfachem Umkrystallisieren ihren Habitus nicht merklich. Derartige Mischkrystalle aus *ungleich zusammengesetzten* Komponenten sind bisher in der organischen Chemie kaum bekannt geworden. Bei der Reduktion von Carvoxim entsteht bei unbeschränkter H₂-Zufuhr neben Tetrahydrocarvoxim, NH₃, Carvacrylamin und Tetrahydrocarvon. Carvon läßt sich glatt zu Tetrahydrocarvon reduzieren, woraus folgt, daß die Äthylenbindung sich nicht glatt auflösbar erweist, wenn sie einer Oximgruppe C:NOH benachbart steht. Andererseits scheint diese Nachbarstellung der Äthylenbindung die *Angreifbarkeit der Oximgruppe* durch Pd-Wasserstoff zu erleichtern. Unter den gleichen Bedingungen mit Pd-Wasserstoff behandelt, gibt Dihydrocarvoxim ohne merkliche Nebenrkk. glatt Tetrahydrocarvoxim. Dies völlig hydrierte Oxim läßt sich aus den Reduktionsprodd. des Carvotanacetoxims nur schwer isolieren. Es tritt in diesem Falle Tetrahydrocarvon auf, so daß in diesem Falle eine Hydrolyse anscheinend leichter als eine Reduktion eintritt. — Die relativ große Widerstandsfähigkeit der in dem hexacyclischen System CH₃- in Δ⁶ liegenden Äthylenbindung bei Additionsrkk. tritt ja gelegentlich auch sonst in die Erscheinung (vgl. WALLACH, Terpene und Campher, 2. Aufl., SS. 226. 256). Bei der



Reduktion von Carvotanacetone und Dihydrocarvon nach SKITA zeigte sich eine bedeutend schnellere H₂-Aufnahme des ersten Ketons. Aus den beobachteten Tatsachen ist zu schliessen, daß die im Carvon konjugiert zum Carbonyl befindliche Äthylenbindung weniger leicht reduziert wird als die gleichzeitig vorhandene extracyclisch stehende, während das Umgekehrte eintritt, wenn die betreffenden Bindungen isoliert vorhanden sind, wie beim Carvotanacetone u. Dihydrocarvon. Aus den Unterss. hat sich ergeben, daß die Konzentrationen der zu reduzierenden Oximlsgg. von Wichtigkeit sind, wie auch die Beschaffenheit des Katalysators für den Gang des Prozesses eine große Rolle spielt. Dieser kann abweichend verlaufen, je nachdem man das Verf. nach PAAL oder das von SKITA verwendet.

Experimenteller Teil. *Reduktion von Carvoxim.* (Mitbearbeitet von Alan R. Albright und Rud. Klein.) Krystallmessungen der im theoretischen Teil erwähnten Mischkrystalle ergaben, daß dieselben monoklin (hemimorph) sind. Sie stimmen in ihrem Habitus überein, sei es, daß sie durch Reduktion des Carvoxims oder durch Mischung von Carvoxim mit Carvotanacetoxim bereitet wurden. Carvoxim krystallisiert monoklin, Carvotanacetoxim aus Lg. monoklin, aus Methylalkohol rhombisch, die letzteren Krystalle sind wenig haltbar. Die Drehung der Lsg. der Mischkrystalle liegt, wenn man vom d-Carvon ausgeht, zwischen den für Carvonoxim und Carvotanacetoxim erhaltenen Werten. Werden die Mischkrystalle mit Mineralsäuren zerlegt, so erhält man carvonfreies Carvotanacetoxim, was darauf beruht, daß sich Carvon in Carvacrol umwandelt. Bei der Reduktion der Mischkrystalle nach SKITA erhält man nicht glatt Carvotanacetoxim, sondern NH_3 , freies Keton u. unglatt schmelzendes Oxim. Reines Carvotanacetoxim verhält sich ähnlich.

Sogenannter nascierender H_2 greift in dem Kohlenstoffskelett  ausschließlich die intracyclische Doppelbindung an, während Pd-Wasserstoff in erster Linie die extracyclische Doppelbindung aufsprengt. An Carvoxim mit Hilfe von Na oder Ca H_2 anzulagern, gelingt weder in alkoh., noch äth. Lsg. Reduziert man Carvon nach PAAL oder SKITA so, daß die Operation unterbrochen wird, wenn 1 Mol. H_2 absorbiert ist, so findet sich im Reaktionsprod. ein schwer zu trennendes Ketongemisch vor, es tritt stets etwas Carvacrol auf.

Reduktion von Eucarvoxim. (Mitbearbeitet von Rudolf Klein.) Nachzutragen ist, daß Tetrahydroeucarvon mit Amylnitrit und HCl leicht eine gut krystallisierte Nitrosoverb., $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ONO}$, liefert. Das in A. swl. Prod. schm. bei nicht zu langsamem Erwärmen bei 104—105°. Für Tetrahydroeucarvol, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH}$, durch Reduktion des Tetrahydroeucarvons mit Na in alkoh. Lsg., bzw. des Dihydroeucarvols nach PAAL erhalten, sind folgende Konstanten ermittelt: Kp. 216°, D.²⁴ 0,9096, $n_D = 1,4639$. Phenylurethan, F. 74—75°. Das aus dem Dihydroeucarvoxim erhaltene Dihydroeucarvon nennt Vf. wegen seiner abweichenden Eigenschaften von dem früher beschriebenen α -Keton. β -Dihydroeucarvon (vgl. BAEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1922; 28. 646). Während das α -Keton eine Nitrosoverb. gibt, konnte aus der β -Verb. ein Nitrosochlorid hergestellt werden. Nitrosochlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ONCl}$. Aus Aceton blaue, bei 95° schm. M. Aus der nachstehenden Tabelle sind die Eigenschaften der beiden Dihydroeucarvone ersichtlich:

Dihydroeucarvon.

	α	β		α	β
Kp.	205°	213—214°	Oxim	Fl.	F. 122 bis 123°
D.	0,9215	0,9325			
n_D	1,4660	1,4790	Semicarbazon	F. 189 bis 191°	F. 195 bis 197° (202°)
M (ber. 45,82)	45,68°	46,22°			

Dem β -Dihydroeucarvon kommt die Konstitution (I.) zu, was durch oxydativen Abbau mit Chromsäure zu Dimethyladipinsäure erwiesen ist.

Teil II. *Beobachtungen über Dicarvelone und Dieucarvelone.* (Mitbearbeitet von Alfred Erben.) α -Dicarvelon, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$, durch Reduktion des aktiven Carvons mit Zink und NaOH hergestellt (F. 148—149°), gibt nach PAAL glatt Tetrahydro- α -dicarvelon, $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{O}_2$, F. 129—130°. Die gleiche Verb. resultiert bei der Reduktion nach SKITA in einer Lsg. von wss. Aceton. Um die Konstitution der völlig gesättigten Verb. aufzuklären, wurde mit Chromsäure oxydiert. Das Ag-Salz der erhaltenen S. hat die Zus. $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_6\text{Ag}_4$. Ob eine Oxy- oder Ketosäure vorliegt, konnte aus den Analysenzahlen nicht entschieden werden. Beim Schütteln der S. mit Hypobromit wird Bromoform gebildet, doch konnte wegen der eingetretenen

Verluste die erwartete Dicarbonsäure nicht isoliert werden. Dem Tetrahydro- α -dicarvelon liegt wahrscheinlich die Konstitution (II.) zugrunde, woraus für α -Dicarvelon Formel III. sich ergibt, was schon früher (LIEBIGS Ann. 305. 233; C. 99. I. 982) angenommen war.

Derivate des Tetrahydro- α -dicarvelons. *Oxim*, F. 212—214° (beginnt bei 206° zu sintern). *Glykol*, $C_{20}H_{30}(OH)_2$. Durch Reduktion des Tetrahydro- α -dicarvelons mit Na in alkoh. Lsg. erhalten. Aus h., verd. A. farblose, seidenglänzende Nadeln vom F. 209—210°. Hydroxyl durch Chlor zu ersetzen, ist nicht gelungen. Mit Chlorzink resultiert aus dem Alkohol der *KW-stoff* $C_{20}H_{34}$. Kp_{30} 190—195°, D_{20} 0,945, $n_D = 1,5172$. Mol.-Refr. ber. für $C_{20}H_{34}$, F^2 84,96, gef. 89,47. Die über den berechneten Wert stark erhöhte Mol.-Refr. deutet darauf hin, daß die beiden Äthylenbindungen in dem KW-stoff sich in konjugierter Stellung befinden. Da dem Glykol nur die Formulierung IV. zukommen kann, so muß bei der Wasserabspaltung eine Bindungsverschiebung Platz gegriffen haben, so daß man es vermutlich mit dem KW-stoff der Konstitution V. zu tun hat. β -Dicarvelon, $C_{20}H_{30}O_2$. Aus der α -Verb. über das Hydrobromid herstellbar. Eine Addition von H_2 gelingt nicht, so daß in der Verb. keine Äthylenbindungen enthalten sind, somit diese Verb. dem *Carvontypus* zuzuzählen ist. — γ -Dicarvelon, $C_{20}H_{30}O_2$, vom F. 127° wird erhalten, wenn man die α -Verb. mit konz. H_2SO_4 behandelt. *Oxim*, F. 178—179°. Bei der Reduktion nach SKITA erhält man Tetrahydro- α -dicarvelon vom F. 129—130°, $[\alpha]_D = -67,34^\circ$ in Chlf.-Lsg. α - und γ -Dicarvelon unterscheiden sich also durch die Lage der Äthylenbindungen. Dem γ -Dicarvelon käme demnach die Konstitution VI. wohl zu.

Über Dieucarvelone: Aus Eucarvon entstehen bei der Reduktion mit Zink in alkal. Lsg. in reichlicher Menge krystallisierte Verbb. (vgl. WALLACH, LIEBIGS Ann. 305. 234; C. 99. I. 982). Eine Trennung der erhaltenen Verbb. kann mit Eg. leicht erreicht werden. Aus der Lsg. der Reduktionsprodd. in Eg. (1:5) scheidet sich nach 12-stdg. Stehen die Fraktion 1. ab. Aus A. F. 177—178°. Aus dem Filtrat wird mit wenig W. eine Fraktion 2. ausgefällt, aus h. A. F. 140 bis 142°, durch weiteres Ausfällen mit W. erhält man eine Fraktion 3. vom F. 128°. Eine vierte Fraktion zeigte den F. 110—112°. Alle drei Prodd. haben die Zus. $C_{20}H_{30}O_2$ und sind alle drei inaktiv. Die bei 177—178° schmelzende als α -Dieucarvelon bezeichnete Verb. liefert ein swl. *Oxim*, $C_{20}H_{30}(NOH)_2$, vom F. 260° (unter Zers.). Bei der Reduktion mit Na entsteht in alkoh. Lsg. das zugehörige *Glykol*, $C_{20}H_{34}O_2$. Aus Methylalkohol, F. 241—242°. Beim Erhitzen des Glykols mit Chlorzink entsteht ein leicht verharzender, gelblich gefärbter, schwer beweglicher *KW-stoff* $C_{20}H_{30}$, von starkem, an Cedernholzöl erinnerndem Geruch. Weder an α -, noch β -Dieucarvelon (F. 140—142°) konnte bei Ggw. von Pd H_2 addiert werden. Im Gegensatz dazu konnte γ -Dieucarvelon (F. 128°) leicht reduziert werden. Nach SKITA in Aceton reduziert, resultiert die Verb. $C_{20}H_{34}O_2$. In verd. A. II. Krystalle vom F. 105—106°. Während bei der Einw. von Brom auf α - und β -Dieucarvelon Substitutionsvorgänge stattfinden, werden an γ -Dieucarvelon glatt 4 Atome Br addiert; es resultiert die Verb. $C_{20}H_{30}O_2Br_4$ vom F. 187—188°, in Form von Nadeln. Legt man Eucarvon die Formulierung (VII.) zugrunde, so ist γ -Dieucarvelon die Konstitution (VIII.) zuzuschreiben, für α - oder β -Dieucarvelon folgt daraus als gesättigtes Diketon die Formel (IX.). (LIEBIGS Ann. 403. 73—105. 26/2. [18/1.] Göttingen. Chem. Inst. der Univ.)

STEINHORST.

E. Jungfleisch und Ph. Landrien, *Untersuchungen über die sauren Salze der zweibasischen Säuren*. — Über die *d*-Camphorate. — II. Verschiedene *d*-Metallcamphorate. (Forts. von S. 29.) Na-Camphorate. Dinatriumcamphorat, $C_{10}H_{14}O_4Na_2 \cdot 3H_2O$ (neutrales Salz), Mononatriumcamphorat, $C_{10}H_{14}O_4Na$ (normales saures Salz),

und Mononatriumtricamphorat, $C_{10}H_{16}O_4 \cdot Na \cdot 2C_{10}H_{16}O_4 \cdot 2H_2O$ (übersaures Salz). — Li-Camphorate. Dilithiumcamphorat, $C_{10}H_{14}O_4Li_2$ (neutrales Salz), Monolithiumcamphorat, $C_{10}H_{16}O_4Li$ (normales saures Salz), Monolithiumdicamphorat, $C_{10}H_{16}N_4Li \cdot C_{10}H_{16}O_4$, Monolithiumtetracamphorat, $C_{10}H_{16}O_4Li \cdot 3C_{10}H_{16}O_4$. — Ammoniumcamphorate. Diammoniumcamphorat, $C_{10}H_{14}O_4(NH_4)_2 \cdot 2H_2O$ (neutrales Salz), Monoammoniumcamphorat, $C_{10}H_{16}O_4(NH_4) \cdot H_2O$ (normales saures Salz), Monoammoniumtricamphorat, $C_{10}H_{16}O_4(NH_4) \cdot 2C_{10}H_{16}O_4 \cdot 3H_2O$ (übersaures Salz). Die Ammoniumsalze und ihre Lsgg. sind wenig beständig. — Ba-Camphorate. Bariumcamphorat, $C_{10}H_{14}O_4Ba \cdot 4H_2O$ (neutrales Salz), Bariumtetracamphorat, $C_{10}H_{14}O_4Ba \cdot 3C_{10}H_{16}O_4$, oder Hemibariumdicamphorat, $C_{10}H_{16}O_4Ba_{0,5} \cdot C_{10}H_{16}O_4$, sehr wenig löslich in W. — Sr-Camphorate. Strontiumcamphorat, $C_{10}H_{14}O_4Sr \cdot 4H_2O$ (neutrales Salz), Strontiumtetracamphorat, $C_{10}H_{14}O_4Sr \cdot 3C_{10}H_{16}O_4$, oder Hemistrontiumdicamphorat, $C_{10}H_{16}O_4Sr_{0,5} \cdot C_{10}H_{16}O_4$. — Ca-Camphorate. Calciumcamphorat, $C_{10}H_{14}O_4Ca$ (neutrales Salz), krystallisiert bei verschiedenen Tempp. wasserfrei, mit 4 oder 7 Mol. Krystallwasser. — Mg-Camphorate. Magnesiumcamphorat, $C_{10}H_{14}O_4Mg$ (neutrales Salz), krystallisiert mit 5 und 14 Mol. Krystallwasser. — Mn-Camphorate. Manganicamphorat, $C_{10}H_{14}O_4Mn$ (neutrales Salz), krystallisiert mit 1 oder 2 Mol. Krystallwasser, Manganitricamphorat, $C_{10}H_{14}O_4Mn \cdot 2C_{10}H_{16}O_4 \cdot 4H_2O$ (übersaures Salz). — Co-Camphorate. Kobalticamphorat, $C_{10}H_{14}O_4Co$ (neutrales Salz), krystallisiert mit 7 Mol. Krystallwasser (rosa) oder wasserfrei (blau), Hemikobalticamphorat, $C_{10}H_{16}O_4Co_{0,5}$ (normales saures Salz). — Piperidincamphorate. Dipiperidincamphorat, $C_{10}H_{16}O_4(C_5H_{11}N)_2$ (neutrales Salz), Monopiperidincamphorat, $C_{10}H_{16}O_4(C_5H_{11}N) \cdot H_2O$ (normales saures Salz).

Für die meisten Salze werden die Bildungs- u. Existenzbedingungen graphisch angegeben. — Die neutralen Salze sind in wss. Lsg. beständig, während die sauren und übersauren Salze in wss. Lsg. in freie Camphersäure und neutrales Salz zerfallen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 445—50. [16/2.*]) DÜSTERBEHN.

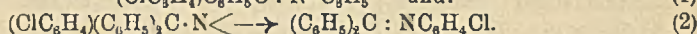
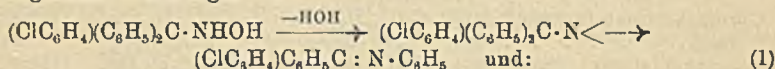
L. Francesconi und E. Sernagiotto, I. Die Bestandteile des ätherischen Öles von *Seeseli Bocconi*. II. Mitteilung. (Gazz. chim. ital. 44. I. 51—56. 18/1. — C. 1913. II. 1221.) CZESNY.

Emil Oscar Ellingson, *Abietinsäure und einige ihrer Salze*. Kolophonium (800 g) wird dreimal mit 70%ig. A. (1500 g) je $\frac{1}{2}$ Stde. extrahiert. Aus dem verbleibenden Rückstand wird durch siebenmalige Krystallisation aus A. *Abietinsäure* gewonnen. Dem zur ersten Umkrystallisation verwendeten A. wird etwas Eg. zugefügt. Die reine S. wird in Form farbloser, durchscheinender, dreieckiger Platten erhalten. Wird um 2° pro Minute erwärmt, so liegt der F. zwischen 150 bis 152° . In der Literatur ist der F. von verschiedenen Autoren zwischen 120 u. 182° angegeben, das darauf zurückzuführen ist, daß verschieden reine Prodd. Verwendung gefunden haben. Beim Erhitzen färbt sich die S. infolge von Oxydation rotbraun. Wird die geschmolzene S. aus A. umkrystallisiert, so verbleibt in A. sehr viel eines harzartigen Rückstands, der durch die Erhitzung der S. entstanden sein dürfte. Die Ausbeute an reiner S. beträgt nur ca. 10%. Die Zus. der *Abietinsäure* ist $C_{19}H_{28}O_2$ oder $C_{20}H_{30}O_2$ (Mol.-Gew. 288, bezw. 302). Die in verschiedenen Lösungsmitteln vorgenommenen Mol.-Gew.-Bestst. nach der Gefrierpunktserniedrigungs-, bezw. Siedepunkterhöhungsmethode ergaben folgende Resultate. Mittels der kryoskopischen Methode schwankt das Mol.-Gew. von 263—275, 507—533 und 279—284 in Essigsäure, Bzl. oder Phenol. Die mittels der ebullioskopischen Methode erhaltenen Resultate schwanken von 185—212, 229—230, 341—378 und 336—360 für Lsgg. in Pyridin, Essigsäure, Bzl. und A.

Unter Zugrundelegung der Formel $C_{19}H_{28} \cdot CO_2H$ für *Abietinsäure* ergibt sich

Die Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen hergestellten Abietinate sind aus zweiten Tabelle auf S. 1275 ersichtlich. 1. bedeutet ca. 4% Löslichkeit, w. bedeutet geringere Löslichkeit. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 325—35. Februar 1914. [3/12. 1913.] Madison. Univ. of Wisconsin. Chem. Lab.) STEINHORST.

Julius Stieglitz und Paul Nicholas Leech, *Die molekulare Umlagerung der Triarylmethylhydroxylamine und die „Beckmannsche“ Umlagerung der Ketoxime*. Halogensäureamide, RCONH(Hal), Hydroxamsäuren, RCONHOH, Dihydroxamsäuren, RCO-NH-OCOR, und Säureazide, RCON₃, erleiden unter dem Einfluß verschiedener Reagenzien molekulare Umlagerungen, wobei Derivate von Aminen, RNH₂, gebildet werden. Nach Unterss. von STIEGLITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2147; C. 1913. II. 680) bildet sich zuerst ein sich umlagerndes einwertiges N-Derivat, Acylimid, RCO-N<. Über den Einfluß von Substituenten der Acylradikale auf die Wanderung derselben vom C zum N liegen bei den Triarylmethylhydroxylaminen erst geringe Beobachtungen vor. So gibt *p*-Chlortriphenylmethylhydroxylamin mit PCl₅ Chlorbenzophenonphenylimid und *p*-Benzophenonchlorphenylimid nach folgenden Gleichungen:



²/₃ der Substanz reagieren nach Gleichung (1) u. ¹/₃ nach Gleichung (2). Um aus diesen Resultaten weitergehende Schlüsse ziehen zu können, sind vom Vf. und seinen Mitarbeitern analoge Verss. in Bearbeitung, deren Resultate jedoch noch nicht veröffentlicht sind. Die über die Umlagerung von Triarylmethylhydroxylaminen gemachten theoretischen Betrachtungen sind bereits früher nach STIEGLITZ und LEECH (l. c.), sowie STIEGLITZ und VOSBURGH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2151; C. 1913. II. 680) referiert.

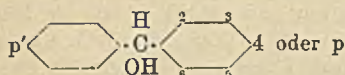
Experimenteller Teil. *β*-Triphenylmethylhydroxylamin, (C₆H₅)₃CNHOH, gibt bei der Behandlung mit PCl₅ in äth. Lsg. salzsaures Benzophenonphenylimid (F. 187—189°). Das freie Benzophenonphenylimid, (C₆H₅)₃C:N·C₆H₅ (F. 113°) gibt beim Verseifen Benzophenon und Anilin. Behandelt man *β*-Triphenylmethylhydroxylamin mit PCl₅ in Lsg. von POCl₃, so tritt Zers. ein unter B. von Triphenylcarbinol (F. 157—159°). Mit BECKMANNscher Mischung, mit Eg. und Essigsäureanhydrid wird ebenfalls keine Umlagerung, sondern eine Zers. erhalten. — Das Hydrochlorid des *β*-Triphenylmethylhydroxylamins, (C₆H₅)₃CN(H)(OH)Cl, wird aus der freien Base und HCl in abs. äth. Lsg. erhalten; F. 158—160°. L. in A., unl. in k. W., Lg. und Ä. Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit der gleichen Menge P₂O₅ auf 75° tritt Umlagerung in Benzophenonphenylimid ein, desgl. aber auch Zers. desselben, denn es konnte Benzophenon aus den Reaktionsprodd. isoliert werden. — Triphenylmethylbenzoylhydroxylamin, C₂₅H₂₁O₃N = (C₆H₅)₃CN(COC₆H₅)OH oder (C₆H₅)₃CN(H)(OCOC₆H₅). Aus Triphenylmethylhydroxylamin (1 Mol.) und Benzoylchlorid (2 Mol.) in abs. äth. Lsg.; von dem nebenbei entstehenden Triphenylmethylhydroxylaminhydrochlorid mittels Lösen in Chlf. trennbar. Durch fraktionierte Ausfällung mit Lg. wird aus der Chlf.-Lsg. wie auch aus der von Benzoylchlorid befreiten äth. Lsg. die Base vom F. 155° erhalten; l. in Ä., Chlf. und Bzl. Beim Erwärmen mit Natronkalk auf 160—165° tritt Umlagerung in Benzophenonphenylimid ein, das Imid erleidet aber gleich Zers. in Benzophenon und Anilin. — Triphenylmethylbenzaloxim, C₂₆H₂₁ON = (C₆H₅)₃CN·CHC₆H₅, entsteht beim Erwärmen

von Triphenylmethylhydroxylamin und Benzaldehyd unter Rückfluß, nebenbei entsteht Triphenylcarbinol. Die Base wird aus h. Ä. mehrfach umkrystallisiert in Form

weißer Krystalle vom F. 114° erhalten. L. in Ä., Chlf., Bzl. und h. A., wl. in Lg. In abs. äth. Lsg. mit HCl behandelt, erhält man das *Hydrochlorid* des Kondensationsprod. Mit Benzoylchlorid konnte kein Reaktionsprod. erhalten werden. — *p*-Chlorphenyldiphenylmethylhydroxylamin, $C_{19}H_{16}ONCl = (ClC_6H_4)(C_6H_5)_2CNH(OH)$. Aus *p*-Chlorphenyldiphenylmethylchlorid — nach GOMBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1634; C. 1904. II. 225) (F. 88—88,5°) hergestellt — wird nach der Methode von MOTHWURF die Base erhalten. Die gummiartige M. wird mit Lg. behandelt, wobei eine krystallinische Substanz ungel. verbleibt. Aus der Lsg. in Bzl. mit Lg. ausfällt, erhält man die Verb. rein vom F. 117°; l. in Ä., Bzl., Chlf., h. hochsd. Lg. Das *Hydrochlorid* ist in A. l., unl. in Ä., Lg. u. k. W. Mit h. W. tritt Zers. ein in Chlorphenyldiphenylcarbinol und Hydroxylamin. — Beim Erwärmen der freien Base mit PCl_5 für 2 Stdn. resultiert ein Gemisch von *Benzophenon-p-chlorphenylimid* und *p-Chlorbenzophenonphenylimid*. Die bei der Hydrolyse der Imide entstehenden Verb. werden mit Ätherextraktion der wss. Lsg. in Ketone und Anilin + *p*-Chloranilin zerlegt. Aus der wss. Lsg. wird Anilin u. *p*-Chloranilin erhalten. $\frac{2}{3}$ besteht aus *p*-Chloranilin und $\frac{1}{3}$ aus Anilin. Die äth. Lsg. der Ketone enthält Benzophenon vom F. 48—50° und *p*-Chlorbenzophenon vom F. 77—78°.

β,β -Triphenylmethylmethylhydroxylamin, $C_{29}H_{19}ON = [(C_6H_5)_3C \cdot N(CH_3)OH]$. Aus Triphenylmethylchlorid u. Methylhydroxylamin herstellbar. F. 113°, l. in A., Bzl., Chlf., Ä. und h. Lg. Beim Erwärmen mit wss. HCl tritt Zers. in Triphenylcarbinol u. Methylhydroxylaminhydrochlorid ein. Bei der Einw. von PCl_5 auf die freie Base tritt Zers. ein in Triphenylmethylchlorid, durch gleichzeitige Hydrolyse eines intermediär gebildeten Imids wird Methylanilin gebildet. Bei der Einw. von PCl_5 auf die freie Base in Lsg. von $POCl_3$ tritt Zers. in Triphenylcarbinol und Methylhydroxylamin ein. Das aus abs. äth. Lsg. erhaltene *Hydrochlorid des β,β -Triphenylmethylmethylhydroxylamins* vom F. 102° ist l. in A. und Chlf., unl. in Ä., Lg. und k. W. Mit P_2O_5 erwärmt, entsteht Triphenylcarbinol u. Methylhydroxylaminhydrochlorid. Methylanilin, bezw. Anilin konnte nicht nachgewiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 272—301. Febr. 1914. [23/12. 1913.] Chicago, Ill. Kent Chem. Lab. of the Univ. of Chicago.) STEINHORST.

Gustavus J. Esselen jr. und Latham Clarke, *Die Spaltung von Benzhydrolen (Diphenylcarbinolen) durch Einwirkung von Brom*. Vff. haben die Einw. von Brom



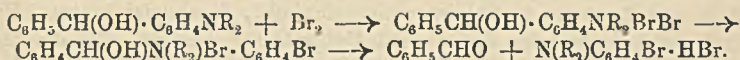
Substituenten im Benzhydrol.

- | | | |
|--|---|---|
| 1. <i>p</i> -Aminobenzhydrol | } | Spaltungsprodd. der Einw. von Brom: |
| 2. 3,5-Dibrom-4-aminobenzhydrol | | Benzaldehyd, <i>p</i> -Bromanilin (?), ein Anhydrid. |
| 3. 3-Methyl-4-aminobenzhydrol | } | Benzaldehyd, 2,4,6-Tribromanilin. |
| 4. <i>p</i> '-Nitro- <i>p</i> -monomethylaminobenzhydrol | | Benzaldehyd, 3,5-Dibrom-2-toluidin |
| 5. <i>p</i> -Dimethylaminobenzhydrol | } | <i>p</i> -Nitrobenzaldehyd, <i>o,p</i> -Dibrommonomethylanilin. |
| 6. 3-Brom-4-dimethylaminobenzhydrol | | Benzaldehyd, <i>p</i> -Bromdimethylanilin. |
| 7. <i>p</i> '-Nitro- <i>p</i> -dimethylaminobenzhydrol | } | Benzaldehyd, <i>o,p</i> -Dibromdimethylanilin. |
| 8. <i>p,p</i> '-Tetramethyldiaminobenzhydrol | | <i>p</i> -Nitrobenzaldehyd, <i>p</i> -Bromdimethylanilin |
| 9. <i>p</i> '-Nitro- <i>p</i> -diäthylaminobenzhydrol | } | <i>p</i> -Nitrobenzaldehyd, <i>p</i> -Bromdiäthylanilin. |
| 10. 2-Amino-5-methylbenzhydrol | | Benzaldehyd, 3,5-Dibrom-4-toluidin. |
| 11. <i>m</i> -Aminobenzhydrol | } | Es ist keine Spaltung der Verb. bemerkt. |
| 12. Benzhydrol | | |

auf substituierte *Benzhydrole* weiter untersucht (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1135; C. 1911. II. 1033) und gefunden, daß die bei 4-Aminobenzhydroly u. 3,5-Dibrom-4-aminobenzhydroly früher gefundene Rk. eine allgemeine ist, wie aus der untenstehenden Tabelle ersichtlich ist.

Nebenbei wird in allen Fällen HBr gebildet. Die Rk. verläuft unter Wärmetw. Als Lösungsmittel finden alkoholfreies Chlf., alkoholfreier Ä. oder absol. A. Verwendung. Wird Ä. verwendet, so wird nur der gebildete Aldehyd gelöst, während das Hydrobromid des gebildeten Amins ausfällt, u. somit die Aufarbeitung wesentlich erleichtert wird, Chlor und Jod verhalten sich ähnlich wie Brom. Die Rk. ist von praktischem Wert bei der Best. der Konstitution von Verb. verschiedener Klassen, und zwar nicht nur für Benzhydroly oder Benzophenone die eine Aminogruppe in der o- oder p-Stellung besitzen, oder Benzhydrole, in die eine derartige Gruppe eingeführt werden kann, sondern auch für Diphenylmethanderivate. Aus letzteren kann durch Oxydation mit Chromsäure die entsprechende Benzophenonverb. erhalten werden, die durch Reduktion mit Na oder Al-Amalgam in eine Benzhydrolyverb. übergeht, deren Konstitution dann durch Zers. mit Brom ermittelt werden kann.

HANTZSCH u. GRAF (LIEBIGS Ann. 346. 188; C. 1905. II. 256) nehmen an, daß das zunächst gebildete Zwischenprod. die allgemeine Formel $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4NR_2Br$ besitzt, wo R · H oder Alkyl bedeutet. Die B. des Aldehyds und des halogenisierten Anilinderivates ginge dann folgendermaßen vor sich:



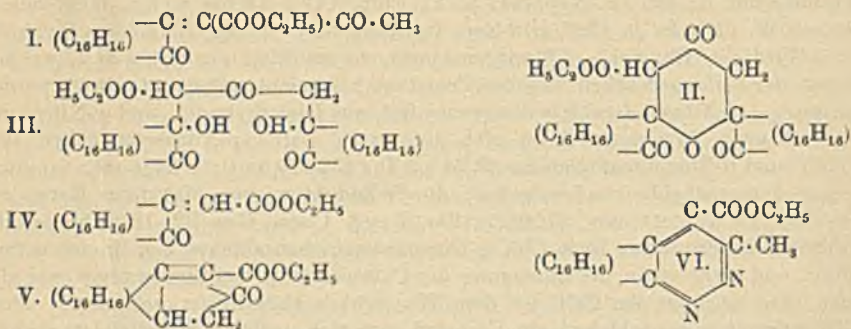
Experimenteller Teil. Die Herst., Eigenschaften und Bromeinw. auf *p*-Aminobenzhydroly und 3,5-Dibrom-4-aminobenzhydroly sind früher (l. c.) beschrieben. — 3-Methyl-4-aminobenzhydroly, $C_{14}H_{15}ON$. 3-Methyl-4-aminobenzophenon wird mit Na-Amalgam in alkob. Lsg. reduziert. Die Benzophenonverb. erhält man aus o-Toluidin und Benzoylchlorid bei Ggw. von wasserfreiem $ZnCl_2$ und nachheriger Verseifung der resultierenden Benzoylverb. (vgl. CHATAWAY, LEWIS, Journ. Chem. Soc. London 85. 591; C. 1904. I. 1404. 1553). Benzhydroly, weiße Nadeln, F. 110°. L. in Methylalkohol, A., Ä., h. Bzl., h. Naphtha, Chlf., Aceton und h. CCl_4 , unl. in W. In konz. HNO_3 mit gelber Farbe in der Wärme mit roter l. Konz. HCl verwandelt es in eine amorphe Substanz, die nur in h. H_2SO_4 l. ist. In konz. k. H_2SO_4 mit tiefrote Farbe ll.; k. Eg. gibt eine hellrote Lsg., die beim Kochen in Grün umschlägt und beim Erkalten einen grünen Körper auscheiden läßt, der bei 210° verkohlt. Es wird anscheinend ein Anhydrid gebildet, wie es bei *p*-Aminobenzhydroly unter ähnlichen Bedingungen der Fall ist. — Bei der Einw. von Brom auf 3-Methyl-4-aminobenzhydroly in Chlf. resultiert Benzaldehyd und 3,5-Dibrom-2-toluidin. F. des Anilinderivates ist 46,5°, die aus o-Toluidin und Brom in Chlf. synthetisierte Verb. zeigte den F. 47°. — *p*-Nitro-*p'*-monomethylaminobenzhydroly ist nach ALBRECHT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 3292) aus *p*-Nitrobenzaldehyd und Monomethylanilin bei Ggw. von HCl (konz.) hergestellt. Feine, gelbe Nadeln aus 25%ig. A., F. 113° (ALBRECHT gibt den F. zu 108°). Mit Br in Chlf. resultiert *p*-Nitrobenzaldehyd und o,p-Dibrommonomethylanilin. — *p*-Dimethylaminobenzhydroly erhält man durch Reduktion von *p*-Dimethylaminobenzophenon mit Na-Amalgam nach ALBRECHT (l. c.). Bei der Einw. von Br in Chlf. werden Benzaldehyd u. *p*-Bromdimethylanilin erhalten. Nimmt man die Einw. von Br bei -80° vor, so wird zunächst ein Dibromid eines Amins gebildet. Wird Cl an Stelle von Br verwendet, so entsteht neben Benzaldehyd *p*-Chlordimethylanilin. Bei Verwendung von Jod ist neben nicht identifizierbaren Verb. nur Benzaldehyd nachweisbar. — 3-Brom-4-dimethylaminobenzophenon, $C_{15}H_{14}ONBr$. 12 g Dimethylaminobenzophenon werden

in 82 ccm Chlf. gelöst u. 1 Mol. (8,5 g) Brom zugefügt. Aus h. A. oder h. Naphtha farblose, durchscheinende Platten oder weiße, glänzende Krystalle, F. 80°. L. in Ä., Bzl., Chlf., CCl₄, Eg., Aceton, h. A., h. Naphtha, unl. in W. — *3-Brom-4-dimethylaminobenzhydrol*, C₁₅H₁₆ONBr. Entsteht bei der Reduktion des Benzophenonderivates mit Al-Amalgam in A. bei Zimmertemp. Gelbes, viscoses, mit Wasserdampf nichtflüchtiges Öl, Kp.₅₅₋₅₆ ca. 275° (unter Zers. und starker Verharzung). Mischbar mit Ä., Bzl., h. Naphtha, h. A., Chlf., CCl₄, Aceton u. Eg., nicht mischbar mit W. Mit Br in Chlf. tritt Zers. in Benzaldehyd u. o,p-Dibromdimethylanilin ein. Wird die Rk. bei -80° vorgenommen, so resultiert ein festes Salz, welches wegen der außerordentlich leichten Zersetzbarkeit nicht näher untersucht werden konnte. — *p'-Nitro-p-dimethylaminobenzhydrol*, aus Dimethylanilin und p-Nitrobenzaldehyd nach ALBRECHT (l. c.) gibt mit Br in Chlf. p-Nitrobenzaldehyd vom F. 105° und p-Bromdimethylanilin (F. 54°). Die Einw. von Br erfolgt sehr langsam. — *p,p'-Tetraamethyldiaminobenzhydrol*, durch Reduktion von MICHLERS Keton mit Na-Amalgam (NATHANSON, MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1879) hergestellt, ergibt bei der Einw. von Br in Chlf. p-Dimethylaminobenzaldehyd u. p-Bromdimethylanilin, und zwar wenn die Einengung der Chloroformlsg. bei Zimmertemp. vor sich geht, wird dagegen das Chlf. auf dem Wasserbade abdestilliert, so entsteht neben p-Dimethylaminobenzaldehyd ein Farbstoff, der sich analog Krystallviolett verhält, p-Bromdimethylanilin (F. 54°) konnte in diesem Falle nicht isoliert werden. — *p'-Nitro-p-diäthylaminobenzhydrol* aus p-Nitrobenzaldehyd und Diäthylanilin nach ALBRECHT (l. c.) erhalten, gibt mit Br in Chlf. p-Nitrobenzaldehyd und p-Bromdiäthylanilin (F. 33°). — *2-Amino-5-methylbenzhydrol*, C₁₄H₁₅NO, wird aus dem nach CHATAWAY und LEWIS (l. c.) hergestellten 3-Methyl-4-aminobenzophenon durch Reduktion mit Na-Amalgam (15 Tle. 3%ig. Amalgam) in 12 Tln. A. erhalten. Aus schwach alkal., 20%ig. A. weiße, federartige Krystalle oder kleine, glänzende, durchscheinende Rhomboeder, F. 107°. L. in A., Ä., Bzl., Chlf., Aceton, Eg., h. Naphtha, CCl₄ und h. W.; wl. in k. Naphtha und k. W. In k. konz. HNO₃ mit gelber Farbe l., die sich beim Erwärmen dunkler färbt. In h. HCl l., beim Erkalten tritt Ausscheidung einer Verb. ein. Konz. H₂SO₄ löst das Benzhydrol mit roter Farbe, beim Erwärmen tritt Verkohlung ein. Bei der Einw. von Br in Chlf. entstehen Benzaldehyd und 3,4-Dibrom-4-toluidin (F. 73°). — *m-Aminobenzhydrol*, C₁₀H₁₁ON. Aus dem Chlorid der m-Nitrobenzoesäure und Bzl. bei Ggw. von wasserfreiem AlCl₃ (1/3 der in der Literatur angegebenen Menge, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2401) entsteht m-Nitrobenzophenon, welches durch Reduktion mit SnCl₂ in alkoh. HCl (oder mit Na-Amalgam in A.) in m-Aminobenzhydrol umgewandelt wird. Strahlenbüschel von Nadeln oder kleine, durchscheinende Rhomboeder. L. in A., Ä., Bzl., Chlf., Aceton u. Eg., unl. in k. W., k. Naphtha u. K-CCl₄. F. 78°. Brom bewirkt in keiner Weise eine Spaltung der Verb. — *Benzhydrol* wird ebenfalls durch Br nicht zersetzt. LINNEMANN (LIEBIGS Ann. 133. 11) hat bei der Einw. von Br auf Benzhydrol im Druckrohr bei 200° Dibrombenzhydrol erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 308-324. Februar 1914. [8/9. 1913.] Cambridge, Mass. HARVARD Univ. Chem. Lab.)

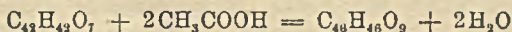
STEINHORST.

A. Heiduschka und Ch. Khudadad, *Zur Kenntnis des Retens. IV. Über die Kondensation von Retenchinon mit Acetessigester*. (Vgl. Arch. der Pharm. 251. 401; C. 1913. II. 2043.) Wss. Kalilauge ist als Kondensationsmittel von Retenchinon mit Acetessigester unbrauchbar. Erhitzt man dagegen je 25 g Retenchinon und Acetessigester in Ggw. von 2 g Piperidin in absol.-alkoh. Lsg. 6 Stdn. auf dem Wasserbade, so gelangt man zum *Retoxylencetessigester* = α,δ -Diketo- α,β -[methyl-(3' oder 3)-isopropyl-(4 oder 4')-diphenylen-(2,2)]- β -penten- γ -carbonsäureäthylester, C₂₄H₂₄O₄ (I), dicke, durchsichtige, gelbe Prismen oder gelbe Nadeln aus Methyl-

alkohol, F. 193°, zers. sich oberhalb 210° unter Gasentw., l. in Ä., A., Essigester, Bzl., Eg., swl. in Lg., fast unl. in W. und PAe. Bequemer erhält man diesen Körper durch Kondensation von Retenchinon u. Acetessigester in Ggw. von alkoh. Kalilauge. — Schüttelt man 10 g Retenchinon und 11 g Acetessigester mit 30 ccm Essigsäureanhydrid u. 1 ccm konz. H₂SO₄, so scheidet sich im Laufe von 15 Tagen ein Gemisch mehrerer Verb. (11 g) ab, aus dem sich aber nur 3 analysierbare



Stoffe isolieren ließen. 1. *Diretenchinonacetessigesteranhydrid*, C₄₂H₄₀O₆ (II.), entstanden offenbar durch Wasseraustritt aus dem weiter unten beschriebenen *Diretenchinonacetessigester*, orangegelbe Nadelchen aus sd. Solventnaphtha, schm. bei 305° noch nicht, l. in k., konz. H₂SO₄ mit grüner Farbe, swl. in sd. Toluol, Solventnaphtha, Chlf., spurenweise l. in Bzl. und Essigester, unl. in A., Ä. und Lg. Die Lsgg. fluorescieren schön grün. 2. *α,δ,η-Triketo-α,β,ζ,η-di[methyl-(3' oder 3)-isopropyl-(4 oder 4')-diphenyl-(2,2')]-β,ζ-dioxyheptan-γ-carbonsäureäthylester (Diretenchinonacetessigester)* (?), (C₆H₅O)_x (III.), gelbe Krystalle aus Essigester + A. oder Bzl. + Lg., F. 235—237°, ll. in Bzl., Essigester und Chlf., swl. in sd. A. und Ä., unl. in Lg. u. PAe., wird durch k., konz. H₂SO₄ unter grünlichschwarzer Färbung zers.; die Lsgg. fluorescieren in reinem Zustande nicht. Zers. sich beim Kochen mit Eg. in *Diretenchinonacetessigesteranhydrid*, C₄₂H₄₀O₆ (s. o.), u. *Anhydrodiretenchinonacetessigester*, C₄₂H₄₀O₆, Krystalle, F. 210—220°, l. in Bzl. 3. Gelbe Krystälchen aus A., F. 225—227°, ll. in Bzl., Essigester und Chlf., l. in sd. A. u. Ä., swl. in sd. Methylalkohol und Lg., fast unl. in k. Lg. und PAe., l. in konz. H₂SO₄ mit grüner Farbe. Zus. C₄₆H₄₆O₉ oder C₂₆H₂₆O₅. Im ersteren Falle wäre der Körper ein *Diretenchinonacetessigesterdiacetat* und im Sinne der Gleichung:

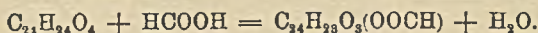


entstanden. — Wenn man die Einw. des Retenchinons auf Acetessigester in Ggw. von Essigsäureanhydrid und H₂SO₄ bei 45—50° vor sich gehen läßt, so vergrößert sich die B. des *Diretenchinonacetessigesters*, während *Diretenchinonacetessigesteranhydrid* in dem Reaktionsgemisch fehlt. In der gleichen Weise verläuft die Rk. bei Ggw. eines großen Überschusses von Acetessigester und Essigsäureanhydrid; es genügt hier 20 Min. langes Erwärmen auf dem Wasserbade und ein darauffolgendes 15-tägiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temp.

Durch Kochen mit verd. H₂SO₄ (1 + 2) geht der *Retoxylanacetessigester* in *Retoxylanessigester* = β,γ-[*Methyl-(3' oder 3)-isopropyl-(4 oder 4')-diphenyl-(2,2')-γ-keto-α-propen-α-carbonsäureäthylester*, C₂₂H₂₂O₃ (IV.), farblose Nadeln aus A., die bei 178—179° erweichen und bei 183—184° schm., ll. in Bzl. und Essigester, swl. in Ä. und A., über. — Beim Kochen mit Eg. erhält man aus dem *Retoxylanacetessigester* 2 isomere Verb. von der Zus. C₂₄H₂₂O₃. Der eine Körper, der *α-Anhydroretoxylanacetessigester*, scheidet sich aus Bzl. + A. in farblosen Krystallen

vom F. 270° ab, l. in Bzl., wl. in Eg., swl. in sd. A. u. Essigester, so gut wie unl. in Ä., Lg. und PAe. Der zweite Körper, der β -Anhydroretoxylenacetessigester, krystallisiert aus Eg. in farblosen Nadeln, die bei ganz langsamem Erhitzen zwischen 220 und 240° schm. und in Bzl., Eg., h. Essigester und A. ll., in Methylalkohol u. Ä. wl. sind. Während k., konz. H₂SO₄ auf den Körper vom F. 270° anscheinend ohne Einfluß ist, löst sie die Verb. vom F. 220—240° sogleich mit roter Farbe. In der Wärme bilden beide Verb. mit dieser S. eine bläuliche Lsg., die beim Verdünnen mit W. unter Trübung grün wird.

Wird der Retoxylenacetessigester 1 Stde. mit der 10-fachen Menge Ameisensäure, D. 1,22, gekocht, so tritt offenbar zuerst eine Umlagerung in Isoretoxylenacetessigester ein, welcher dann mit der Ameisensäure Isoretoxylenacetessigesterformiat bildet, worauf dieses unter CO₂-Abspaltung in 1-Keto-3,4-[methyl-(3' oder 3'-isopropyl-(4 oder 4')-diphenylen-(2,2'))]-2,3-dihydro-R-penten-5-carbonsäureäthylester, C₂₄H₂₄O₃ (V.), bräunlichweiße Krystalle aus A., erweichen bei 235°, schm. bei 240°, ll. in Bzl., swl. in A., Ä. und Lg., l. in k., konz. H₂SO₄ mit gelblicher, in der Wärme mit grünlichbrauner Farbe, übergeht. Als Nebenprod. erhält man eine geringe Menge des Isoretoxylenacetessigesterformiats, C₂₅H₂₄O₃, hellgelbe Krystalle aus Ä. + PAe., erweichen bei 142°, schm. bei 150° unter Zers., ll. in Bzl., h. A., Methylalkohol, Ä., swl. in Lg., fast unl. in W. und PAe. — Der Isoretoxylenacetessigester oder 3-Oxy-1-keto-3,4 [methyl-(3' oder 3)-isopropyl-(4 oder 4')-diphenylen-(2,2')]-2,3-dihydro-R-penten-5-carbonsäureäthylester, C₂₄H₂₄O₄, entsteht durch 20—30 Min. langes Erwärmen von Retoxylenacetessigester mit der 20-fachen Menge Ameisensäure, D. 1,22, auf schwach sd. Wasserbade. Schwach gelb gefärbte Krystalle aus Ä. + PAe., F. 172—174°; ist als ein Cyclopentenolonderivat aufzufassen. — Aus der Mutterlauge des Isoretoxylenacetessigesters erhält man auf Zusatz von W. das Isoretoxylenacetessigesterformiat, C₂₅H₂₄O₅ (s. o.). Die B. dieses Körpers aus Retoxylen- bzw. Isoretoxylenacetessigester läßt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:

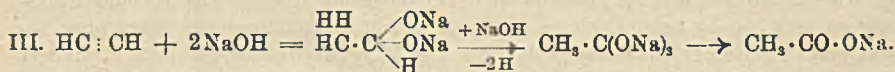
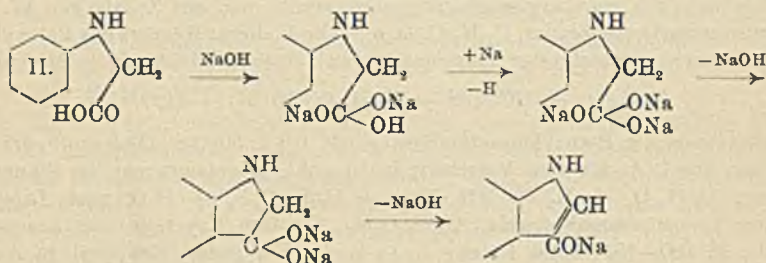
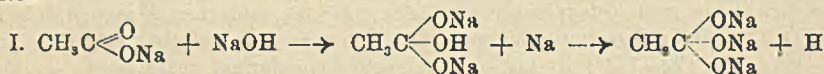


Erhitzt man 2 g Retoxylenacetessigester mit 0,8 g 50%ig. Hydrazinhydratlsg. und 25 ccm absol. A. bis zum Verschwinden des A., so gelangt man im Sinne der Gleichung: C₂₄H₂₄O₄ + H₂ + NH₂.NH₂ = C₂₄H₂₈O₃N₂ + H₂O zum Dihydroretoxylenacetessigestermonohydrazid, C₂₄H₂₈O₃N₂, farblose Krystalle aus Essigester oder Bzl., F. 180—181° unter Rötung, l. in h. A., Essigester, Bzl., swl. in Ä., so gut wie unl. in W. u. PAe., scheint sich bei längerem Kochen mit A. oder Essigester zu zers., geht beim Erhitzen mit Eg. in ein grünlichbraunes Harz über. — Läßt man 4 g Retoxylenacetessigester mit 5 g 50%ig. Hydrazinhydratlsg. u. 20 ccm absol. A. bei 60° aufeinander einwirken, so erhält man eine geringe Menge eines Körpers C₂₄H₂₈O₄N₂, farblose Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 215—216°, l. in h. A., Methylalkohol, Bzl., swl. in Ä. und Lg., so gut wie unl. in W. u. PAe., in dem offenbar ein Additionsprod., das Retoxylenacetessigesterhydrazin, vorliegt. — Durch 10 Min. langes Erhitzen von 4 g Retoxylenacetessigester mit 2 g 50%ig. Hydrazinhydratlsg. und 20 ccm Eg. auf dem Wasserbade erhält man gemäß der Gleichung: C₂₄H₂₄O₄ + NH₂.NH₂ = C₂₄H₂₄O₂N₂ + 2H₂O den 3,4-[Methyl-(3' oder 3)-isopropyl-(4 oder 4')-diphenylen-(2,2')]-6-methyl-1,2-diazin-5-carbonsäureäthylester, C₂₄H₂₄O₂N₂ (VI.), rote Kryställchen aus Bzl. und A., bräunen sich bei 190°, schm. bei 200—205° unter starker Zers., l. in Bzl. und Essigester, swl. in A. und Ä., fast unl. in Lg. u. PAe. (Arch. der Pharm. 251. 682—700. 19/2. [2/1.] München. Pharm. Inst. u. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Heinrich Feuchter, *Über Ätzalkalischmelzen*. I. Es wird eine Theorie über den *Indoxyringschluß* in der *Phenylglycinätzalkalischmelze* aufgestellt. Die B. von

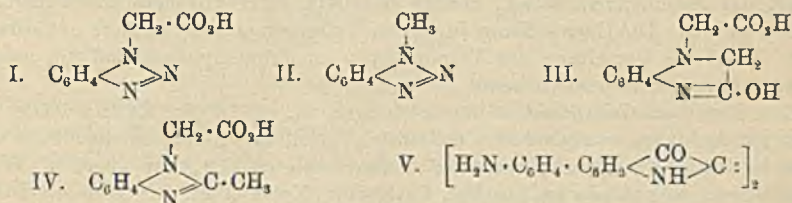
Indoxylkalium durch Schmelzen von Phenylglycinkalkali mit Ätzkali wird durch Verwendung von Natrium oder Natriumamid verbessert. Es ist anzunehmen, daß hierbei Natrium mit dem Essigsäurerest des Phenylglycinkalkaliums in Rk. tritt. Nach GEUTHER ist Natrium mit entwässertem Natriumacetat nicht in Rk. zu bringen, ohne Zerstörung des Moleküls. Bei Ggw. von geschmolzenem Alkali (Ätzkalinatron) bei 200–220° findet jedoch Rk. mit gleichmäßiger Wasserstoffentw. statt, u. zwar auf 2 Mol. Natriumacetat 1 Mol. H₂; auf 1 Mol. Natriumacetat wird 1 Mol. Natrium (= 1 Na) verbraucht; die Aufarbeitung der Schmelze ergibt quantitativ die im verwendeten Natriumacetat enthaltene Essigsäure wieder. Daraus folgt, daß das Gerippe des Essigsäuremoleküls bei der Schmelze bestehen bleibt, und daß die Rk. demnach nur an der Carbonylgruppe einsetzen kann, und zwar durch Lösen der Doppelbindung der Carbonylgruppe C:O unter B. des *Alkalisalzes der Orthoessigsäure* (vgl. I.). Dieses zerfällt mit W. in Alkali und gewöhnliches Alkaliacetat. — Allgemein läßt sich sagen, daß *Orthosalze* aus ihren Anhydrosalzen (den gewöhnlichen Salzen) durch Verschmelzen mit Na und Alkali unter H-Entw. entstehen. So bildet sich aus entwässertem Natriumsulfat bei 260° *Alkaliorthosulfat*, S(ONa)₂. — Bei der Phenylglycinkaliumschmelze in Ätzkali bei Ggw. von Na kommt es zur B. des Orthosalzes des Phenylglycinkaliums (vgl. II.). Die Rk. erinnert an die Natriumäthylatcondensation. — Bei Verwendung von Natriumamid an Stelle des Natriums dürften die Orthoderivate am Carboxylkohlenstoff die NH₂-Gruppe enthalten.



II. Über das Verhalten von Acetylen in der Ätzalkalischmelze. Die im Vorstehenden beschriebene Addition von Alkali wurde auch auf andere ungesättigte Systeme, in erster Linie auf das System $\cdot\text{C}:\text{C}\cdot$ zu übertragen gesucht. Beim Einleiten von Acetylen in geschmolzenes Kalinatron bei etwa 220° wird das Acetylen glatt absorbiert, dafür entweicht Wasserstoff. Die Rk. stellt eine neue *Synthese von Essigsäure* dar, von welcher bis zu 60% der Theorie gebildet wurden. Die Deutung der Rk. kann nach Gleichung III. unter B. von Natriumorthoacetat als Zwischenprod. erfolgen. Die Bildungstendenz des Orthoacetats ist so groß, daß sogar in vollständig mit Na entwässertem Ätzkalinatron die Rk. ebenso verläuft. — Wirkt Acetylen auf Natrium im Ätzalkalischmelzfluß, so findet eine Reduktion desselben zu Äthan statt. Während des Einleitens von Acetylen entwickelt sich keine Spur Wasserstoff, das Acetylen wird glatt absorbiert. Um 4 Tle. Natrium in der Schmelze in Lsg. zu bringen, braucht man 1 Tl. Acetylen. Die Schmelze entwickelt dem Volumen nach so viel Äthan, als Acetylen zugeleitet wurde. Von

Essigsäure, wie solche ohne Verwendung von Natrium erhalten wird, ist in der Schmelze nichts zu finden. Der Reaktionsverlauf ist noch unsicher. (Chem.-Ztg. 38. 273—74. 26/2. Chem. Fabriken vorm. WEILER-TER-MEER, Uerdingen-Niederrhein u. Harburg a/E.) BLOCH.

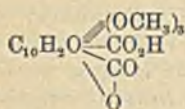
Arnold Reissert, *Versuche zur Darstellung substituierter Indigos*. Es wird versucht, von dem Benztriazol, dem Methylbenzimidazol und dem Oxydihydrochinoxalin ausgehend, Indigofarbstoffe darzustellen, in denen das typische Stickstoffatom einem ringförmigen Komplex angehört. Durch Einw. von Chloressigsäure auf die genannten Verbb. lassen sich die entsprechenden Essigsäurederivate gewinnen. Diese werden dann der Einw. geschmolzenen Natriumamids unterworfen; die Methode führt jedoch in keinem der drei Fälle zum Ziele. Während aus dem Methylbenzimidazol u. dem Oxydihydrochinoxalin keine Farbstoffe erhalten werden, liefert die Benztriazoleessigsäure den gewöhnlichen Indigo. Aus *Benzidinoessigsäure* wird der *5,5-Di-p-aminophenylindigo* (V.) erhalten, der die Faser mit einer dem Indigo ähnlichen, aber nicht so lebhaften Nuance anfärbt.



1-Benztriazyleessigsäure (I.). Man diazotiert *o*-Phenylendiaminsulfat mittels NaNO_2 bei $+5^\circ$ und gibt zu der eingengten Lsg. Na_2CO_3 und Chloressigsäure in W. Nadeln aus W., F. 187—188°. — *1-Isobenztriazyleessigsäure* (I.). Beim Erhitzen der Benztriazyleessigsäure mit konz. H_2SO_4 auf 165—170°. Nadeln aus W., F. 212—213°. Spaltet beim Erhitzen CO_2 ab. In welchem Verhältnis die Isosäure zu der Benztriazoleessigsäure steht, ist bisher nicht aufgeklärt. — *1-Methylbenztriazol* (II.). Bei der Dest. von Benztriazyleessigsäure neben einem chinolinartig riechenden Öl oder aus *N*-Methyl-*o*-phenylendiamin durch Diazotieren in HCl und Aufkochen der Lsg. oder aus Benztriazol, NaOH und Dimethylsulfat neben dem chinolinartig riechenden Öl. Blättchen oder sechsseitige Tafeln aus Bzl. $+ \text{Lg.}$, F. 64—65°; Kp. 270—271°; sll. in h. W., Eg., Bzl., A., weniger l. in Ä., wl. in Bzn., Lg. — *Pikrat*. Gelbe Krystalle, F. 149°. — Beim Eintragen der Na-Salze der beiden Benztriazyleessigsäuren in Natriumamid, das auf 180° erhitat ist, entsteht Indigo. — Weder das bei 225° schm. Essigsäurederivat des Oxydihydrochinoxalins (III.), noch das bei 263—264° schm. Essigsäurederivat des Methylbenzimidazols (IV.) geben bei der Natriumamidschmelze indigoartige Farbstoffe. — *Benzidinoessigsäure*, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Aus Benzidin und Chloressigsäure in W. auf dem Wasserbade neben Benzidinodiessigsäure. Krystallpulver, F. 219 bis 220° (Zers.); wl. in sd. W.; ll. in verd. HCl. Die salzsaure Lsg. gibt mit konz. HCl ein krystallinisches, salzsaures Salz und mit FeCl_3 eine violette Fällung. — *as-Benzidinodiessigsäure*, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$. Beim Kochen von Benzidin mit Soda, chloressigsäurem Na u. W. neben geringen Mengen Benzidinoessigsäure. Krystallpulver, F. 210° (Zers.), kaum l. in W., l. in verd. HCl. Färbt sich beim Trocknen bläulich. Die salzsaure Lsg. gibt mit FeCl_3 einen blauen Nd. Gibt beim Verschmelzen mit Natriumamid keinen Farbstoff und hat demnach die obige asymm. Konstitution. — *Benzidinotetraessigsäure*, $(\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{H}_2\text{C})_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$. Analog der Benzidinodiessigsäure bei Verwendung der

doppelten Menge Chloressigsäure. Fast farblose, spießige Krystalle aus Soda durch HCl, F. 221° (Zers.). Gibt beim Verschmelzen mit Natriumamid keinen Farbstoff. Bei der Dest. im Vakuum entsteht Tetramethylbenzidin. — 5,5'-Di-p-aminophenyl-indigo (V.). Aus dem Na-Salz der Benzidinoessigsäure und Natriumamid bei 190°. Krystalle aus Nitrobenzol; unterscheidet sich im Aussehen nur wenig von dem gewöhnlichen Indigo; seine Löslichkeit ist im allgemeinen geringer als bei diesem. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 672—81. 7/3. [13/2.]) SCHMIDT.

J. Herzig und R. Wachsler, *Über Galloflavin*. (Vgl. HERZIG, ERDÖS, RUZICKA, Monatshefte f. Chemie 31. 799; C. 1910. II. 1224.) Das aus Tetramethylgalloflavin

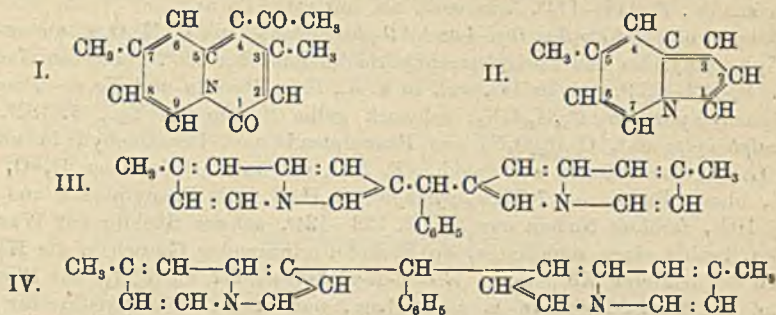


unter Verseifung einer Methoxylgruppe entstehende Trimethyloisogalloflavin enthält außer einer freien Carboxylgruppe eine Lactonbindung (s. nebenst. Formel) u. liefert bei der Aufspaltung mit KOH und CH₃J oder Dimethylsulfat den Ätherester C₁₀H₂O(OCH₃)₄(CO₂CH₃)₂, der sich leicht zu der Äthersäure C₁₀H₂O(OCH₃)₄(CO₂H)₂ verseifen läßt. Die Stammsubstanz dieser Körper, das Isogalloflavin selbst, konnte in relativ guter Ausbeute aus Galloflavin erhalten werden. Die Umwandlung in seinen Tetramethyläther verläuft quantitativ, ebenso liefert die Verseifung des Tetramethyl- zu Trimethyloisogalloflavin nahezu die theoretisch geforderte Ausbeute.

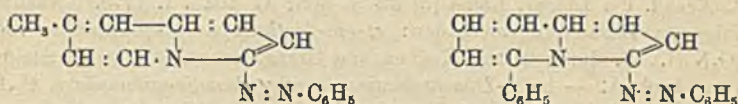
Eine Lsg. von Galloflavin in überschüssiger, k., ca. 10%ig. KOH scheidet bei sofortigem Ansäuern unverändertes Galloflavin, nach ca. 3/4-stgd. Stehen beim Ansäuern in der Kälte Isogalloflavin aus; Ausbeute bis ca. 80% der Theorie. Weiß, krystallinisch, so gut wie unl. in Eg., Essigester, Xylol u. sd. A.; gibt mit Diazomethan Tetramethyloisogalloflavin, weiße Nadeln (aus A.), F. 232—233°. — Mit sd. Essigsäureanhydrid und Natriumacetat liefert Isogalloflavin im Triacetylisogalloflavin, C₁₂H₂O₄(OCOCH₃)₃; weiß, schm. bei 220—223° unter Schäumen und spaltet dabei Essigsäure, aber keine CO₂ ab. — Triacetylmethyloisogalloflavin, C₁₂H₂O₄(OCH₃)(OCOCH₃)₃, aus der Acetylverb. mit Diazomethan; weiße Nadeln (aus Eg.), F. 216—219°. — Zur Überführung in Trimethyloisogalloflavin rührt man (nach TRENKLE) Tetramethyloisogalloflavin mit CH₃OH an, erwärmt schwach mit wss. KOH, gießt nach rascher Kühlung in überschüssige, k., konz. HCl und erwärmt unter allmählicher Verdünnung; Ausbeute 85—94% der Theorie. Der Weg: Galloflavin → Isogalloflavin → Tetramethyloisogalloflavin → Trimethyloisogalloflavin ist dem alten: Galloflavin → Tetramethylgalloflavin → Trimethyloisogalloflavin vorzuziehen. — Galloflavin ist auch durch CO₂ aus der alk. Lsg. fällbar, Isogalloflavin nicht. — Durch rasches Methylieren mit Dimethylsulfat unmittelbar nach der Auflösung von Galloflavin in k. Alkali entstehen zwar wahrscheinlich Derivate der nicht umgewandelten Verb., lassen sich aber nicht krystallisierbar gewinnen. (Monatshefte f. Chemie 35. 77—84. 16/1. 1914. [30/10.* 1913.] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

M. Scholtz, *Überführung von Verbindungen der Pyridinreihe in Pyridin-Pyrrolverbindungen*. (Vgl. M. SCHOLTZ und W. FRAUDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1069; C. 1913. I. 1693.) Bei der Unters. anderer Pyridinderivate auf ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid wurden nur beim α,γ-Lutidin (α,γ-Dimethylpyridin) und beim α-Methyl-α'-phenylpyridin positive Resultate erzielt. Für das aus dem α,γ-Lutidin entstehende Methylpicolid (I.) und das aus diesem durch Kochen mit HCl erhaltliche Methylpyrindol (II.) ergeben sich die folgenden Konstitutionsformeln. Das Methylpicolid ist als 1-Keto-3,7-dimethyl-4-acetylchinolin u. das aus diesem entstandene Methylpyrindol als 5-Methylpyrindol zu bezeichnen. Das α-Methyl-α'-phenylpyridin führt zum Phenylpicolid, dem 1-Keto-3-methyl-4-

acetyl-9-phenylchinolizin und dieses zum 7-Phenylpyrindol. Wie das Picolid kondensieren sich auch das Methyl- und Phenylpicolid mit 2 Mol. Aldehyd, wobei nicht nur die Acetylgruppe, sondern auch die in 3-Stellung befindliche Methylgruppe in Rk. tritt. Das Gleiche gilt auch für das Methyl- und Phenylpyrindol, welche sich wie das Pyrindol selbst ebenfalls mit Aldehyden vereinigen. Diesen Kondensationsprodd. kommt eine der beiden Formeln III. oder IV. zu. Bei der



Einw. von Jodmethyl auf das Methylpyrindol entsteht das Jodmethylat eines Trimethylpyrindols; von diesen 3 Methylgruppen befinden sich die beiden neu eingetretenen im Pyrrolring, die dritte, aus dem Lutidin stammende im Pyridinring des Pyrindols. Beim Kochen des Methylpyrindols mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylmethylpyrindol, bei welchem die Stellung der Acetylgruppe im Pyrrolring noch unbekannt ist. Methyl- u. Phenylpyrindol reagieren ferner mit Benzoldiazoniumchlorid unter B. von Methyl-, bezw. Phenylpyrindolazobenzol, denen die Konstitutionsformeln:



zukommen dürften.

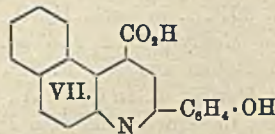
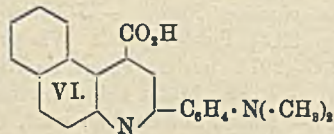
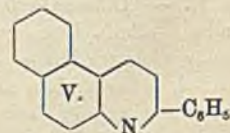
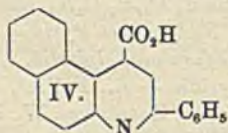
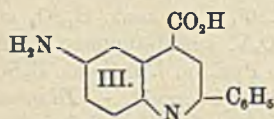
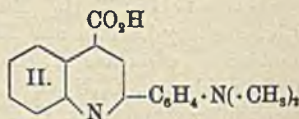
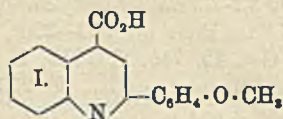
Experimenteller Teil. *Methylpicolid* (1-Keto-3,7-dimethyl-4-acetylchinolizin), $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, aus α,γ -Lutidin und Essigsäureanhydrid im Rohr bei 200–220°, farblose, rhombische Tafeln aus W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 746; C. 1912. I. 1572). — *Methylpicolidoxim*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, nahezu farblose Nadeln aus A., F. 256°. — *Methylpicolidphenylhydrazon*, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{ON}_3$, gelbe Nadeln aus h. Eg., F. 166°, kaum l. in A. — *Dibenzalmethylpicolid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$, aus Methylpicolid und Benzaldehyd in alkal., alkoh. Lsg., gelbe Nadeln aus Pyridin, F. 216°, l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv violetter Farbe. — *Difuralmethylpicolid*, $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$, aus Methylpicolid und Furfurol, gelbe Nadeln aus Pyridin + A., F. 218°, zll. in Pyridin, l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv grüner Farbe, die auf Zusatz von W. in Blutrot übergeht. — *Dianisalmethylpicolid*, $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$, aus Methylpicolid und Anisaldehyd, gelbe Nadeln aus Pyridin, F. 204°, l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelgrüner Farbe. — *5-Methylpyrindol*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$, aus Methylpicolid und sd. 25%ig. HCl, farblose, mit Wasserdämpfen flüchtige Blättchen aus A., F. 81°, Kp. 206–207°, besitzt einen an Naphthalin erinnernden Geruch, ll. in Chlf., Ä., Bzl., w. verd. SS., bildet keine kristallisierten Salze, gleicht in seinen Rkk. dem Pyrindol. — *Benzal-di-methylpyrindol*, $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3$, aus Methylpyrindol und Benzaldehyd in alkoh. Lsg., weißes Krystallpulver aus Pyridin + A., F. 221–222°, geht beim Schmelzen in eine blaue Fl. über. — *Fural-di-methylpyrindol*, $\text{C}_{33}\text{H}_{20}\text{ON}_3$, aus Methylpyrindol u. Furfurol, F. 160–161°. — Jodmethylat des *Trimethylpyrindols*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NJ}$, aus Methylpyrindol und CH_3J in

methylalkoh. Lsg. bei 120°, farblose Blättchen aus A. + Ä., F. 168°, ll. in W. u. A., ist eine quartäre Ammoniumverb. — Acetylmethylpyrindol, $C_{11}H_{11}ON$, aus Methylpyrindol, Essigsäureanhydrid und Na-Acetat, gelbes, dickliches, an der Luft allmählich dunkler werdendes Öl, Kp.₂₀ 196—197°. — Acetylmethylpyrindolphenylhydrazon, $C_{17}H_{17}N_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 158°, swl. in A. — *Methylpyrindolazobenzol*, $C_{16}H_{16}N_2$, aus Methylpyrindol, gel. in A., und Benzoldiazochloridlsg., rote Nadeln aus A., F. 113—114°, l. in verd. SS. mit roter Farbe.

Phenylpicolid (*1-Keto-3-methyl-4-acetyl-9-phenylchinolizin*), $C_{18}H_{15}O_2N$, aus α -Methyl- α' -phenylpyridin und Essigsäureanhydrid im Rohr bei 220°, graugelbe Nadeln aus A., F. 232—233°, unl. in W., swl. in k. A., ll. in Pyridin und Eg. — *Phenylpicolidphenylhydrazon*, $C_{24}H_{21}ON_3$, schwach gelbe Nadeln aus Eg., F. 182°. — *Dibenzalphenylpicolid*, $C_{22}H_{23}O_2N$, aus Phenylpicolid und Benzaldehyd in alkal., alkoh. Lsg., gelbe Prismen aus Pyridin, F. 243°, unl. in A., l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv blauer Farbe. — *7-Phenylpyrindol*, $C_{14}H_{11}N$, aus Phenylpicolid und sd., 25%ig. HCl, farblose Nadeln aus A., F. 123—124°, schwer flüchtig mit Wasserdämpfen, besitzt einen schwachen, an Pyrindol erinnernden Geruch u. die Eigenschaften des letzteren Körpers. — *Benzal-di-phenylpyrindol*, $C_{26}H_{26}N_2$, aus Phenylpyrindol und Benzaldehyd in k. alkoh. Lsg., nahezu weißes Krystallpulver aus Pyridin, F. 230—232°, färbt sich beim Schmelzen dunkelblau. — *Phenylpyrindolazobenzol*, $C_{20}H_{15}N_2$, erhalten wie das Methylpyrindolazobenzol, braune Nadelchen aus verd. A., zers. sich oberhalb 110° ohne scharfen F., l. in konz. SS. mit braunroter Farbe. (Arch. der Pharm. 251. 666—81. 19/2. Greifswald. Pharm. Abt. d. chem. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

B. Ciusa und B. Luzzatto, *Über den Einfluß einiger Derivate des Chinolins und des Naphthochinolins auf die Ausscheidung der Harnsäure*. Kurzes Ref. nach Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 305; C. 1913. I. 1778.) Nachzutragen sind folgende Darstellungsmethoden: α -(*p*)-*Methoxyphenyl- γ -chinolincarbonsäure*, $C_{17}H_{18}O_3N$ (I.), B. durch 3-stdg. Kochen von Brenztraubensäure mit Anisaldehyd u. Anilin in absol. A. — α -(*p*)-*Dimethylaminophenyl- γ -chinolincarbonsäure*, $C_{18}H_{16}O_3N_2$ (II.), wie die vorhergehende aus Brenztraubensäure, *p*-Dimethylaminobenzaldehyd und Anilin in absol. A. Wl. in der Kälte in den gewöhnlichen Lösungsmitteln,



unl. in W., zl. auch in der Kälte in Eg. und verd. Essigsäure, etwas l. in w. A. — *6-Amino- α -phenyl- γ -chinolincarbonsäure*, $C_{16}H_{14}O_3N_2$ (III.), aus Benzaldehyd, Brenztraubensäure und *p*-Phenylendiamin. — α -*Phenyl- β -naphthochinolin- γ -carbon-*

säure, Diapurin (IV.), durch Kochen von Brenztraubensäure mit Benzaldehyd und β -Naphthylamin in absol. A. Gleichzeitig entsteht ein *Dihydroderivat*, $C_{10}H_{15}O_2N$, l. in w. A., in Xylol und Aceton, sowie in w. Essigsäure, unl. in Ä. u. Lg. Setzt man zu der Lsg. in NH_3 überschüssiges NH_3 hinzu, so fällt das NH_4 -Salz, farblose Krystalle; die anderen Salze krystallisieren nicht. — β -Naphtho- α -phenylchinolin (V.), beim Eingeben der Base tritt im Urin eine rötliche Substanz auf, welche ein Pikrat, Krystalle aus W., F. 278°, liefert. — α -(p)-Dimethylaminophenyl- β -naphthocinchoninsäure (VI.), wie das Diapurin unter Anwendung von p-Dimethylaminobenzaldehyd statt Benzaldehyd. Daneben entsteht ein viel leichter l. *Dihydroderivat*, eine gelbe Substanz vom F. 275°. — α -(o)-Oxyphenyl- β -naphthocinchoninsäure (VII.), wie die vorhergehende unter Anwendung von Salicylaldehyd. (Gazz. chim. ital. 44. I. 64—75. 18/1. Bologna. Chem. Inst. d. Univ. Camerino. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

CZENSNY.

Physiologische Chemie.

Fr. Hühn, *Die Chemie der pflanzlichen Zellmembran. Eine historisch-kritische Betrachtung.* Zusammenfassende kritische Betrachtung der Entw. der Erkenntnisse auf diesem Gebiete sowie der Verff. zur Trennung der einzelnen Bestandteile der Zellmembran voneinander (vgl. KÖNIG, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 273; C. 1913. II. 1700). (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 27. KÖNIG-Festschrift. 21—33. 15/1. Osnabrück.)

RÜHLE.

J. M. Nelson und Sidney Born, *Eine Studie über die Konstitution der Invertase.* (Teil I.) Vf. haben reine *Hefeinvertase* einer eingehenden Unters. unterzogen; die Reindarstellung erfolgt auf die von EULER (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 335; C. 1911. II. 1259) angegebene Weise. Aus 200 Pfund Hefe sind ca. 200 g Invertase erhalten, in Form eines weißen Pulvers, welches in W. mit geringer Opalescenz l. ist. Es gibt die Biuret-, die MILLONsche- und die Xanthoproteinrk. Die Aktivität beträgt $\pm 0^\circ = 37$ Min. bei 37°. Die wss. Lsg. gibt mit Phosphorwolframsäure, Hg- und Pb-Acetat keine Ndd. u. kann mit $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$ oder $ZnSO_4$ nicht ausgesalzen werden. In der Wärme tritt keine Koagulation ein. Der N-Gehalt beträgt im Durchschnitt 1,3%, der Aschengehalt 0,9% und der P-Gehalt 0,3%. *Hefegummi* enthält 0,32% Phosphor, wahrscheinlich chemisch gebunden.

Bei der Einw. von Acetylbromid auf Invertase (auf dem Wasserbade) resultiert eine esterartige Verb., unl. in Ä., l. in h. A., Essigester und Aceton. Aus h. A. weiße, mikroskopische Krystalle oder eine amorphe Masse vom F. 198° (unter Zers.). Die Substanz beginnt bei 178° zu erweichen. FEHLINGSche Lsg. wird nicht reduziert. Der Phosphorgehalt der Verb. beträgt 0,30%. Der Estergehalt beträgt 44,44%. — Läßt man Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 bei Wasserbadtemp. auf Invertase einwirken, so resultiert eine gelbgefärbte flockige Masse mit Gasolin + Ä., von Harzen gereinigt, und aus h. A. umkrystallisiert, schneeweiße amorphe M. Die Verb. ist hygroskopisch l. in Aceton, Essigester, h. A. und Chlf., wl. in k. A., unl. in Lg., Gasolin u. Ä. F. 184—198° (unter Zers.). Der Phosphorgehalt beträgt 0,265%, N ist nicht vorhanden. Der Estergehalt ist 42,5%. Bei der Hydrolyse von *Acetylinvertase* erhält man 28,7% Mannose; Glucose ist wahrscheinlich ebenfalls vorhanden. — Ptyalin- und Pankreatinamylase, sowie Ricinussamenlipase wirken nicht zerstörend auf Invertase. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 393 bis 403. Febr. 1914. [4/12. 1913.] New York City. Columbia Univ. Chem. Lab. und HARBIMAN Research Lab.)

STEINHORST.

Ray E. Neidig, *Die Wirkung von Säuren und Alkalien auf die Katalase der Takadiastase*. Die aufhebende Wrkg. von SS. und Alkalien auf die Katalase der Takadiastase folgt dem Grad ihrer Ionisationskonstanten. Nach 15 Min. langer Einw. von S. oder Alkali kann die Aktivität des Enzyms durch Neutralisation nicht wieder hergestellt werden. Innerhalb der Grenzen der angestellten Verss. ist die Wrkg. von SS. nicht abhängig von der Dauer der Einw. Die Wrkg. von Alkalien ist proportional der Einwirkungsdauer. In bezug auf die Einzelheiten muß auf die zahlreichen Tabellen des Originals verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 417—29. Febr. 1914. [22/12. 1913.] Iowa. Agricult. Ex-Stat. Chem. Sect.)

STEINHORST.

Oskar Keller, *Untersuchungen über die Alkaloide der Brechwurzel, Uragoga Ipecacuanha*. II. Mitteilung. (Forts. von Arch. der Pharm. 249. 512; C. 1911. II. 1737.) Das in k. A. swl. Trimethylemetindijodid, $C_{33}H_{52}O_4N_2J_2$, läßt sich durch Auflösen in h. absol. A. leicht reinigen; sintert bei 205°, schm. bei 235°. Die korrespondierende, zweifach quaternäre Base bildet eine spröde, kolophoniumartige M. — Das aus reinem, amorphem Emetin und CH_3J erhaltliche Methylemetin ließ sich, ebenso wie das Jodid und Chlorid, nicht in krystallinischer Form erhalten. Die Base löste sich in molybdänhaltiger H_2SO_4 mit grünlichgelber Farbe, die beim Erhitzen in Rotbraun überging. Mit HNO_3 bildete die Base keine Nitroverb., mit Benzoylchlorid ein amorphes Benzoylderivat, in dem anscheinend ein Methylbenzoylmetin vorliegt. — Das obige Dijodid lieferte bei der trockenen Dest. Trimethylamin, Tetramethylammoniumjodid, NH_3 und teerartig riechende Stoffe, die zum Teil Phenolcharakter besaßen, und unter denen sich höchst wahrscheinlich Guajacol befand. Letzteres konnte bei der Zinkstaubdest. des Emetins und der freien Ammoniumbase mit Sicherheit nachgewiesen werden; daneben entstanden NH_3 , Trimethylamin und eine kohlenstoffreichere Verb., in der wahrscheinlich ein Piperidinderivat vorliegt. Au-Salz des letzteren, gelbe Nadeln, F. 244—245° unter Zers. (Arch. der Pharm. 251. 701—13. 19/2. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBERN.

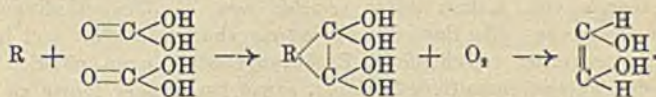
F. Plate, *Untersuchungen über die Einwirkung bestimmter Nitrate auf die Keimungsperiode von Avena sativa*. III. Mitteilung. (II. Mitteilung vgl. S. 995). Ausdehnung seiner früheren Verss. auf die Nitrate von Al, Sn, Ce, Th und Pb. Es ergab sich, daß $Al(NO_3)_3$ von allen untersuchten Verb. in normalen Grenzen die beste Wrkg. auf die Entw. von Haferkeimpflanzen ausübt. Ce u. Th wirkten in allen Konzentrationen tödlich. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 161 bis 164. 1/2. Rom. Botan. Inst.)

GRIMME.

Heinrich Fincke, *Der Aufbau der Kohlenhydrate in den Pflanzen*. Die Ergebnisse dieser Abhandlung werden folgendermaßen zusammengefaßt: Unsere tatsächlichen Kenntnisse über den chemischen Verlauf der Kohlen säureassimilation — welche kritisch besprochen werden — beschränken sich auf das Ausgangs- und Endprod.; die Zwischenprodd. kennen wir nicht. — Kohlenhydratabbau durch Atmung und Gärung und Kohlenhydrataufbau können als ähnliche, in verschiedener Richtung verlaufende Vorgänge betrachtet werden. Es ist zweckmäßig, zu versuchen, die Ergebnisse der Unters. der einzelnen Gebiete aufeinander anzuwenden. — Die bisherigen Erklärungen des Assimilationsvorganges sind unbefriedigend; sie haben sich der experimentellen Prüfung gegenüber unzugänglich gezeigt, so daß sie weder bewiesen, noch widerlegt sind. — Die Synthese bei der Assimilation kann so erklärt werden, daß mit der Reduktion der Kohlen säure die B. einer Zweikohlenstoffatomkette gleichzeitig erfolgt, daß so als Hauptzwischenprodukt Glykolaldehyd, $HO \cdot CH_2 \cdot CHO$, entsteht u. hieraus (oder aus seinem Isomeren,

HO·CH : CH·OH) durch Kondensation Zucker u. andere Pflanzenfarbstoffe gebildet werden. — Die Annahme, daß Glykolaldehyd das wesentlichste Zwischenprod. des Zuckeraufbaues ist, steht mit den bekanntesten Tatsachen besser im Einklang, als die Formaldehydhypothese. Es gilt dies für den Zuckeraufbau sowohl aus Kohlensäure, wie aus Pflanzensäuren. — Die Glykolaldehydannahme bedarf noch des Beweises.

Was die Ameisensäure als Zwischenprod. der Kohlensäureassimilation anbelangt, so konnte der Vf. feststellen, daß in grünen Blättern verschiedener Pflanzen Ameisensäure nicht vorhanden ist, daß vielmehr den Pflanzen einverleibte Ameisensäure in grünen und nichtgrünen Pflanzen im Licht und im Dunkeln ziemlich schnell verschwindet. Hieraus geht auch hervor, daß bei der Kohlenhydratoxydation etwa entstehende Ameisensäure sofort zerstört würde. — Würde die Ameisensäure Zwischenprod. der Assimilation sein, so müßte die Pflanze im Licht aus Ameisensäure Sauerstoff frei machen; es ist bei mehreren Vers. nicht gelungen, dies zu beobachten. Unter bestimmten Bedingungen hindern vielmehr ameisen-saure Salze selbst in sehr verd. Lsgg. die Kohlensäureassimilation. Das Verhalten der Ameisensäure spricht also nicht dafür, daß sie Assimilationszwischenprod. ist. — Die Formaldehydhypothese ist keineswegs so wahrscheinlich, wie im allgemeinen angenommen wird. Der vom Vf. an die Stelle des Formaldehyds gesetzte Glykolaldehyd ist bereits ein Zucker, leichter zu Hexosen kondensierbar, als Formaldehyd, zeigt nicht die übergroße Reaktionsfähigkeit des letzteren u. wirkt, wenn überhaupt schädigend auf Pflanzen, sicher nicht in gleichem Maße giftig wie Formaldehyd. Die B. von Glykolaldehyd bei der Assimilation könnte durch Reduktion von Oxal-säure erklärt werden; wahrscheinlicher aber ist, daß durch Zusammenwirken mit einem größeren Molekül zwei CO₂-Moleküle gleichzeitig verknüpft und so weit reduziert werden, daß, entsprechend der Hexosenzusammensetzung, auf 1 C-Atom 2 H-Atome und 1 O-Atom kommen, etwa nach:



Der so entstehende isomere Glykolaldehyd ist zweifellos unbeständig und wird sich im Augenblicke des Freiwerdens entweder sogleich zur Hexose kondensieren, oder er lagert sich zum Glykolaldehyd um, welcher seinerseits Kondensationen unterliegen kann. (Ztschr. f. Unters. Nabrgs.- u. Genußmittel 27. KÖNIG-Festschrift 8—21. 15/1. Cöln.)

Henri Bierry und Lucie Fandard, *Proteinzucker und virtueller Zucker*. (Vgl. S. 899.) Es wird von den Vff. darauf hingewiesen, daß der von LÉPINE und seinen Schülern beschriebene virtuelle Zucker des Blutes, dessen Existenz noch nicht als zweifellos erwiesen gelten könne, nicht mit dem Proteinzucker verwechselt werden dürfe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 516—18. [16/2.*]) DÜSTERBEHN.

Jean Gautrelet u. Henri Neuville, *Über das Blut des Mammuts*. Während indifferente Lösungsmittel die untersuchten Blutreste kaum veränderten, löste es sich mehr oder weniger vollständig unter der Einw. von Alkalien und SS., speziell H₂SO₄. In der schwefelsauren Lsg. konnte Hämatoporphyrin spektroskopisch nachgewiesen werden. Der Nachweis von Hämatoporphyrin gelang spektroskopisch nach Zusatz von 1% ig. KOH, Erwärmen mit einigen Tropfen NH₃ und Zugabe von etwas Natriumhydro-sulfid. Die Guajac-Rk. und die Rk. von ADAMKIEWICZ waren positiv, der Häminnachweis negativ. Nach den ausgeführten

Rkk. ist die untersuchte Probe als ein auf Eiweißkoagulum fixiertes *Hämatin* anzusprechen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 593—95. [23/2*].) GUGGENHEIM.

Charles Richet, *Ein neuer Anaphylaxictypus. Die indirekte Anaphylaxie: Leukocytose und Chloroform.* Behandelt man Hunde nacheinander in einem Intervalle von wenigstens 19 Tagen mit Chlf., so erfolgt nach der 2. Chloroformierung regelmäßig eine ausgesprochene Leukocytose. Vf. faßt diese *Leukocytose* als anaphylaktischen Vorgang auf, indem er annimmt, daß infolge der 1. Chloroformierung ein Abbau des Leber- u. Niereneiweißes stattfindet, das wie eine sensibilisierende Antigeninjektion wirkt. Die 2. Chloroformierung mobilisiert abermals Eiweiß, welches dann den als Leukocytose ausgeprägten anaphylaktischen Shock auslöst. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 304—8 [3/2*].) GUGGENHEIM.

André Mayer u. Georges Schaeffer, *Gehalt der Gewebe an Lipoiden. Verhalten bei der thermischen Regulierung.* Lipoidbest. in den verschiedenen Geweben und im Blut homöothermer Tiere (Hunde, Kaninchen) nach Erwärmungs- und Abkühlungsverss. führten zu folgenden Resultaten. Erniedrigt man die Temp. eines homöothermen Tieres unter 30° u. tötet es einige Zeit nach der Abkühlung, ohne es vorher wieder zu erwärmen, so zeigt sich der *Lipoidgehalt der Gewebe* unverändert, bezw. schwach vermindert. Tötet man es erst, nachdem es nahezu die normale Temp. wieder erreicht hat, so erfolgt vorzugsweise eine reichliche Lipoidvermehrung in der Leber. Die Muskeln zeigen keine Variation. Überhitzte Tiere zeigen das umgekehrte Verhalten, Lipoidreichtum der Lunge, Lipoidverarmung der Leber. Diese Veränderungen der Lipoiden in den Organen sind von Variationen der Blutlipoiden begleitet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 365—69. [2/2*].) GUGGENHEIM.

John Addyman Gardner und Percy Edward Lander, *Über den Cholesteringehalt der Gewebe von Katzen unter verschiedenen Ernährungsbedingungen und während des Hungerns.* Die Best. des Cholesteringehaltes im Blut und in den Geweben von Katzen unter verschiedenen Ernährungsbedingungen, nämlich bei cholesterinfreier und cholesterinhaltiger Nahrung, sowie bei Hunger führte zu ähnlichen Resultaten, wie sie ELLIS und GARDNER (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 84. 461; C. 1912. I. 1041) an Kaninchen gefunden hatten. Die Resultate stehen in Übereinstimmung mit der Hypothese, daß das Cholesterin ein konstanter Bestandteil der Zellen sei, und daß, wenn während des Lebensprozesses diese Zellen abgebaut werden, das Cholesterin nicht als Stoffwechselprod. ausgeschieden wird, sondern bei der Zellneubildung mit verwertet wird. Die Leber hat die Funktion die toten Zellen, z. B. Blutkörperchen abzubauen und ihren Cholesteringehalt in die Galle abzuführen. Im Darmkanal wird das Cholestein wieder resorbiert, wahrscheinlich in Form von Estern, und mit dem Blut den Zellen zur Neubildung zugeführt. Den Abbau von Cholesterin findet nur bei dem mit der Nahrung eingeführten statt. (Biochem. Journ. 7. 576—87. Dezember. [11/10.] 1913. Univ. of London. South Kensington.) FRANCK.

Hendrik Pieter Barendrecht, *Enzymwirkung, Tatsachen und Theorie.* An einer Reihe von Beispielen aus eigenen früheren Arbeiten (Ztschr. f. physik. Ch. 49. 456; 54. 367; C. 1904. II. 1096; 1906. I. 823. 1091), sowie aus den Arbeiten von ARMSTRONG, CROFT HILL, SÖRENSEN, TANRET, TER MEULEN werden die zur Zeit festgestellten Tatsachen und die sich daran anschließenden Theorien über enzymatische Prozesse besprochen. Als allgemeine Charakteristika der Enzymwrkg. lassen sich folgende Gesetze aufstellen: 1. Gleiche Mengen von Enzym rufen in verschiedenen, aber hinreichend stark konz. Lösungen von Substraten am Anfang in

gleichen Zeiten gleiche Wrkgg. hervor. 2. Die Katalyse durch Enzyme ist spezifischer Natur. (Biochem. Journ. 7. 549—61. Dezember. [30/8.] 1913. Lab. of the Netherland Yeast and Sprit-Manufactory, Delft.)
FRANCK.

E. Gley und Alf. Quinquaud, Beitrag zur Untersuchung der humoralen Wechselwirkungen. I. Einwirkungen des Schilddrüsenextraktes und der Organextrakte im allgemeinen auf die Nebennierensekretion. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 2013; C. 1913. II. 888.) Nach der von EPPINGER, FALTA und RÜDINGER aufgestellten Theorie über die Wechselbeziehungen der Drüsen mit innerer Secretion (Ztschr. f. klin. Med. 66. 1 u. 67. 330) müßte das Nebennierenblut nach Injektion von Schilddrüsenextrakt eine spezifische Steigerung seines Adrenalinhaltendes erfahren. Die Vff. fanden nun, wie sie durch Blutdruckkurven im Original belegen, daß allgemein die Extrakte von Pankreas, Leber, Thyreoidae, Testikeln, Nieren und wahrscheinlich auch noch von anderen Organen die Menge des Adrenalins vermehren, das in das Blut der Nebennierenvenen übergeht. Der Schilddrüsenextrakt zeigt gegenüber den anderen Extrakten keine erhöhte Wirksamkeit, dagegen ist der Leberextrakt wirksamer. Diese Versuchsergebnisse sprechen also gegen spezifische Wechselbeziehungen zwischen den Sekretionsprodd. der Nebennieren und der Schilddrüse. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1913. 888—910. College de France.)
FRANCK.

E. Gley, Beitrag zur Untersuchung der humoralen Wechselwirkungen. II. Physiologische Bedeutung der Nebennieren thyreoidektomierter Tiere. (Vgl. vorst. Ref.) Ein zweiter Weg, die Bedeutung der Schilddrüse für die Nebennierensekretion zu untersuchen, bestand darin, die nach der Theorie zu erwartende abgeschwächte Nebennierensekretion bei thyroparathyreoidektomierten Tieren (Hunden u. Kaninchen) festzustellen. Es wurde nun gefunden, daß der Nebennierenextrakt solcher Tiere, die nach 2—35 Tagen nach der Exstirpation gestorben waren, ebenso wirksam war wie der normale Extrakt, gemessen an der Herz- und Gefäßwrkg. des in ihm enthaltenen Adrenalins. Der Nebennierenextrakt myxoedematöser Kaninchen (infolge der Operation) zeigte entweder eine normale oder eine wenig abgeschwächte Wrkg., doch befanden sich die Tiere dann im allgemeinen Schwächezustand auf Grund des Myxoedems, ohne daß man darin eine spezifische Wrkg. der Thyroparathyreoidektomie sehen könnte. Bei der Sektion waren die Nebennieren der Kaninchen hypertrophisch und verfettet. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1913. 911—31. College de France.)
FRANCK.

R. Boehm, Über das Verhalten des isolierten Froschherzens bei reiner Salzdiät. Experimentelle Beiträge zur Theorie der Ringerschen Flüssigkeit. Es werden am isolierten Froschherzen die Störungen untersucht, die aus dem Mangel eines oder mehrerer Bestandteile der RINGERSchen Fl. entspringen, und die Vorgänge, durch welche das Herz aus sich selbst diese Störungen wieder ausgleicht. Die Unterss. beschränken sich in dieser Hinsicht auf die Ionen OH' , K' und Ca'' . Bei Verss. mit wechselndem NaHCO_3 -Gehalt der RINGERSchen Lsg. ergab sich, daß der Ventrikel bei dauerndem Mangel an OH' (d. h. Durchströmung mit bicarbonatfreier Lsg.) in seinem Inhalt seine Tätigkeit schließlich einstellt, daß er aber imstande ist, den schwachsauren Inhalt, der ihm bei Sistierung der Durchströmung gelassen wird in relativ kurzer Zeit in einen schwach alkalischen zu verwandeln. Ferner zeigte sich, daß die OH' -Konzentration einer 0,1%igen NaHCO_3 -Lsg. im arbeitenden Herzen relativ rasch auf ca. $\frac{1}{2}$ verringert wird und dann nahezu konstant bleibt. Diese Tatsachen, sowie andere im Original beschriebene Befunde, erklären sich

durch die Annahme, daß das arbeitende Herz dauernd OH-Ionen abgibt, welche die, durch die fortdauernde CO₂-Produktion entstehende Säure neutralisieren.

Durch stufenweise Steigerung der Gehalte an CaCl₂ und KCl wurde eine nähere Charakteristik der Ca- und der K-Wirkung erstrebt. Beträgt der Quotient der Konzentrationen $\frac{\text{CaCl}_2}{\text{KCl}}$, bzw. $\frac{\text{KCl}}{\text{CaCl}_2}$ 3,2—4,5, so herrschen die Ca⁺⁺, bzw.

K⁺-Wrkgg. vor. Die Herzwrkg. von Ca⁺⁺ läßt sich nach ENGELMANNscher Terminologie zusammenfassen als positiv inotrop, negativ chronotrop u. positiv bathmotrop. Das Ineinandergreifen dieser 3 Wrkgg. verleiht der, von einem der Ca⁺⁺-Wrkg. unterworfenen Herzen verzeichneten Kurve ein charakteristisches Gepräge. Beim Studium der K-Wrkkg. nach demselben Verfahren ließ sich die negativ inotrope, negativ bathmotrope und negativ chronotrope Wrkg. des K-Ions feststellen. Bei CaCl₂-freier Durchspülung zeigte sich jedoch, daß dem K⁺ auch positive Wrkgg. zukommen, die bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ca⁺⁺ in erheblicher Menge, nicht zur Beobachtung gelangen.

In NaCl-Durchspülungsversuchen konnte gezeigt werden, daß das Herz kontinuierlich Ca- u. wahrscheinlich auch K-Verbb. in dem Herzhalt austreten läßt. Da verschiedene Überlegungen es wahrscheinlich machen, daß der Austausch der Elektrolyte nur an der Oberfläche der betroffenen lebenden Gewebelemente erfolgt, so wird man zu der Annahme gedrängt, daß die Grenzschichten der Herzens K u. Ca in irgend einer Verb. enthalten u. sich unter normalen Verhältnissen mit dem Herzhalt in regulierenden, osmotischen Austausch befinden. Eine Hauptaufgabe der RINGERSchen Fl. würde es demnach sein, die Verarmung der Grenzschichten an Ca u. K-Verbb. zu verhindern. Zahlreiche weitere Details u. theoretische Erwägungen können im Referat nicht wiedergegeben werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 75. 230—316. 28/1. Leipzig. Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Nobukichi Ishizaka, *Über die hämolytische Wirkung von Terpenen. 4. Mitteilung über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Wirkung.* (3. Mitteilung HEUBNER, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 72. 241; C. 1913. II. 796.) Durch Vergleich der Oberflächenspannung von Lsgg. bekannten und unbekanntem Gehalts mit Hilfe der stalagmometrischen Methode ließ sich für eine Anzahl von Terpenalkoholen und Ketonen — Carvon, Dihydrocarvon, Tetrahydrocarvon, Carvotanacetone, Carvenone, l-Menthone, Δ'-Menthone, Borneol, Menthol, Thymol, Menthan, Menthen, α-Terpinen und Cymol — die Löslichkeit gut bestimmen. Ordnet man die Substanzen nach ihrer Löslichkeit — Menthenon, Carvenon, Campher, Carvon, Dihydrocarvon, Carvotanacetone, l-Menthone, Tetrahydrocarvon, Thymol, Borneol, Menthol —, so sieht man, daß bei den chemisch nächst verwandten Substanzen auch die Oberflächenspannungserniedrigung äquimolekularer Lsgg. sich der gleichen Ordnung fügt, und zwar in umgekehrtem Sinne, d. h. je geringer die Löslichkeit, um so größer die Oberflächenspannungserniedrigung. Die Regel gilt nicht mehr, wenn im chemischen Aufbau gewisse Unterschiede vorhanden sind (Carvon und Carvenon).

Bei sonst gleicher Konstitution sind die ungesättigten Verbb. leichter l. als die gesättigten. Tetrahydrocarvon besitzt die Sättigungskonzentration 0,6, Carvotanacetone, Dihydrocarvon und Carvenone 0,9 bis 2,2, Menthenon 2,3 g. Eine ähnliche Bedeutung für die Löslichkeit wie die Äthylenbindung besitzt die Doppelbindung in der Carbonylgruppe, die Löslichkeit von Menthone beträgt 0,7 gegenüber Menthol 0,4, von Campher 1,7 gegenüber 0,64 bei Borneol. Die große Löslichkeit des Carvenons gegenüber Dihydrocarvon und Carvotanacetone erklärt sich durch die Verknüpfung einer Doppelbindung u. Carbonylgruppe durch die Gruppe CH. Gleiches ist der Fall bei Menthenon.

Der Grad der hämolytischen Wrkg. von Terpendderivaten erwies sich als abhängig von rein physikalischen Eigenschaften, z. B. der Capillaraktivität, außerdem aber auch von chemischen Eigenschaften, z. B. der Alkohol- und Ketonnatur. Die hämolytische Grenzkonzentration beträgt für Campher 0,85 g im l, für Menthenon 0,60, für Carvenon 0,58, für Carvon 0,50, Dihydrocarvon 0,45, Carvotanacetone 0,34, Menthon 0,30, Tetrahydrocarvon 0,25, Borneol 0,34, Menthol 0,15, Thymol 0,10. Der Sättigungsgrad, für sich betrachtet, war ohne Einfluß auf das Hämolysevermögen. Einige der geprüften Substanzen veränderten den Blutfarbstoff im Methämoglobin u. zwar ungesättigte mehr wie gesättigte. Die Wrkg. fehlte stets bei den Alkoholen und Campher, war schwach bei Menthon, wenig stärker bei Tetrahydrocarvon, Dihydrocarvon und Carvotanacetone, ziemlich stark bei Carvon und am stärksten bei Carvenon und Menthenon. Von den Kohlenwasserstoffen ergaben Menthon, Menthen u. Cymol keine Spur Hämolyse. Terpinen zeigt starkes Hämolysevermögen und Methämoglobinbildung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 75. 194—229. 28/1. Göttingen. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

H. Guillemard, *Beobachtungen über die physiologische Wirkung des Klimas in großen Höhen*. Vf. bestimmte in enteweißtem Serum von Kaninchen des Tieflands und von Tieren, welche in große Höhen (Observatoire Vallot) verbracht waren, den Gehalt an Harnstoff, Gesamt-N, den Harnstoff-N und den nicht als Harnstoff vorkommenden N. Es zeigte sich ein großer Einfluß der Ernährungsweise. Die reichlich gefütterten Tiere zeigten ein harnstoffarmes Serum, das Verhältnis Harnstoff-N zum Gesamt-N (azotischer Koeffizient) ist niedrig. Die hungernden Tiere haben viel Harnstoff u. einen hohen azotischen Koeffizienten. Der nicht als Harnstoff vorkommende N variiert nicht beträchtlich. Die auf den Mt. Blanc verbrachten Tiere zeigten auch in gefüttertem Zustand einen hohen Harnstoffgehalt. Der Gesamt-N-Gehalt verhält sich gleichförmig. Charakteristisch ist der hohe Gehalt an N, welcher nicht als Harnstoff-N vorhanden ist. Diese Zahlen stimmen überein mit früher (GUILLEMARD und MOOG, C. r. de la Soc. de Biol. 73. 131) erhaltenen Befunden, welche die Bergkrankheit als die Folge einer Autointoxikation durch N-haltige Prodd. erscheinen ließen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 358—60. [2/2.*].) GUGGENHEIM.

Miramond de Laroquette, *Veränderung der Nahrungsration und des Körpergewichtes unter der Wirkung des Sonnenlichtes während der verschiedenen Jahreszeiten. Ernährung durch die Wärme*. Die in Algier an Meerschweinchen ausgeführten Verss. ergaben, daß die freiwillig aufgenommene Nahrung der Dauer und Intensität der Sonnenbestrahlung umgekehrt proportional ist. Trotz der geringeren Nahrungsaufnahme erfolgte in der wärmeren Jahreszeit eine größere Körpergewichtszunahme als in der kälteren. Diese Verss. bestätigen die Wertbarkeit der strahlenden Sonnenenergie durch lebende Organismen und stehen im Einklange mit der Tatsache, daß die Bevölkerung warmer Länder mit einer bedeutend calorienärmeren Nahrung ihren Haushalt bestreitet als die Bevölkerung kälterer Zonen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 586—87. [23/2.*].) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hans Pringsheim, *Zur Stickstoffassimilation in Gegenwart von Salpeter*. Vf. studierte die Frage, wie sich die N-Bindung in Ggw. von Nitrat gestaltet, wenn als Energiematerial Cellulose ausgenutzt wird. Es ergab sich, bei *Clostridium Americanum*, daß auch in Ggw. von Salpeter eine N-Bindung stattfindet, daß sie

aber hinter der in N-freier Nährlsg. erzielten wesentlich zurücksteht. Es ist möglich, daß in Anwesenheit höherer als der angewandten Salpeterkonzentrationen keine Bindung des Luftstickstoffs mehr erfolgen würde. Zucker gestattet keine so gute Ausnutzung als Energiematerial für die N-Bindung wie die Cellulose. Bei Ggw. von 0,04 g N als KNO_3 im l Nährl. wird schon kein Luftstickstoff mehr durch *Clostridium Americanum* gebunden. Unter den normalen Verhältnissen des Vorhandenseins verschiedener Mikroorganismen können andere als stickstoffbindende Bakterien sich des gebundenen N einer Nährlsg. bemächtigen, wodurch die Größe der N-Bindungsmöglichkeit vermehrt wird. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 40. 21—23. 16/2. 1914. [15/11. 1913.] Charlottenburg. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

PROSKAUER.

M. v. Eisler und L. v. Porthheim, *Versuche über die Veränderung von Bakterienfarbstoffen durch Licht und Temperatur*. Vff. konnten an Agarkulturen des *Bacillus prodigiosus* in diffusem Lichte keine nennenswerten Veränderungen konstatieren. Bei 36 u. 52° im Dunkeln nahmen die Kulturen eine braunrote Färbung an. Frisch angelegte Kulturen waren bei 36° farblos, bei 5° stellenweise farblos, stellenweise rosa. Der Farbstoff dieses *Bacillus* wurde aus den Kulturen bei Zimmertemp. mit 70%ig. A. extrahiert und in Reagiergläsern bei Zimmertemp. im Licht und im Dunkeln und bei 5°, 36°, sowie bei 52° aufgestellt. Die orangeroten Extrakte entfärbten sich im Licht sehr rasch, so daß sie schon am zweiten Tage nach der Aufstellung gelblich waren. Auch die wss. Aufschwemmungen der Kulturen entfärbten sich am Licht, während die Farbe im Dunkeln bei Zimmertemp. unverändert blieb. Die alkoh. Extrakte zeigten bei 5—20° im Dunkeln keine Veränderung, dagegen scheinen die Extrakte bei 36—52° die Tendenz zu haben, sich zu entfärben. Salzsäure und Schwefelsäure hatten eine rotviolette, NH_3 eine gelbliche Färbung zur Folge.

Der Farbstoff des *Bacillus violaceus* von Agarkulturen blieb im Dunkeln bei Zimmertemp. und 10-täg. Aufbewahrung unverändert; das gleiche war der Fall nach 3 Tagen im Licht bei Zimmertemp. und im Dunkeln bei 5°. Sowohl bei den Kulturen im Licht als auch bei denen bei höherer Temp. nahm die Violettfärbung ab; im Licht wurde ein schmutzig bräunlicher Ton angenommen. Der mit A. ausgezogene Farbstoffextrakt ist blauviolett, der Filterrückstand ist blau. Im Licht wurde dieser Extrakt gelblich u. kehrte die Farbe nicht mehr im Dunkeln zurück. Bei 5° und bei Zimmertemp. blieben diese Extrakte unverändert, bei 56 u. 52° färbten sie sich etwas röter. Wurde zu den blauvioletten, alkoh. Extrakten konz. A. zugefügt, so hatte dies eine stärkere Rotfärbung des Extraktes zur Folge. — Sowohl bei den gefärbten Kulturen des *Prodigiosus* als auch des *Violaceus* tritt im Licht eine Verfärbung ein in dem Sinne, daß das Rot weniger deutlich zum Vorschein kommt oder verschwindet, was auch bei höheren Temp. (52°) stattfindet. Beim Kochen der orange gelben und blauvioletten Farblsgg. kommt es zu einer stärkeren Rötung der Lsgg., ein Farbumschlag, der durch Abkühlen wieder rückgängig gemacht werden kann. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 40. 1—5. 16/2. Wien. Serotherapie. Inst. u. Biolog. Versuchsanstalt.)

PROSKAUER.

A. Trillat und M. Fouassier, *Mitgerissenwerden und Trennung der im Wasser suspendierten Mikroben unter dem Einfluß eines Luftstromes*. (Vgl. S. 566.) Es wurde ein Luftstrom von bestimmter Geschwindigkeit durch eine Reihe von Röhren, die je 25 ccm einer Mikrobenemulsion, und darauf durch 2 dahinter geschaltete Röhren geleitet, welche je 20 ccm sterilisiertes, abgekühltes W. enthielten und dazu dienten, die vom Luftstrom mitgeführten Mikroben zurückzubehalten. Es ergab sich, daß bei einer und derselben Fl. von konstanter Oberflächenspannung, welche

verschiedene Mikroben suspendiert enthält, ein Hindurchleiten von Luft nicht nur ein Mitreißen von Mikroben, sondern auch eine Trennung derselben bewirken kann. Die Resultate hängen von der Größe der Mikroben und ihrer mehr oder weniger großen Benetzungsfähigkeit ab. Eine Mikrobe wird um so leichter vom Luftstrom mitgerissen, je geringer ihre Dimensionen sind. Ohne die Möglichkeit einer vollständigen Trennung mehrerer im W. suspendierten Mikroben ins Auge zu fassen, dürfte es möglich sein, die leichtesten Mikroben abzutrennen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 518—21. [16/2.*])
DÜSTERBEHN.

R. Goupil, *Untersuchungen über die vom Amylomyces Rouxii gebildeten Fettsubstanzen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 959; C. 1913. I. 1711.) Die B. des leicithinfreien Fettes in den Zellen des genannten Schimmelpilzes beginnt bereits in den Anfängen der Kultur; der Höchstgehalt an Glyceriden fällt indessen mit dem Entwicklungsmaximum der Pflanze zusammen. Der Pilz verbraucht das während der Periode der Entw. aufgespeicherte Fett nicht. Man findet in der Tat das Fett noch lange nach dem Verschwinden der Kohlenhydratnahrung vor. Das Lüften der Kultur ruft keine Veränderung in der Verarbeitung des Fettes hervor, vorausgesetzt, daß das Mycelium mit seinem fl. Nährmedium in Berührung bleibt. Trennt man dagegen den Pilz völlig von seiner Nährslg. und entfernt die CO₂ in dem Maße ihrer B. durch einen Luftstrom, so beobachtet man, daß der Pilz einen großen Teil des Fettes verbraucht. In 2 Monaten nahm die Fettmenge z. B. um ca. 60% ab. Dieser Abnahme des Fettes geht eine Verseifung desselben voraus. Der Pilz verbraucht zuerst die Glyceride mit kleinem Mol.-Gew. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 522—25. [16/2.*])
DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Milton W. Franklin, *Über den Wert des Ozons in der Lüftung.* Ozonisierte Luft überdeckt nicht nur belästigende Gerüche aller Art, sondern zerstört dieselben, wie z. B. Gerüche von Nahrungsstoffen, wie Zwiebeln, Knoblauch und Limburger Käse, ferner diejenigen von in Verwesung übergegangenen Nahrungsstoffen. Der lästige Düngergeruch wird durch Ozon beseitigt, ebenso werden bestimmte chemische Verb., welche zum Geruch von Exkrementen, Fußschweiß, ranziger Butter, Sauerkraut und Limburger Käse beitragen, nämlich Skatol, Baldriansäure und Buttersäure, vernichtet. Der lästige Geruch von Tabakrauch wird durch Ozon entfernt, und die gelben Flecken, welche durch Hindurchblasen von Tabakrauch durch Stoffe entstehen, werden durch Ozon gebleicht. CO wird durch einfaches Zusammentreffen mit ozonisierter Luft zu CO₂ oxydiert u. H₂S in Schwefel und W. umgewandelt; der Schwefel wird dann weiter zu Schwefelsäure oxydiert. In atembaren Konzentrationen wird das Wachstum der Luftbakterien nur leicht, wenn überhaupt, gehindert. Widersprechende Resultate der Laboratoriumsverss. mögen auf die Vielseitigkeit der angewendeten Methoden zurückzuführen sein. Ozonverwertungen in der Praxis ergaben gute Resultate. (Gesundheits-Ing. 37. 155—58. 28/2. Buffalo.)
PROSKAUER.

Sublimat und sein Ersatz bei der Durchtränkung der Verbandstoffe. Zur Durchtränkung der Verbandstoffe war durch die Kriegssanitätsordnung folgende Lsg. vorgeschrieben: 50 g Sublimat, 5 kg Spiritus, 7 $\frac{1}{2}$ l destilliertes W., 2,5 kg Glycerin u. 0,5 g Fuchsin. Falls die Herst. zu beschleunigen wäre, sollte in dieser Lsg. das W. durch Spiritus ersetzt werden. Die Lsg. reichte hin, um 400 m Mull zu durchtränken; mit der gleichen Fl. wurde auch die Wundwatte hergerichtet. Da die

Verbandstoffe nicht keimfrei waren, wurde angeordnet, daß dieselben im Dampfe erhitzt werden, wobei der Gehalt an Sublimat um mehr als die Hälfte herunterging. Weiter stellte man fest, daß die keimtötende Fähigkeit des Mulls an einen gewissen Mindestgehalt an Sublimat gebunden war. Es ist deshalb eine Reihe von Ermittlungen und Unterss. angestellt worden, keimfrei gemachte Verbandstoffe herzustellen. Die Erklärung für das Schwinden des Sublimats in den Verbandstoffen und die Vorschläge zur Abänderung sind in dem eben erschienenen Hefte zum Abdruck gebracht. Es ist zu ersehen, daß das erstere darauf beruht, daß Zerss. des Sublimats in den Verbandstoffen vor sich gehen, daß ferner Sublimat sich beim Trocknen verflüchtigt, daß auch das Licht und die Luft auf die Zers. Einfluß hat, schließlich daß Verunreinigungen des Glycerins u. der zur Umhüllung dienende wasserdicke Verbandstoff die Zers. des Sublimats bewirken. In NaCl-haltigen, glycerinfreien Verbandstoffen sind nach 6 Monaten keine Reduktionswrkkg. zu beobachten; es gehen die Sublimatmengen wenig oder gar nicht zurück. Die von verschiedenen Untersuchern nachgewiesene Verflüchtigung des Sublimats tritt bei Verwendung einer reinen NaCl-haltigen Fl. nicht ein. — Es fanden ferner bakteriologische Prüfungen über die Wrkg. stark mit Quecksilberchlorid u. Quecksilbercyanid durchtränkter Verbandstoffe gegenüber keimhaltigem Blutserum statt, welche ergaben, daß 0,2% Sublimatgehalt des Mulls nicht ausreicht, sondern 0,3%, um den Mull keimfrei zu erhalten. Unter 0,24% darf das Sublimat des Mulls, auch eines lagernden, nicht sinken, wenn eine ausreichende Keimabtötung gesichert sein soll.

Es werden schließlich Ersatzmittel des Quecksilberchlorids besprochen, wie Quecksilberoxycyanid, Quecksilbercyanid, Xeroform und Dermatol. (Veröffentl. a. d. Gebiete d. Militärsanitätswesens. Heft 54. 1—40. Medizinalabtlg. d. Kgl. Preuß. Kriegsministeriums.)
PROSKAUER.

C. Wehmer, *Versuche über die hemmende Wirkung von Giften auf Mikroorganismen. IV. Wirkung von Fluorverbindungen auf Hausschwamm, Schimmelbildung, Fäulnis und Gärung.* (Vgl. S. 280.) Verschiedene Verss. im Laboratorium und im Keller ergaben eine gut konservierende Wrkg. von *Montaninfluat*, einer Lsg. von *Kieselstoffsäure*, Zink- und Aluminiumsiliciumfluorid gegen Hausschwamm. In Bierwürze, Würzelatine und Fleischextrakt hindert *Montaninfluat* jede Keim-entw., stört auch die Entw. der *Hefe* in Bierwürze. (Chem.-Ztg. 38. 114—15. 24/1. und 122—23. 27/1. Bakt. Abt. des Techn.-chem. Inst. der Kgl. Techn. Hochschule. Hannover.)
JUNG.

L. H. Davis und A. D. Emmett, *Eine vorläufige Studie über die Veränderungen, welche die Nahrungsmittel während des Trockenprozesses durch die Hitze und im Vakuum erleiden.* Vf. fassen die Resultate ihrer Unterss. wie folgt zusammen: Die Best. der Trockensubstanz von frischem und getrocknetem *Fleisch* ergab für die Vakuummethode um 19% höhere Resultate. Der Prozentgehalt an Fett (in A. l. Anteile) in den getrockneten Rückständen ist bei der Wärme- (100—105°) u. Vakuummethode etwa der gleiche. Wird der N-Gehalt auf die trockene Basis umgerechnet, so ergibt sich für die Vakuummethode ein um 1,2 bis 2% geringerer N-Gehalt. Beim Trocknen der Nahrungsmittel ergibt sich erst bei 130° ein geringer Verlust an N. Der durchschnittliche Fettgehalt wird durch das Trocknen nicht geändert. Der prozentuale Gesamt-N-Gehalt ist in den trockenen Nahrungsmitteln ein wenig höher als in frischen. Der Gehalt an l. N verringert sich durch das Trocknen, der Gehalt an koagulierbarem N sinkt um ca. 30%. Der Prozentgehalt an wasserlöslichem Protein-N wächst um etwa 22%. (Journ. Americ. Chem.

Soc. 36. 444—54. Febr. 1914. [6/12. 1913.] Univ. of Illinois. Dep. of Animal Husbandry.)
STEINHORST.

Samuel Barnett Schryver, *Mitteilungen über einige weitere Experimente über das Ausflocken von Caseinogenlösungen.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie B. 86. 460; C. 1913. II. 1505.) Durch Pepsin dargestelltes Casein flockt anders aus als durch Einw. von W. bei 37° oder von 0,1%ig. Essigsäure bei Zimmertemp. auf Caseinogen dargestelltes „Metacaseinogen“. Die Umwandlung des letzteren in Caseinogen erfolgt nicht durch Lösen in Alkali und Wiederausfällen als löslicheres Prod., das dann in Ca(OH), gel. ausflockbare Lsgg. ergibt. Der frühere Befund, daß das durch Pepsin erhaltene Casein über die Hälfte Caseinogen enthält, wird bestätigt. — Die Wirksamkeit des Pankreatins bei der Ausflockung unterscheidet sich von der des Pepsins dadurch, daß sie nur in Ggw. von ll. Ca-Salzen möglich ist. Es erweist sich aber schon als wirksam unter Bedingungen, wo Ca-Salze allein versagen, z. B. bei Ggw. von Milchserum. Das Casein der Pepsinausflockung unterscheidet sich von dem der Pankreatinausflockung durch die doppelt so große Löslichkeit in halbgesättigtem Kalkwasser. Derartige Lsgg. sind wasserklar. Vf. konnte zeigen, daß die Caseine offenbar im Gegensatz zu den Metacaseinogenen Verb. von Protein und Enzym sind. Das vom Vf. früher beschriebene „natürliche Caseinogen“ ist kein Ca-Salz. (Biochem. Journ. 7. 568—75. Dezember [10/10.] 1913. Cancer Hospital, London.)
FRANCK.

A. Behre und K. Frerichs, *Zur Kontrolle des Marktverkehrs mit Eiern.* Nach Besprechung der wirtschaftlichen Verhältnisse und der Verff. zur Konservierung der Eier, gehen Vf. auf die üblichen Verff. zur Unters. von Eiern ein; von diesen ist zur Unterscheidung frischer Eier von alten und unverdorbenen Eier von verdorbenen nur dem Durchleuchtungsverf. ein gewisser Wert beizumessen. Zum Schlusse werden Richtlinien für die Unters., Beurteilung und Bezeichnung der Eier erörtert. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 27. KÖNIG-Festschrift. 38—59. 15/1. Chemnitz. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.)
RÜHLE.

A. Gabriel und B. Limprich, *Die Maränen der masurischen Seen.* Nach kurzen Angaben über Arten und Herkunft der Maränen wird ihre Verarbeitung durch Räuchern besprochen; die Maräne wird zum größten Teile geräuchert genossen. Bei den rohen Maränen ist das Verhältnis von eßbarem Fleisch zu den Abfällen wie 73,3 : 26,7, bei den ungesalzen geräucherten wie 65,9 : 34,1, bei den gesalzen geräucherten wie 64,4 : 35,6. Die chemische Zus. des Fleisches war (%):

	W.	N-Substanz	N	Fett	Asche	NaCl in d. Asche
Roh	73,33	18,07	3,07	7,36	1,24	7,94
Ungesalzen geräuchert . . .	70,48	23,30	3,87	4,79	1,43	13,20
Gesalzen geräuchert . . .	69,87	23,16	3,83	4,90	2,07	40,82

(vgl. KÖNIG, THIENEMANN und LIMPRICH, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 177; C. 1912. I. 1481). Das Fett roher Fische war dunkelgelbbraun u. fl. und gab Refraktion bei 40° 70,3, VZ. 193,9, Jodzahl 163,1; das Fett gesalzen geräucherter Fische war hellgelbbraun und butterartig und gab Refraktion bei 40° 63,8, VZ. 194,2, Jodzahl 167,4. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 27. KÖNIG-Festschrift. 34—38. 15/1. Insterburg i. Ostpr. Landw. Vers.-Stat. u. Nahrungsmittelunters.-Amt [Vorstand: ZIELSTORFF.]
RÜHLE.

Medizinische Chemie.

W. Kolle, O. Hartoch und W. Schürmann, *Chemotherapeutische Experimentalstudien bei Trypanosomeninfektion.* Es werden die Ergebnisse der chemotherapeutischen Studien bei der Behandlung von experimenteller Trypanosomeninfektion mit unl. Antimonpräparaten bei größeren Laboratoriumstieren zusammengezogen. Die Kombination des Sb_2O_3 mit anderen l., schnell wirkenden Trypanosomenmitteln dürfte für eine erfolgreiche Behandlung der Trypanosomeninfektion in Betracht kommen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Tl. 20. 436—75. 22/1. 1914. [30/11. 1913.] Bern. Univ.-Inst. f. Hygiene u. Bakteriologie.) PROSKAUER.

L. Michaelis und L. v. Lagermarck, *Die Abderhaldensche Schwangerschaftsdiagnose.* Vff. können es nicht bestätigen, daß das Serum von Schwangeren die von ABDERHALDEN beschriebene spezifische Rk. mit Hilfe der Dialysiermethode in einer für die praktische diagnostische Verwertung brauchbaren Weise gibt. Dieser Mißerfolg liegt nicht an einer Schwierigkeit der Methode, sondern die Unterss. haben sie nicht zu der Überzeugung gebracht, daß in dem Serum Schwangerer ein spezifisches Ferment für Placenta von den von ABDERHALDEN beschriebenen Eigenschaften vorhanden ist, das in dem Serum von Nichtschwangeren oder von Männern immer fehlt. (Dtsch. med. Wochenschr. 40. Nr. 7. Berlin. Bakteriolog. Lab. d. städt. Krankenh. am Urban. Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

Adolf Fuchs und Adolf Fremd, *Über den Nachweis proteolytischer Abwehrfermente im Serum Geisteskranker durch das Abderhaldensche Dialysierverfahren.* Beim mechanisch-depressiven Irresein ist der Norm nach ebensowenig wie ein Abbau von Geschlechtsdrüsen, ein Abbau von Pankreas zu gewärtigen. Bei Dementia praecox ist in jedem Falle ein Abwehrferment gegen die Geschlechtsdrüsen nachweisbar und ein Abwehrferment gegen Pankreas. Nach den Erfahrungen der Vff. lassen sich Stiertestikel an Stelle der menschlichen sehr wohl verwenden, ebenso ist das Kuhovar an Stelle des menschlichen Ovars beim Dialysierers. anwendbar. (Münch. med. Wochenschr. 61. 307—10. 10/2. Kaufbeuren. Heil- und Pflegeanstalt.) PROSKAUER.

C. Cervello und F. Girgenti, *Qualitativer und quantitativer Nachweis des Acetons. Physiologische Acetonurie. Einfluß einiger Arzneimittel auf die Hungeracetonurie.* Unter Anwendung des LIEBENSCHEN Verf. ließ sich Aceton als ein normaler und konstanter Bestandteil des menschlichen, sowie des tierischen (Hunde, Kaninchen) Harns nachweisen. Beim Hungern nimmt die Quantität des Acetons allmählich im Verhältnis zur Dauer des Hungers zu. Der Nachweis des Acetons erfolgte im Destillat, indem dieses in Portionen von 4 zu 4 ccm aufgefangen und bestimmt wurde, bei welcher Portion die Jodoformreaktion nicht mehr auftritt. Die Rk. von PENZOLDT (Indigobildung bei Einw. von o-Nitrobenzaldehyd) und von LEGAL (Rotfärbung durch Nitroprussidnatrium) waren stets negativ. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 75. 153—67. 28/1. Palermo. Pharmakol. Inst. d. K. Univ. GUGGENHEIM.)

Forschbach und Severin, *Verhalten des Kohlenhydratstoffwechsels bei Erkrankungen von Drüsen mit innerer Sekretion.* Durch Best. der Blutzuckerwerte (nüchtern, sowie 1, bezw. 3 Stdn. nach Darreichung von 100 g Glucose) bei Erkrankungen der Schilddrüse, der Hypophyse, der Nebenniere und des Pankreas sollten einerseits die Kenntnisse über die Beziehungen der Drüsen mit innerer Sekretion zu dem Kohlenhydratstoffwechsel erweitert werden, andererseits sollte der diagnostische und differentialdiagnostische Wert bei Erkrankungen der Blut-

drüsen festgestellt werden. Bei Morbus Basedowii (Dysfunktion der Schilddrüse) zeigte sich auch in ausgesprochenen Fällen keine Störung des Kohlenhydratstoffwechsels (Hyperglucämie, Glucosurie), sie ist also kein so konstantes Symptom wie die anderen charakteristischen Erscheinungen (Lymphocytose, kardiale Symptome) der Basedowkrankung. Bei Hypothyreoidismus (Myxödem) wurden keine abschließenden Befunde erzielt. Bei den verschiedensten Affektionen der Hypophyse besteht Hypoglucämie und Kohlenhydratsteigerung. Bei Morbus Addisonii (Nebenniereninsuffizienz) ließ sich in 5 Fällen ein niedriger Blutzuckergehalt feststellen. In mehreren Fällen von Pankreaserkrankungen, wo spontane Glucosurie fehlte, ließ sich durch Prüfung auf alimentäre Hyperglucämie u. Glucosurie der pankreatogene Ursprung des Leidens aufdecken. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 75. 168—93. 28/1. Breslau. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

Agrikulturchemie.

W. P. Kelley, *Der Gehalt der hawaiischen Böden an organischem Stickstoff.* Teil I. *Die Produkte der Säurehydrolyse.* Aus den Unterss. geht hervor, daß die relativen Mengen des aus den untersuchten Böden abgespaltenen Amidstickstoffs ca. doppelt so groß sind als die Menge, die vorher in den Samen gefunden sind, während weniger als $\frac{1}{3}$ an basischem N gefunden wurde. Die relativen Mengen von nicht basischem N sind der Menge der Samenproteine gleich. Der %-Gehalt an organischem N, und zwar als Amid-N, basischer N und nicht basischer N berechnet, beträgt im Durchschnitt 23,91, 9,98 und 64,57%. Gewisse organische N-Verbb. werden von den Pflanzen leicht assimiliert, andere nur in geringem Maße oder überhaupt nicht. Daher ist es möglich, daß N-Verbb. einer Gruppe von den Pflanzen leichter absorbiert werden als die einer anderen Gruppe. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 429—34. Febr. 1914. [10/11. 1913.] Honolulu, Hawai. Exp. Stat.) STEINHORST.

W. P. Kelley, *Der Gehalt der hawaiischen Böden an organischem Stickstoff.* Teil II. *Die Wirkung von Wärme auf den Stickstoff der Bodens.* (Teil I. s. vorst. Ref.) Bei der Erhitzung von Böden erleiden die Nitrate mit steigenden Temp. steigende Zers. Bei 100° tritt nur geringe Zers. ein; bei 150°, bezw. Erhitzung mit Dampf unter 2 Atm. ist eine beträchtliche Zers. konstatierbar; bei 200° ist die Zers. vollständig. Der N-Gehalt des zur Unters. gelangten Bodens beträgt im Durchschnitt 63,82% an nicht basischem N, 24,21% an Amid-N, 10,13% an basischem N u. 1,81% an NH₃-Stickstoff. Durch Erhitzen auf 200° steigt der Gehalt an NH₃-Stickstoff von 1,81% auf 19,86% unter Verringerung des nicht basischen N auf 33,71%. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 434—38. Febr. 1914. [10/11. 1913.] Honolulu, Hawai. Exp. Stat.) STEINHORST.

W. P. Kelley und Alice R. Thompson, *Der Gehalt der hawaiischen Böden an organischem Stickstoff.* Teil III. *Der Stickstoffgehalt des Humus.* (Teil II. s. vorst. Ref.) Während mit 1%ig. HCl nur geringe Mengen von Humusstickstoff in Lsg. gehen, gelingt es mit 3%ig. NaOH, fast den gesamten Humus-N, im Durchschnitt 62,15% aus den untersuchten Böden zu extrahieren. Der unl. Rückstand enthält noch 12% Humus-N. Der Humus-N setzt sich zu 28,77% aus Amid-N zusammen, zu 11,10% aus basischem N, zu 53,28% aus nicht basischem N. In bezug auf die Einzelheiten sei auf die zahlreichen Tabellen des Originals verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 438—44. Febr. 1914. [15/12. 1913.] Honolulu, Hawai. Agric. Exp. Stat.) STEINHORST.

J. A. Le Clerc und P. A. Yoder, *Einfluß des Standortes auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Weizen*. Die Verss. wurden in der Richtung ausgeführt, daß typische Weizen aus Californien, Kansas und Maryland in Versuchskästen kultiviert wurden, die unter gleichen Bedingungen gehalten wurden u. typische Bodenproben aus den 3 genannten Distrikten enthielten. Jede Weizensorte wurde auf allen 3 Böden kultiviert. In zahlreichen Tabellen sind die Analysen der geernteten Körner zusammengestellt. Berücksichtigt wurden das 1000-Korngewicht, Büschelgewicht und mittlerer Korngehalt der Ähren, der Gehalt an W., N-Verlust, Fett, Kohlenhydrate, Rohfaser u. Aschenbestandteilen. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. Es ergab sich, daß als Hauptfaktoren für die verschiedenen Sortencharakteristika weniger der Nährboden als die klimatischen Bedingungen in Betracht kommen. (Journ. of Agricult. Research 1. 275—91. 6/3. [10/1.] Washington, D.C PLANT-Chemistry Labor. des Bureau of Chemistry des Dept. of Agriculture. Sep. von den Vf.) GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

Domenico Lovisato, *Montmorillonit in Granulit von Cala Francese (Isola della Maddalena)*. Das untersuchte Mineral bildet pfirsichrote bis gelbrote oder weißliche kompakte Stücke von homogener Struktur, allmählich in körnige Gebilde zerfallend. Beim Erhitzen wird reichlich W. abgespalten, wobei die Farbe in Weiß übergeht. Nicht schmelzbar, unl. in HCl, HNO₃, H₂SO₄ und Königswasser. Beim Erhitzen mit H₂SO₄ geht die Rosafarbe in schwach Violett über. D.¹⁴ 2,027. Die Analyse ergab in %:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Glühverlust
42,12	21,98	5,90	0,84	1,88	2,77	0,42	22,37

Hervorzuheben ist, daß 20,12% W. schon bei 100° abgespalten werden, der Rest entweicht bei 130°. — Vf. bringt Analysen von Montmorillonit aus der Literatur. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 670—75. 21/12. 1913.) GRIMME.

T. L. Walker, *Temiskamit, ein neues Nickelarsenid von Ontario*. Vermeintlicher Niccolit der Moose Horn Mine, Elk Lake, Ontario, war auffallend blaßgelb und trat mit echtem Niccolit, sowie wenig gediegen Wismut und Silber in Kalkspatgängen auf. Es lag ein neues, silberweißes Mineral mit einem Stich ins Rötliche vor, das sehr rasch grau u. dann bornitähnlich wurde. Härte 5,5, D. 7,901, Metallglanz, opak, nicht magnetisch; Strich braunschwarz. Das Mineral bildet radiaalfaserige, sich bisweilen baumartig verästelnde MM., Krystalle wurden nicht beobachtet, die Oberfläche war bisweilen mit Niccolit oder Wismut bedeckt. Starke HNO₃ greift den Temiskamit stark an, H₂SO₄ wirkt langsamer, HCl fast gar nicht ein. Nach der Analyse (siehe unten) des bei 110° getrockneten Materials liegt (Ni,Co)₂·(As,S)₂ oder Ni₂As₂ vor. Wenn auch keine Krystalle gefunden wurden, so scheint doch die Analyse die Abtrennung als besondere Spezies zu rechtfertigen, welche zur Diskrasitgruppe zu rechnen sein würde.

Ni	Co	Fe	As	S	Sb	Bi	Summe
49,07	1,73	Sp.	46,34	1,03	nicht best.	0,55	98,72.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 37. 170—72. Februar. Toronto.) ETZOLD.

W. E. Ford, *Ein Beitrag zum optischen Studium der Amphibole*. Vf. bestimmt zunächst die optischen Eigenschaften der von PENFIELD und STANLEY (Amer.

Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 23; C. 1907. I. 751) analysierten Hornblenden. Danach will es scheinen, als ob sich beim mittleren Refraktionsindex am deutlichsten eine Beziehung zu den Abweichungen in der Zus. zeigte. Unter Zuhilfenahme weiterer analytischer und optischer Daten kommt Vf. zu dem Resultat, daß man aus dem mittleren Brechungsindex bei normalen und typischen Hornblenden mit einem gewissen Genauigkeitsgrade auf die Zus. schließen kann. Von den an der Zus. beteiligten Oxyden entsprechen SiO_2 , CaO und MgO in ihren Abweichungen am meisten den Indexänderungen. Die Tonerde weicht mehr ab u. scheint überhaupt den Brechungsindex kaum zu beeinflussen. Das gesamte gegenwärtige Eisen paßt sich der Theorie gut an. Größere Mengen von Titan, Alkalien und Fluor beeinflussen den optischen Charakter, und zwar erhöht Titan den Brechungsindex, während Alkalien und Fluor denselben erniedrigen. — Zur Prüfung der Frage, ob und inwieweit der Auslöschungswinkel von der chemischen Zus. beeinflußt wird, wurden die Amphibole in eine Tremolit-Aktinolithgruppe (Auslöschungswinkel 20 bis 8° , SiO_2 58—51%) und eine Hornblendegruppe (Auslöschungswinkel 33— 9° , SiO_2 44—36%) geteilt. Bei der Tremolit-Aktinolithgruppe scheint der Auslöschungswinkel in dem Maße abzunehmen, in dem der gesamte Eisengehalt wächst, bei der Hornblendegruppe wollte sich keinerlei Gesetzmäßigkeit herausstellen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 37. 179—93. Februar. Sheffield Scientific School, YALE Univ.)

ETZOLD.

Alfred Bergeat, *Nontronit von Gellivare (Lappland)*. Der Nontronit bildet lockererdige, gelbgrüne, nesterförmige Putzen im rostig verfärbten Syenit, mit dessen Bestandteilen er vermenget ist. Die Isolierung des Aggregate von annähernd parallel liegenden, spindelförmig auslaufenden Fasern darstellenden Minerals gelang nicht. D. 2,290—2,295. Optisch herrscht befriedigende Übereinstimmung mit dem Vorkommnis von Concepcion. Kalte konz. HCl löst nach 48 Stdn. das Eisenoxyd aus, wobei Skelette von kolloidaler Kieselsäure zurückbleiben, mit noch sehr schwacher Doppelbrechung von positivem Charakter in der Richtung der Faserung. Durch Erhitzung ändern sich weder Licht-, noch Doppelbrechung wesentlich. Zum größten Teile ist dieser Nontronit aus Hornblende hervorgegangen, doch ist das Eisensilicat auch an Stelle von Feldspat getreten. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 105—8. 15/2. Königsberg.)

ETZOLD.

N. Lindtrop und G. Strzeteleski, *Die Naphthalagerstätten bei Grosny*. Beschreibung der geologischen Verhältnisse des Aldy-Bjellik-Feldes bei Grosny im Anschluß an eine Beschreibung des alten Grosny-Ölfeldes. Das aus dem ersten Bohrloche der Gesellschaft „Russische Standard“ entnommene Erdöl zeigte folgende Zus.: D.¹⁵ 0,844; Kp. 42—100° 6,8%, Kp. 100—130° 6,6%, Kp. 130—140° 4%, Kp. 140—150° 3,4%, Kp. 150—170° 1,0%, Kp. 170—180° 3,4%; Petroleumfraktion (bestimmt nach HOLDE-UBBELOHDE) bis 21%, Rückstand 53,8%. (Petroleum 9. 737—45. 4/3. Baku.)

BLOCH.

G. H. Wiesner, *Stickstoff und Chlor im Regen und Schnee*. Eine große Anzahl von Regen- und Schneeproben aus Mount Vernon, Iowa, wurde analysiert. Die Resultate sind in Tabellen wiedergegeben. Der Durchschnitt an freiem Ammoniak im Schnee betrug 3,35 Teile auf eine Million, im Regen 0,931 Teile, an Albumin-Ammoniak im Schnee 3,84 Teile, im Regen 1,13 Teile, an Nitrit-Stickstoff im Schnee 0,0021 Teile, im Regen 0,0018, an Nitrat im Schnee 0,19, im Regen 0,15 Teile, an Chlor im Schnee 4,7, im Regen 4,8 Teile. Der Chlorgehalt stammt zweifellos vom Chlornatrium des Atlantischen Ozeans. (Chem. News 109. 85—87. 20/2. 1914. [22/11. 1913.] CORNELL Coll.)

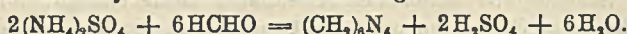
JUNG.

Rudolf Schreiter, *Sachsens Meteoriten*. Die Arbeit kritisiert eine gleichlautende F. HEIDES (Natur und Kultur 10. Heft 18) und stellt fest, daß das Eisen von Nenntmannsdorf ein echtes Meteoreisen ist. Die Funde von Rittersgrün und Breitenbach gehören zusammen, möglicherweise auch noch der von Steinbach, dessen Unters. noch aussteht. Außerdem ist nur noch das Gothaer, angeblich von Grimma stammende Eisen zu erwähnen, dessen Fundort aber nicht mit Sicherheit festzustellen ist. Jedenfalls kann es sich im ganzen nur um 5 bis jetzt gefundene Stücke handeln. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 118—28. 15/2. Freiberg.)
ETZOLD.

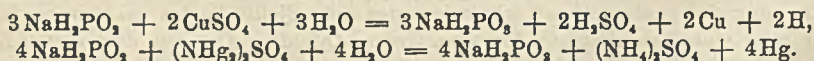
Analytische Chemie.

E. Wende, *Über einen einfachen Halogenachweis in Benzoesäure*. Man mischt 0,1 g der fraglichen Benzoesäure mit 0,5 g gelbem HgO und erhitzt das Gemisch in einem trockenen Reagensglase sehr vorsichtig über kleiner Flamme, wobei die M. verglimmt. Das Reaktionsprod. erwärmt man mit ca. 10 ccm verd. HNO₃ bis nahe zum Sieden, filtriert und prüft das Filtrat mit AgNO₃. Die Probe ist in 2 bis 3 Minuten ausgeführt und übertrifft an Empfindlichkeit das Verf. des Arzneibuches. Da für gelbes HgO eine opalisierende Chlorreaktion vom Arzneibuch zugelassen wird, gilt dieses Zugeständnis auch für die Benzoesäureprobe. (Apoth.-Ztg. 29. 157. 21/2. Königsberg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

Laurent Slizewicz, *Methode zur Bestimmung des organischen Stickstoffs*. Bei einigen N-Substanzen, wie Harnstoff, Horn etc., zersetzt man die organische Substanz durch Kaliumoxalat und H₂SO₄ nach DENIGÈS und bestimmt dann das gebildete NH₃ nach RONCHÈSE (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 611; C. 1907. II. 1115) durch Formaldehyd im Sinne der Gleichung:



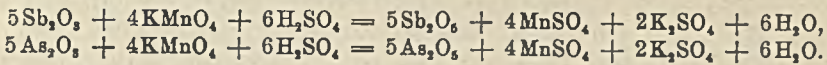
Bei den pflanzlichen N-Substanzen, insbesondere den Alkaloiden, verläuft die Zers. nach DENIGÈS nicht rasch genug, so daß man genötigt ist, das Verf. von ARNOLD u. WEDEMER anzuwenden. Da das im letzteren Falle gebildete (NH₄)₂SO₄ durch das Formol nicht umgesetzt wird und das vorhandene CuSO₄ die Titration stört, müssen beide Körper zuvor durch Natriumhypophosphit zersetzt, bezw. entfernt werden:



Man erhitzt, je nach dem N-Reichtum der Substanz, 0,5—4 g derselben $\frac{1}{4}$ Stde. mit 30 g H₂SO₄, 3—4 g P₂O₅ und 1 g Hg, setzt darauf ein Gemisch von 4—5 g K₂SO₄ u. 0,5 g wasserfreiem CuSO₄ hinzu, läßt nach beendigter Zers. (1 $\frac{1}{2}$ —2 Stdn.) erkalten, gibt 150 ccm W. und 5—6 g Na-Hypophosphit hinzu, kocht $\frac{1}{2}$ Stde. und dekantiert die farblose bis ambrafarbene Fl. in einen 200 ccm-Meßzylinder. 10, 20 oder 50 ccm dieser Fl. neutralisiert man mit NaOH, setzt 20 ccm neutralisierte verd. Formaldehydlsg. hinzu u. titriert die freigemachte S. mit $\frac{1}{30}$ -n. Natronlauge. Der in der Probe enthaltene N berechnet sich unter Berücksichtigung der von RONCHÈSE vorgeschlagenen Korrektur aus: $\left(N + \frac{N}{30}\right) \frac{0,7}{1000}$, wobei N die verbrauchten ccm $\frac{1}{30}$ -n. Natronlauge angibt. (Ann. Chim. analyt. appl. 19. 54—56. 15/2.)
DÜSTERBEHN.

L. Bertiaux, *Rasche Bestimmung des Antimons und Arsens in antimonhaltigem Blei und den reibungsverhindernden Legierungen*. (Vgl. S. 818.) Man schließt die

Legierung mit konz. sd. H_2SO_4 auf, verd. die S. nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen W. und titriert die sd. Fl. mit KMnO_4 , wodurch Sb + As ermittelt werden. Das As wird sodann in bekannter Weise abdestilliert und durch Jod titriert. Die Rkk. sind die folgenden:



Sn, Bi und Zn stören die Best. nicht, Cu nur dann, wenn es in größeren Mengen zugegen ist und durch seine Farbe die Titration beeinträchtigt. Das Fe wird als Sb mitbestimmt; eventuell ist es nach Ausfällung des Sb und As durch H_2S in üblicher Weise getrennt zu bestimmen. (Ann. Chim. analyt. appl. 19. 49 bis 51. 15/2.)
DÜSTERBEHN.

Launcelot Andrews, *Über die jodometrische Bestimmung des Arsens in Eisen und Eisenerzen nach Fällung mit unterphosphoriger Säure*. Der Vf. widerspricht der von BRANDT (S. 186) geäußerten Meinung, wonach die Anwendung von Zinnchlorür statt unterphosphoriger S. zur Fällung des Arsens keine Vorteile zu bieten scheint und verweist auf die Arbeit von ANDREWS und FARR (Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 171; C. 1909. I. 1833). (Chem.-Ztg. 38. 295. 3/3. 1914. [Dezember 1913.] Washington.)
JUNG.

L. Brandt, *Über die jodometrische Bestimmung des Arsens in Eisen und Eisenerzen nach Fällung mit unterphosphoriger Säure*. Die Methode von ANDREWS und FARR (vgl. vorst. Ref.) ist für wissenschaftliche Einzelbest. wertvoll, für die Analysenreihe der Praxis aber ungeeignet. (Chem.-Ztg. 38. 295—96. 3/3. [9/2.] Breslau.)
JUNG.

A. Caffin, *Über die Bestimmung von Antimon in Mineralien*. Die beiden üblichen Methoden der Antimonbest. auf nassem Wege u. durch Elektrolyse wurden auf ihre Genauigkeit geprüft. Der Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß die elektrolytische Methode nicht angewendet werden kann, wo es sich um absolut genaue Werte handelt, in dem Fall ist die andere Methode vorzuziehen. (Moniteur scient. [5] 4. 148—49. März.)
JUNG.

Max Wunder und A. Suleimann, *Über die Löslichkeit und das Unlöslichwerden der Kieselsäure in salzsaurer, salpetersaurer und schwefelsaurer Lösung*. 0,5 g reine SiO_2 wurden mit 6 g Soda geschmolzen, die M. wurde in W. aufgenommen, die klare Lsg. mit konz. HCl angesäuert, auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft und im Luftbade bei 110° getrocknet. Hierauf wurde die M. mit 5 ccm konz. HCl u. 50 ccm sd. W. angefeuchtet, die Fl. abgegossen, der Rückstand 17 mal mit einem Gemisch von 1 ccm HCl und 50 ccm W., schließlich mit sd. W. gewaschen, gegläht und gewogen. Das Filtrat wurde der gleichen Behandlung unterworfen und lieferte so die „kleine“ SiO_2 . Alle Arbeiten wurden in Pt-Gefäßen vorgenommen. Es wurde hierbei zunächst im Mittel ein Verlust von 0,75% SiO_2 ermittelt, doch wurden als „kleine“ SiO_2 im Mittel 0,70% SiO_2 wiedergefunden, so daß bei zweimaligem Eindampfen sämtliche SiO_2 zur Wägung gelangte. Die gleiche Behandlung der SiO_2 -Lsg. mit HNO_3 ergab zunächst einen Verlust von 0,13%, einschließlich der „kleinen“ SiO_2 aber ein Plus von 0,36%. Bei derselben Behandlung der SiO_2 -Lsg. mit H_2SO_4 konnte nur bis zum Auftreten von weißen Dämpfen eingedampft werden. Erhalten wurde hier zunächst ein Verlust von 3,46%, der aber durch die kleine SiO_2 in ein Plus von 0,24 verwandelt wurde.

Ein Gemisch von 50 ccm konz. HCl und 100 ccm W. löst bei 100° innerhalb 2 Stdn. 0,12%₀₀, bei 18° innerhalb 12 Stdn. 0,03%₀₀, ein Gemisch von 75 ccm HCl

und 75 ccm W. bei 100° 0,14‰, bei 18° 0,03‰, ein Gemisch von 100 ccm HCl u. 50 ccm W. bei 100° 0,33‰, bei 18° 0,05‰ $\text{Si}(\text{O}_2\text{H})_4$. Ein Gemisch von 50 ccm HNO_3 und 100 ccm W. löste bei 100° 0,10‰, bei 18° 0,02‰, ein solches von 75 ccm HNO_3 und 75 ccm W. bei 100° 0,08‰, bei 18° 0,03‰, ein solches von 100 ccm HNO_3 und 50 ccm W. bei 100° 0,04‰, bei 18° 0,03‰ $\text{Si}(\text{O}_2\text{H})_4$. Ein Gemisch von 50 ccm H_2SO_4 und 100 ccm W. löste bei 100° 0,02‰, bei 18° 0,04‰ $\text{Si}(\text{O}_2\text{H})_4$. (Ann. Chim. analyt. appl. 19. 45—49. 15/2. Genf. Analyt. Lab. d. Univ. Lab. von DUPARC.)
DÜSTERBEHN.

F. Fettweis, Über die Analyse von Schnelldrehstahl. Die Analyse von Schnelldrehstahl kann vereinfacht werden, wenn das verschiedenartige Verhalten von Chrom, Vanadin und Molybdän gegenüber Oxydations- und Reduktionsmitteln berücksichtigt wird. Molybdänsäure wird in stark schwefelsaurer Lsg. durch Ferrosulfat, sowie durch schweflige S. nicht reduziert. Bei der üblichen Chrombest. mit Ferrosulfat und Kaliumpermanganat, sowie bei der Vanadinbest. mit schwefliger S. braucht also auf die Ggw. von Molybdän keine Rücksicht genommen zu werden. Vanadinbest. mit KMnO_4 müssen in h. Lsg. vorgenommen werden, weil mit sinkender Temp. die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt, Chromoxyd hingegen wird bei Zimmertemp. durch KMnO_4 nicht verändert, wohl aber langsam bei höherer Temp. Bei einer mittleren Temp. ist es nun möglich, Vanadintetroxyd mit hinreichender Geschwindigkeit durch KMnO_4 zu oxydieren, ohne daß Chromoxyd angegriffen wird. Man kann dieses Verhalten auch benutzen, um Chromsäure in Ggw. von Vanadinsäure mit Ferrosulfat und KMnO_4 zu titrieren. Bei der Vanadinbest., die auf Trennung der Vanadinsäure von Eisen durch NaOH, Reduktion der schwefelsauren Lsg. durch schweflige S. und Titration mit KMnO_4 beruht, ist es notwendig, vor dem Fällen mit NaOH die größte Menge des Eisens durch Ausschütteln mit Ä. zu entfernen, das Vanadin durch H_2O wieder in Vanadinsäure zu verwandeln und dann erst die Fällung mit NaOH vorzunehmen. (Stahl u. Eisen 34. 274—75. 12/2. Willich b. Crefeld.)
JUNG.

C. Reese und J. Drost, Ein einfaches, genaues und zuverlässiges Verfahren der quantitativen Bestimmung von Blei im Trinkwasser. Das Prinzip der colorimetrischen Best. beruht darauf, daß ein bleifreies W. gleicher Herkunft bei den Vergleichsverss. verwendet wird, u. daß dadurch die durch die gleichen Mengen Blei unter gleichen Bedingungen mit H_2S hervorgerufenen Färbungen durch organische Substanz und Eisen nicht die Unters. stören. Man verwendet zur Herst. der colorimetrischen Vergleichsfärbung eine Bleilösung, welche 0,160 g reines getrocknetes Bleinitrat in einem Liter = 0,1 mg in 1 ccm enthält. 1 l bleihaltigen W., resp. 1 Weinflasche voll, an der der Stand des W. markiert wird, wird in ein Becherglas übergeführt, nachdem das Wassergefäß mit 2 ccm konz. Salzsäure angesäuertem dest. W. ausgespült worden ist. Dann wird so viel abgedampft, daß man das W. auf das ursprüngliche Volumen auffüllen kann. Durch Eisenoxydverbb. getrübe W. müssen bis zu deren völligen Lsg. erhitzt werden. Vor dem Auffüllen werden jedesmal 4 g krystall. Natriumacetat zur Bindung der Salzsäure zugefügt. In genau gleicher Weise wird regelmäßig eine Probe desselben W., welches nicht mit Blei in Berührung gekommen ist, behandelt. Läßt ein Wasser einen höheren Bleigehalt als 2 mg im Liter vermuten, so werden für die colorimetrischen Vergleiche je nach dem Bleigehalt 50, 25, 20 ccm usw. W. auf 100 mit dest. W. verdünnt. Es ist empfehlenswert, zunächst Verss. mit Wassermengen anzustellen, deren Bleigehalt auf 100 ccm im Colorimeter bis 0,1 mg = 1 ccm Bleinitratlg. beträgt, u. nachdem man hier den Bleigehalt möglichst genau festgestellt, mit der doppelten Menge W. einen Kontrollvergleich anzustellen. Zu 100 ccm

Lsg. im Colorimeterrohr werden dann je 3 ccm 10%ig. Essigsäure und 10 ccm frischbereitetes Schwefelwasserstoffwasser gegeben. Vermutet man den Gehalt der zu prüfenden Lsg. unter 1 mg im Liter, so macht man sich praktisch zunächst eine Skala mit 0,3, 0,6 und 0,9 ccm der Bleinitratlsg. Findet man dann den annähernden Gehalt, z. B. bei 0,4 ccm Bleilsg., so braucht man nur nochmals eine Skala von 0,4 u. 0,5 u. der gleichen Menge des Untersuchungsobjektes anzusetzen, um zu dem Endergebnis zu kommen. Bei den entscheidenden Verss. soll man nicht länger gestandene Lsgg. mit frisch bereiteten vergleichen, da die Lsgg. beim Stehen etwas nachdunkeln. Man kann auch nach WINKLER (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 38; C. 1913. I. 842) verfahren. Ein Eisengehalt scheint auf den Ausfall der Analyse nicht von Einfluß zu sein. Bis zu 0,1 mg läßt sich das Blei nach diesem Verf. in befriedigender Weise nachweisen. Durch Eindampfen des Untersuchungsobjektes u. Vergleichswassers in salzsaurer Lsg. etwa bis zur Hälfte und Ausführung der Analyse in der gleichen Weise wie oben kann man noch geringere Mengen Blei bestimmen. Vor und nach dem Zusatz von Schwefelwasserstoff ist kräftiges Schütteln unbedingt erforderlich.

Auch die Best. von Blei und Kupfer nebeneinander gelingt unter Verwendung des gleichen W., welches mit Blei und Kupfer nicht in Berührung gekommen ist, als Vergleichswasser sehr gut. Wenn man der von WINKLER (l. c.) gegebenen Anregung folgt und voraussetzt, daß die durch Kupfersalze verursachte Färbung mit H_2S , in Ggw. von Chlorammonium ziemlich die gleiche Stärke hat, wie beim Blei. Vf. versuchten daher aus der Differenz der in saurer und alkal. Lsg. — letztere in Ggw. von Cyankalium — entstehenden Färbung auf den Gehalt von Blei u. Kupfer zu schließen. Es scheint bei dieser Best. auf die Reinheit der neutralen Chlorammoniumlsg. anzukommen, in die man vor der Best. H_2S einleiten und mit gereinigtem Asbest stehen lassen soll, wonach man über gereinigtem Asbest abfiltriert. Die Rk. in alkal. Lösung erfolgt gleichfalls in Colorimeterröhren mit je 100 ccm W. und Ammoniumchloridlsg., welche so hergestellt ist, daß 100 g des Salzes in so viel 5%ig. NH_3 gelöst sind, bis die Lsg. 500 beträgt. Identifizieren kann man das Kupfer nach dem Vorschlage von WINKLER. (Gesundheitsingenieur 37. 129—33. 21/2. Kiel. Nahrungsmittelunters.-Amt d. Landwirtschaftskamm. der Provinz Schleswig-Holstein.)
PROSKAUER.

Arthur P. Tanberg, *Die Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel bei der Bestimmung von Hydroxylgruppen mittels Alkylmagnesiumhaliden*. Vf. schlägt an Stelle des von HIBBERT (Journ. Chem. Soc. London 101. 328; C. 1912. I. 1501) verwendeten Amyläthers wasserfreies, reines Pyridin vor. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 335—37. Februar 1914. [18/12. 1913.] Swarthmore, Pa. Swarthmore College.)
STEINHORST.

Ida Smedley Mac Lean, *Die Bestimmung der Brenztraubensäure*. Verfasserin bestimmt die Brenztraubensäure indirekt: sie fällt die S. in essigsaurer Lsg. mit Phenylhydrazin, filtriert durch einen Goochtiigel vom gebildeten Hydrazon ab und oxydiert das Filtrat bei Zimmertemp. mit FEHLINGScher Lsg. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wird abfiltriert, in Ferrisulfat gel. und das gebildete Ferrosulfat mit $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganatlsg. titriert. Die Ggw. von Glucose ist ohne störenden Einfluß auf die Best. Die Methode ist genauer als die bisher bekannt gewordenen gravimetrischen Methoden. (Biochem. Journ. 7. 611—15. Dezember [11/11.] 1913. LISTER Institute of preventive Medicine.)
FRANCK.

William M. Dehn und Frank A. Hartman, *Die colorimetrische Pikratmethode zur Bestimmung der Kohlenhydrate*. Die von den Vf. verwendete Methode hängt von der B. einer roten bis braunen Farbe ab, die entsteht, wenn Lsgg. von Kohlen-

hydraten mit Na_2CO_3 -Lsg. von Pikrinsäure erhitzt werden. Die verwendete Pikrinsäurelsg. wird so hergestellt, daß 2 g S. und 4 g wasserfreie Soda im Liter enthalten sind. Ausgenommen Fructose, erhält man bei Zimmertemp. keine Farb-reaktion. Beim Kochen geben alle Kohlenhydrate außer Sucrose und Raffinose eine Farbreaktion. Eine Standardfarblsg. wird wie folgt hergestellt: 0,95 g reiner Rohrzucker in 100 ccm W. wird mit 5 ccm konz. HCl 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wird ein Überschuß von Soda und 100 ccm Pikratlsg. hinzugegeben. Nach 5 Minuten langem Kochen wird auf 1 l verdünnt. Die Farbe dieser Lsg. ist äquivalent einer Lsg., die 1 g wasserfreies Monosaccharid im Liter enthält. Für colorimetrische Unterss. werden 100 ccm auf 1 l zu einer 0,01%ig. Lsg. verdünnt. Die Art der Berechnung des Gehaltes von Kohlenhydratgemischen an einzelnen Zuckerarten ist aus dem Original ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 403—9. Februar 1914. [7/11. 1913.] Seattle, Wash. Univ. of Washington. Chem. Lab.)

STEINHORST.

William A. Davis und Arthur John Daish, Über quantitative Bestimmung von Kohlenhydraten in Pflanzenextrakten und eine neue Methode zur Bestimmung von Maltose in Gegenwart anderer Zuckerarten. Die bekannten Methoden zur Best. der einzelnen Zuckerarten wurden einer Prüfung unterzogen und eine Reihe von Fehlerquellen festgestellt. Gewisse Hefenarten, wie *Saccharomyces marxianus*, *S. anomalus* und *S. exiguus*, enthalten keine Maltase und können daher Maltose nicht vergären. Auf diese Eigenschaft der Hefen gründen die Vf. eine Methode zur Best. von Maltose in Ggw. anderer Zuckerarten. Folgender Analysengang wird für Pflanzenextrakte empfohlen. Der Extrakt wird im Vakuum eingedampft, auf 500 ccm aufgefüllt, ein Teil zur Best. der Trockensubstanz verwendet, der Rest mit basischem Bleiacetat in üblicher Weise behandelt. Aus 300 ccm wird Blei ausgefällt und das Filtrat auf 500 ccm aufgefüllt. In 125 ccm dieser Lsg. wird das direkte Reduktionsvermögen u. das Drehungsvermögen bestimmt. 250 ccm werden invertiert, und zwar teils mit Invertase, teils mit Citronensäure. Aus 300 ccm der ursprünglichen Lsg. wird das Blei mit H_2S ausgefällt, aus dem Filtrat H_2S durch einen Luftstrom verjagt, je 50 ccm des aufgefüllten Filtrats mit einer der Hefenarten und außerdem 50 ccm mit Bäckerhefe vergoren und das Reduktionsvermögen bestimmt. Die Differenz zwischen den Reduktionen der mit Spezialhefen u. der mit Bäckerhefe vergorenen Lsgg. ist die von Maltose herrührende Reduktion. Die Pentosen werden in Furfurol übergeführt und als Phloroglucide gewogen. Die von Maltose und den Pentosen herrührende Reduktion wird von der direkten Reduktion abgezogen. Die Differenz rührt von Dextrose und von Lävulose her. Das Verhältnis dieser beiden Zuckerarten wird aus dem Reduktionsvermögen und dem korrigierten spezifischen Drehungsvermögen berechnet. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 116—19. 24/2. [7/1.] Versuchsstation Rothamstead.)

JUNG.

A. Monnier, Bestimmung der diastatischen Wirksamkeit der Malzextrakte. Vf. hat das Verf. von LINTNER zur Best. des Maltosegehaltes des Biermalzes in der Weise abgeändert, daß er zunächst den Maltosegehalt des Malzextraktes durch FEHLINGSche Lsg. bestimmte und sodann dem Gemisch von Malzextrakt u. Stärkelsg. anstatt der vorgeschriebenen 5 ccm FEHLINGScher Lsg. ein um das der gefundenen Maltosemenge entsprechend vergrößertes Volumen dieses Reagenses zusetzte. Vf. empfiehlt ferner, die empirische LINTNERSche Zahl durch eine solche zu ersetzen, welche angibt, wieviel Maltose durch 100 g Malzextrakt aus der Stärke in einer Stde. bei 18° gebildet werden. Extrakte, von denen 10 g 10—16 g Maltose erzeugen, können als sehr reich, solche, von denen 10 g 5—10 g Maltose bilden, als relativ reich an Diastase bezeichnet werden, während solche, von denen 10 g

weniger als 3 g Maltose erzeugen, als minderwertig gelten müssen. (Ann. Chim. analyt. appl. 19. 51—54. 15/2. Genf.) DÜSTERBEHN.

Hans Kreis und Charles Arragon, *Zur Säurebestimmung in Mehlen*. Erwidern auf die Abhandlung von RAMMSTEDT (S. 77), in welcher die Methode der Vf. zur Säurebest. in Mehlen kritisiert wurde. Der Einwand, daß nach dieser Methode infolge von Säurebildung durch Enzyme und Bakterien die Resultate zu hoch ausfallen, wurde experimentell widerlegt. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 120. 24/2. [5/2.] Basel, Lausanne.) JUNG.

M. Wagenaar, *Die Anwendung von Hefe bei der Bestimmung des Zuckergehaltes der kondensierten Milch*. Bei der Best. der Zuckerarten der kondensierten Milch (Rohr-, Invert- und Milchzucker) muß sowohl die polarimetrische, wie die Reduktionsmethode angewandt werden. Durch Gebrauch von bestimmten Hefearten (*Saccharomyces cerevisiae*) kann die polarimetrische Methode vermieden werden. Man kann auch gewöhnliche Bäckerhefe verwenden. Zunächst wird das Reduktionsvermögen vor der Inversion bestimmt (Invert + Milchzucker); das Reduktionsvermögen nach der Inversion gibt den Gehalt an Invert-, Rohr- + Milchzucker an. Das Reduktionsvermögen der vergorenen Lsg. gibt den Gehalt an Invert- + Rohrzucker an. — Die kondensierte Milch wird auf das Zehnfache verd.; 100 ccm der Lsg. werden mit 15 ccm Asaprolreagens versetzt; 25 ccm des Filtrats werden auf 100 ccm verd. und in 10 ccm nach Inversion das Reduktionsvermögen bestimmt. Ein Teil der verd. Lsg. wird mit Hefe versetzt. Die Gärung wird bei 37° vorgenommen und ist nach 24 Stdn. beendet. Man kocht die Fl. einige Minuten und filtriert. In dem so erhaltenen Serum wird der Milchzucker bestimmt. (Pharmaceutisch Weekblad 51. 173—78. 14/2. Utrecht.) SCHÖNFELD.

Max Federer, *Zur Bestimmung der Alkalien im Blute*. Der Vf. schildert die einzelnen Operationen bei dem üblichen Gang der Analyse, wie sie sich bei einer Reihe von *Alkalibest. im Blute* als zweckmäßig erwiesen haben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 232—35. 26/1. 1914. [23/12. 1913.] Chem. Abt. des Patholog. Inst. der Univ. Berlin.) JUNG.

P. Heermann, *Die Bestimmung des freien Ätzalkalis in Seifen*. Die von BOSSHARD und HUGGENBERG (S. 703) in einer Tabelle zusammengestellten, sehr stark auseinandergelassenen Werte für die Best. von Ätzkalium in Seifen nach dem vom Vf. vorgeschlagenen *Chlorbariumverf.* können nur auf die Ungleichheit der Ware zurückgeführt werden. Um den Alkaligehalt einer Seife zu bestimmen, ist es notwendig, eine Generallsg. des Originalmusters herzustellen und diese Lsg. zu verteilen und zu untersuchen. Verfährt man auf diese Weise, so gibt das Verf. gut übereinstimmende Werte. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 135—36. 3/3. [17/1.] Berlin.) JUNG.

William M. Dehn und Frank A. Hartman, *Ein Vergleich der verschiedenen Konservierungsmittel für Harn*. Ein ideales Konservierungsmittel für Harn muß löslich, nicht flüchtig und neutral oder schwach sauer sein. Für verschiedene Zwecke müssen verschiedene Konservierungsmittel Verwendung finden, kein derartiges Mittel kann die Nichtänderung der Zuss. verhindern. Geringwertige Konservierungsmittel für Harn sind: Formaldehyd, Wasserstoffsuperoxyd, Phenol, Borsäure, Gallussäure, HCl, H₂SO₄, borsaures Na und benzoesaures Na. Bessere Konservierungsmittel sind Chlf., Toluol, Ä. u. Thymol. Die besten Konservierungsmittel sind Salicylsäure, Strychninsulfat, Natriumarsenit u. wahrscheinlich Sandel-

holzöl. Die Einzelheiten der Unterss. sind aus dem Original ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 409—17. Februar 1914. [7/11. 1913.] Seattle, Wash. Univ. of Washington. Chem. Lab.)
STEINHORST.

Ed. Schmiz, *Zur Eiweißfrage nach Hexamethylenetetramin*. Vf. weist die Einwände PFAUS (S. 824) zurück und führt den Nachweis, daß schon eine 0,1%ige wss. Hexamethylenetetraminlg. den gelben Nd. mit ESBACHs Reagens gibt. Er hält seine früheren Behauptungen (S. 81) voll und ganz aufrecht. (Pharmaz. Ztg. 59. 187. 4/3. Brakel bei Dortmund.)
GRIMME.

P. Lindner, *Ein einfaches photographisches Verfahren im Dienste der biologischen Analyse*. Der Vf. hat das Kopieren mit Gaslichtpapier mit intensivem Licht zur Aufnahme von in Bewegung befindlichen Älchen usw. mit großem Erfolge angewandt. Im verdunkelten Zimmer wurde von der Bogenlampe ein Bündel paralleler Strahlen mit Hilfe eines Spiegels auf den zu photographierenden Gegenstand, der sich in einem Kolben befindet, gerichtet. Der Spiegel war so abgeblendet, daß die Blendöffnung gerade mit der Öffnung des Momentverschlußapp. übereinstimmte. Die hintere Wand des Kolbens war mit Gaslichtpapier umspannt. Die Lichtwrkg. betrug $\frac{1}{90}$ Sekunde. Die Vorteile der Anwendung von parallelen Lichtbündeln sind nebst anderen folgende: 1. vollkommene Schärfe in den Umrissen; 2. genaue Wiedergabe der natürlichen Größenverhältnisse; 3. das Bild ist ein Negativ, wodurch für manche Objekte eine größere Übereinstimmung mit dem wirklichen Bilde zustande kommt. (Wehschr. f. Brauerei 31. 87—88. 28/2.)
SCHÖNFELD.

Eckardt, *Die Lebertranemulsion des Handels und deren Fettbestimmung*. Vf. benutzt zur Fettbest. eine RÖHRIGSche Stehbürette (Bezugsquelle: FRANZ HUGERSHOFF-Leipzig) und verfährt wie folgt. Kochen von 50 g Emulsion mit 20—25 ccm HCl (25%lg) 5 Minuten lang, quantitatives Einbringen der Fl. in die Bürette unter Nachspülen mit Ä., nach dem Absitzen wss. Lsg. mit W. bis zur Marke 100 bringen, äth. Lsg. mit Ä. bis zur Marke 50, umschütteln und wieder absitzen lassen. 25 ccm der äth. Fl. abziehen und in gewogenem Schälchen verdampfen. Gewicht des getrockneten Öles $\times 4 = \%$ Lebertran. (Pharmaz. Ztg. 59. 188. 4/3. Lab. Vincs.)
GRIMME.

W. O. Snelling und C. G. Storm, *Die Untersuchung von Schwarzpulver*. Beschreibung der im Bureau of mines üblichen Methoden. Die „gravimetrische Dichte“ oder das scheinbare spezifische Gewicht wird durch Auswägen eines mit dem Pulver gefüllten Meßgefäßes auf einer eigens konstruierten Schnellwaage (Abbildung im Original), die absolute Dichte, d. h. die Dichte der einzelnen Körner ohne Luftzwischenraum, mit einem von SNELLING konstruierten Densimeter bestimmt. — Die Best. der Feuchtigkeit erfolgt durch 3-tägiges Trocknen über H_2SO_4 ; in der Regel tritt schon nach ca. 24 Stdn. Gewichtskonstanz ein. Bei 5-stdg. Erwärmen auf 70° erhält man ebenfalls genügend genaue Werte, während sich bei 100° außer Feuchtigkeit auch Schwefel verflüchtigt. — Salpeter wird indirekt durch wiederholtes Auslaugen mit h. W. und Trocknen des Rückstandes bei 70°, direkt durch Eindampfen eines aliquoten Teils des wss. Extrakts, Behandeln mit wenig HNO_3 zwecks Zerstörung organischer Substanz und Erhitzen bis zum Schm. bestimmt. In Gemischen von KNO_3 u. $NaNO_3$ bestimmt man das K am besten nach der Kobaltnitritmethode von DRUSHEL-BOWSER; das Verhältnis $KNO_3 : NaNO_3$ läßt sich annähernd genau auch aus dem Gesamtgewicht der Nitrate in dem im Nitrometer bestimmten Stickstoffgehalt feststellen. — Zur Best. des Schwefels behandelt man den nitratfreien Rückstand $\frac{3}{4}$ Stdn. lang mit CS_2 im Extraktionsapp. von

WILEY (Abbildung im Original); außer CS_2 eignet sich auf 130° erhitztes Anilin gut zum Lösen von S. Wurden zur Pulverbereitung statt Stangenschwefel Schwefelblumen verwendet, so ist die Extraktion mit CS_2 unvollständig. Nach Entfernung der Nitrate sind die Resultate der Schwefelextraktion exakter als in Ggw. derselben. Die Feuchtigkeit des Pulvers beeinflußt die Best. des S nicht wesentlich. — Der Aschengehalt der schließlich zurückbleibenden Holzkohle beträgt gewöhnlich 0,5 bis 1% des ursprünglichen Pulvers. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 9. 21—23. 15/1.)
HÖHN.

Technische Chemie.

A. Bahrdt, *Die Wasserenthärtung nach dem Permutitverfahren.* Die Enthärtungsanlage wird eingehend beschrieben. Vergleichende Unters. mit dem alten Kalksodaverf. ergaben folgende Schlüsse: Das Kalksodaverf. ist von sehr allgemeiner Anwendung, erfordert jedoch ständige fachmännische Beaufsichtigung. Das Permutitverf. ist in seiner Verwendbarkeit beschränkter. Für Wässer, die sich durch Sandfiltration nicht vollständig klären lassen, sowie für solche von sehr hoher Alkalinität und Härte ist das reine Permutitverf. nicht direkt zu empfehlen. Dort jedoch, wo klares W. von normaler Zus. vorliegt, gibt es ein durchaus brauchbares Kesselspeisewasser. Die Wirkungsweise ist sicher, und das Verf. einfach und leicht zu beaufsichtigen. Bei bicarbonatreichem W. empfiehlt sich das kombinierte Kalkpermutitverf. (Chem. Ind. 37. 122—30. 1/3. Moskau. Zentrallab. des Finanzministeriums.)
GRIMME.

F. A. Ebert, *Über Wassersterilisierung mittels ultravioletter Strahlen des Quecksilberdampflichtbogens.* Vf. beschreibt einige Wassersterilisatoren für 600 l stündlich, von denen der eine den Handelsnamen „Industrie“ führt, der andere das Modell „Hausgebrauch“ vorstellt. Die Wrkg. der Sterilisation mit diesen Apparaten war eine vollkommene. Das W. wird nicht erwärmt, sondern verläßt den App. klar und frisch, die Bestrahlung verändert nicht die Zus. des W. hinsichtlich der festen Bestandteile und der Gase. Die Sterilisatoren sind äußerst einfach, verlangen keinen Raum und nehmen nur wenig Bedienung in Anspruch. Die Sterilisatoren beruhen auf der Konstruktion der Uviollampen. (Gesundheitsingenieur 37. 170 bis 171. 7/3. Berlin-Pankow.)
PROSKAUER.

P. Schmidt, *Über die Erkennung der Bleivergiftung.* (Vgl. PETRIK, S. 826.) Das Blei ist vor allem ein Blutgift. Die ersten schädigenden Wrkgg. bestehen zu meist in der Zerstörung eines Teiles der roten Blutkörperchen. Die zum Ersatz neu gebildeten roten Elemente sind dadurch charakterisiert, daß sie bei bestimmter Behandlungsweise im gefärbten (Methylenblau oder Azur) Blutausschlag aus Glas als getüpfelte Scheiben erscheinen. Die Zahl der Tüpfelzellen bei Leuten aus verschiedenen Bleiberufen nimmt solchergestalt zu, daß man aus ihrer Häufigkeit u. der Zahl der damit behafteten Arbeiter auf die Gefahrengroße des Betriebes schließen kann. — Bei Bleivergiftungen (und anderen Krankheiten, bei denen Blut zerstört wird) ist das Hämatoporphyrin im Harn vermehrt. Tüpfelzellen und vermehrtes Hämatoporphyrin können gefunden werden, ohne daß über Krankheits-symptome geklagt wird. Eine plötzliche Vermehrung der Tüpfelzellen und des Hämatoporphyrins bis zu hohen Werten dürfte ein ungünstiges Symptom sein. (Sprechsaal 47. 57—58. 22/1. Hygien. Inst. Univ. Leipzig.)
BLOCH.

W. Pukall, *Bleifreie Glasuren.* (Vgl. PETRIK, S. 826.) Das Gelingen der bleifreien Glasuren ist in allen Fällen abhängig vom Brennverf. Es werden da-

hingehende Anregungen gegeben. (Sprechsaal 47. 77—79. 29/1. Lab. u. Werkstätten d. keram. Fachschule Bunzlau.)
BLOCH.

A. Berge, Frittenglasuren. Es werden im Anschluß an die Anregungen von PUKALL (vgl. vorsteh. Ref.) Frittenglasuren mit Mühlenversatz beschrieben, wie sie für Steingut und feine Irdenware Verwendung finden, mit besonderer Berücksichtigung der bleifreien. (Sprechsaal 47. 97—99. 5/2. 113—15. 12/2. Lab. u. Werkstätten d. keram. Fachschule Bunzlau.)
BLOCH.

Reinhold Rieke und Kurd Endell, Über die Entglasung von Quarzgläsern. Es wurde die Entglasung von reinem, klar geschmolzenem Quarzglas aus Bergkrystall studiert, weiter wurde das Verhalten verschiedener Quarzglassorten (durchsichtiges Quarzglas aus Bergkrystall, durchscheinendes Quarzglas = *Vitreosil*, undurchsichtiges Quarzglas = *Sidio*, Titanglas mit 0,28% TiO_2 und Zirkonglas mit geringem ZrO_2 -Gehalt = *Siloxyd*) bei höheren Temp. verglichen. Die Resultate der Unters. werden folgendermaßen zusammengefaßt: Alle Quarzglassorten werden bei längerem Erhitzen auf höhere Temp. krystallinisch, indem sie sich in Cristobalit umwandeln. Da das spez. Gewicht der geschmolzenen Kieselsäure 2,21 beträgt, dasjenige des Cristobalits dagegen 2,33, so kann aus der Zunahme des spez. Gewichtes nach dem Erhitzen der Grad der Entglasung annähernd bestimmt werden. — Der Grad der *Cristobalitbildung (Entglasung)* ist von der Größe der Oberfläche, von der Temp. und von der Erhitzungsdauer abhängig; während die Entglasung bei 1100—1200° sich erst nach mehrstündigem Erhitzen bemerkbar zu machen beginnt, nimmt sie mit steigender Temp. bis kurz unterhalb des bei ca. 1685° gelegenen F. des Cristobalits stark zu, und zwar annähernd proportional der Erhitzungsdauer. — Das geringste Krystallisationsbestreben zeigt klar geschmolzenes, durchsichtiges, möglichst blasenfreies Quarzglas. Fein verteilte Bläschen, wie sie in den durchscheinenden bis undurchsichtigen „Quarzgut“-Sorten zahlreich vorkommen, begünstigen die Entglasung. Dieselbe Wrkg. haben oberflächliche Verunreinigungen, sowie im Glase suspendierte, feinste Teilchen, wie sie in dem Titandioxyd oder Zirkonoxyd enthaltenden Siloxyd auftreten; wahrscheinlich ist dieses die Ursache der schnellen Entglasung dieser Gläser. — Da die für den praktischen Gebrauch schädliche Wrkg. der Entglasung, nämlich das Brüchigwerden des Materials und die Vergrößerung seiner Gasdurchlässigkeit, nicht bei der B. des Cristobalits eintritt, sondern erst bei der Umwandlung des bei hoher Temp. entstandenen β -Cristobalits in α -Cristobalit bei 230°, so kann man die Haltbarkeit von Quarzglasgeräten bei höheren Temp. wesentlich verlängern, indem man sie vom ersten Gebrauch an niemals unter 300° abkühlt. (Silikat-Zeitschrift I. 1—8. 1913. Chem.-techn. Versuchsanstalt bei d. Kgl. Porzellan-Manufaktur Charlottenburg.)
BLOCH.

Kurd Endell, Über Kornvergrößerung und Sinterung. Der Inhalt der Arbeit wird folgendermaßen zusammengefaßt: I. Kornvergrößerung. Mit Ausnahme der seltenen Beobachtungen, in denen Radium- oder ultraviolette Strahlen Kornvergrößerung hervorbringen, wie beim Schwefel oder Selen, sind folgende Ursachen der Kornvergrößerung bekannt: 1. Die plötzliche Energieabgabe bei Temperaturerhöhung, häufig verbunden mit Stabilitätswechsel. Beispiele: Entglasung unterkühlter Schmelzen u. Verglimmen einiger Hydroxyde, bezw. Oxyde (es wurden mit R. RIEKE Erhitzungskurven aufgenommen von Tonerde „aus Nitrat“, Titansäuregel, rotbraunem Eisenoxydgel, Chromsäuregel u. Zirkonsäuregel), sowie der pyrognomischen Mineralien. Bei der Entglasung u. den pyrognomischen Mineralien wird die Energieabgabe bedingt durch die freiwerdende Krystallisationswärme beim Über-

gang vom amorphen in den kristallisierten Zustand. — 2. Die intermediäre Verdampfung kleinster Teilchen entsprechend OSTWALDs Prinzip, daß größere Teilchen auf Kosten kleinerer wachsen. Beispiele: Reine Metalle, besonders Kupfer und Platin, Molybdänsäure, Calciumoxyd, Magnesiumoxyd, Calciumcarbonat. Die scheinbare Zunahme des spez. Gewichts bei verschieden hoch erhitztem Magnesium-, Aluminium- und Eisenoxyd wird mit Innenschrumpfung und Kornvergrößerung in Zusammenhang gebracht. — 3. Die intermediäre Lösung kleinster Teilchen nach OSTWALDs Prinzip. Es genügen dabei sehr geringe Mengen, die ständig ergänzt werden. Beispiele: Reifung der Silberhaloide in erstarrter Gelatine durch Chlornatrium, Ammoniakdampf (Licht als Beschleuniger der Kornvergrößerung bei Quecksilberjodid), kolloide Metallagg., chemische Ndd., Umkristallisation der Gele der Kieselsäure und Tonerde, sowie einiger Tone innerhalb geologischer Zeiträume, Eutektiken als Lösungsmittel bei hoch erhitzten Metallegierungen, Meteoriten, nicht reinen Metalloxyden. Die drei letzt genannten Beispiele leiten bereits über zur Sinterung.

II. Sinterung. Für Sinterung ist nach dem heutigen Sprachgebrauch ein Zusammenbacken hoch erhitzter MM., die dadurch nach der Abkühlung verfestigt werden, charakteristisch. Dies setzt voraus, daß mindestens zwei Stoffe oder wenigstens zwei Phasen eines Stoffes anwesend sind. Wichtig sind für die Sinterung *Rkk. infolge von Diffusion in festem Zustand*, über die eine durch eigene Versuche an Metalloxydgemischen ($MgCO_3 + SiO_2$, $MgO + Al_2O_3$, $ZnO + SiO_2$, $BaSO_4 + SiO_2$ u. $+ Al_2O_3$; es bilden sich zunächst basische *Silicate*, wahrscheinlich Orthosilicate) ergänzte Zusammenstellung gegeben wird. Derartige chemische *Rkk.* im Festen bereiten Sinterungsvorgänge vor. — Bei der Sinterung reagieren meist wenig fl. mit viel festem Material (JESSERS „präliquide“ Mineralbildung, Zbl. f. Chemie u. Analyse d. hydraul. Zemente 2. 65; C. 1911. II. 1069). Als keramische und metallurgische Beispiele für Sinterungsvorgänge werden erläutert: Portlandzement, Magnesiaziegel, Silicaquarzite und Silicasteine, Erzbriketts, bezw. Erzagglomerierungsprodd. Auf die Bedeutung für die Fragen der keramischen Flußmittelwrkg. und der Kontaktmetamorphose in der Natur wird kurz hingewiesen. (Silikat-Zeitschrift 2. 14 SS. [Dez. 1913.] Sep. vom Vf. Lab. f. bauwiss. Technol. Techn. Hochschule Berlin.)

BLOCH.

D. A. Lyon, *Einige aktuelle metallurgische Probleme*. Vf. bespricht eine große Anzahl Einzelprobleme, welche in der Metallurgie von Eisen und Stahl entstanden sind, dann solche, welche sich insbesondere aus der Hochofenarbeit entwickelt haben, ferner Probleme, welche in Verb. mit der Arbeit mittels elektrischer Öfen stehen, schließlich noch eine Reihe Probleme der Zinkschmelze und die Hydrometallurgie des Kupfers. Einzelheiten im Original. (Journ. Franklin Inst. 177. 187—222. Februar 1914. [4/12.* 1913.] Pittsburgh, Pa., U. S. Bureau of Mines.)

LEIMBACH.

Max Schlötter, *Haftintensität und Legierung elektrolytischer Metallniederschläge*. Es werden die Bedingungen für die *Haftintensität elektrolytischer Metallniederschläge* besprochen, sowie die Beobachtung, daß in besonderen Fällen der Nd. auf dem Grundmetall so fest haftet, daß eine Trennung nicht mehr möglich ist. Die mkr. Unters. spricht dafür, daß hier Legierungen vorliegen. (Chem.-Ztg. 38. 289 bis 291. 3/3.)

JUNG.

Richard Meyer und Siegfried Schuster, *Über die Ursache der Oxydation von Schriftmetallen*. Eingehende Unterss. führten zu dem Ergebnis, daß die Oxydierbarkeit der *Lettern* nicht durch die chemische Zus. bedingt ist, sondern durch die Art des Gießens und die Behandlung der *Lettern* beim Reinigen und Auf-

bewahren. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 121—27. 3/3. [14/1.] Chem. Lab. d. Techn. Hochsch. Braunschweig.) JUNG.

P. Rohland, *Die Oxydation des Eisens und die Schutzanstriche*. Besprechung der Bedingungen, unter welchen das Eisen sich oxydiert, mit besonderer Berücksichtigung der anorganischen Schutzanstriche. (Farbenzeitung 19. 1123—24. 21/2. Stuttgart.) BLOCH.

A. Schweizer und G. Loos, *Beiträge zur Kenntnis der Methode der Saftreinigung*. Zahlreiche Sulfitations-Defekationsverss., sowie Carbonatationsverss. führten zu folgenden Resultaten: Die beste *Saftreinigung* erzielt man durch anfänglichen hohen Kalkzusatz. Zugabe von CaO, verbunden mit SO₂-Saturation, an den durch Sulfitation-Defekation erhaltenen Saft, verursacht eine Verfärbung des letzteren (vgl. SCHWEIZER, Archief v. Suikerind. 27. 1353; C. 1913. II. 1791). Die beste Filtrierbarkeit des ungereinigten Saftes wird durch ein gewisses Kalkminimum erreicht. Sämtliche Carbonatationsverss. ergaben das gleiche Resultat: Durch Kalkzusatz u. darauffolgende CO₂-Saturation erhält man einen heller gefärbten, an gel. Ca-Salzen reicheren Saft. (Archief voor de Suikerind. in Ned. Indië 1913. Sep. 1—11. [Nov. 1913.] „Boedoeran“, Sidoardjo.) SCHÖNFELD.

Niels C. Ortved, *Die Anwendung von Taka-Koji in Brennereien*. An Stelle des Gerstenmalzes kann in Brauereibetrieben die Diastase des *Taka-Koji* als Verzuckerungsmittel angewandt werden. Laboratoriumsverss. und praktische Verss. in der Brennerei, für die der Vf. *Taka-Koji* selbst an Stelle des diastatischen Auszuges benutzte, führten zu den folgenden Resultaten: 4% *Taka-Koji* geben in 15 bis 20 Min. eine vollkommene Umwandlung der Stärke in dem gut vorbereiteten Maischmaterial. Die Gärung ist von einem scharfen Geruch begleitet, verläuft aber sehr schnell und gibt daher am wenigsten Anlaß zu einer Infektion. Die Verzuckerungstemp. soll 50—55° betragen. Eine Nachgärung findet nicht statt. Die Ausbeute an Spiritus ist etwas höher als die von der Gerstenmalzmaische. Der Spiritus hat bei der ersten Dest. einen muffigen Geschmack; durch nochmalige Dest. im Kolonnenapp. wird er rein und mild. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 37. 20 bis 21. 8/1.) SCHÖNFELD.

Heller, *Lambic*. Bericht über die von HELLER ausgeführte Unters. von 3 belgischen *Lambicbieren* (vgl. Jahresbericht der Lehr- u. Versuchsanstalt für Brauer, München, 1912/13). (Ztschr. f. ges. Brauwesen 37. 93—94. 21/2.) SCHÖNFELD.

W. Windisch, *Beiträge zur Brauwasserfrage. II. Über die Bedeutung der Salze des Brauwassers und die Notwendigkeit ihrer exakten Bestimmung und Berechnung*. Der übliche Gang der Wasseranalyse, der bekanntlich darauf beruht, daß die einzelnen Basen und SS. bestimmt und durch stöchiometrische Berechnung zu Carbonaten usw. gebunden werden, ist nach Ansicht des Vfs. falsch. Insbesondere gilt das für CaCO₃, MgCO₃, CaSO₄ und MgSO₄. Eine neue Methode der Wasserunters. soll später beschrieben werden. (Wchschr. f. Brauerei 31. 57—60. 7/2.) SCHÖNFELD.

W. Windisch, C. ten Doornkaat Koolman und H. Krumhaar, *Beiträge zur Brauwasserfrage. III. Über eine neue Methode zur Bestimmung der Salze des Wassers*. (S. vorsteh. Ref.) Es wird an der Hand von mehreren Beispielen gezeigt, daß der Entcarbonisierungsgrad, den manche Wässer beim Kochen erreichen, absolut nicht in Einklang zu bringen ist mit dem nach der Berechnung ermittelten Verhältnis zwischen den durch Kochen ausscheidbaren Mengen von CaCO₃ und

MgCO₃. Entcarbonisierungsverss. (durch Zusatz von Kalkwasser) führten die Vff. zu einer neuen Methode zur Best. der Salze des W. Der Untersuchungsgang ist folgender: Neben der „Elementaranalyse“ des W. (Ca, Mg, SO₄, gebundene CO₂ u. Cl) wird die freie CO₂ durch Titration gegen Phenolphthalein, die ganz gebundene CO₂ durch Titration mit HCl gegen Methylorange und die Gesamt-CO₂ des W. gewichtsanalytisch bestimmt. Durch 2 Kalkfällungen wird die „Kalkkonstanz“ (d. h. der Punkt, wo das ganze CaCO₃ bis auf den l. Rest von 1,4 g im hl gefällt ist) bestimmt auf Grund der folgenden Überlegung: Die gebundene CO₂ ist an Ca und Mg gebunden. Ihr entspricht die gleiche Menge an Ca und Mg halbgebundener CO₂. Setzt man zu einem Carbonatwasser so viel Kalkwasser, daß die gesamte halbgebundene CO₂ (gemessen an der direkt bestimmten ganz gebundenen) an CaO gebunden wird, dann muß bei kurzem Kochen das gesamte CaCO₃ ausfallen (mit Ausnahme des l. Restes). Setzt man noch etwas Kalkwasser zu, so gelangt man zur „Kalkkonstanz“ im Filtrat. Dieser Punkt läßt sich durch 2 Kalkfällungen mit Sicherheit treffen. In 100 ccm W. wird nach Erreichung der „Kalkkonstanz“ und kurzem Kochen, nach Filtration und Waschen des Nd. CaO bestimmt. Die Berechnung ist im Original durch Zahlenbeispiele klagern gemacht. (Wchschr. f. Brauerei 31. 65—67. 14/2. 74—75. 21/2. 85—87. 24/2. 93—96. 7/3.)

SCHÖNFELD.

Theodor Langer, *Über die Ausbildung von Farbe und Aroma beim Darren des Malzes*. In einem Vortrag (auf den Praktikerkursen der Wiener Brauerakademie) bespricht der Vf. die physikalischen Vorgänge beim Darroprozeß und die chemischen Veränderungen, welche das Malz bei der Ausbildung von Farbe und Aroma erleidet. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 37. 90—93. 21/2.)

SCHÖNFELD.

Felix Fritz und Clara Zymandl, *Über Linoxyn*. Die nachstehende Tabelle enthält die analytischen Zahlen von festem oxydierten Leinöl (bezüglich der dabei befolgten Methode s. Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 48; C. 1913. I. 1371):

Bezeichnung	Bemerkung	Dichte	Jodzahl	Asche %	Nicht oxydierte Fettsäuren %	Oxydierte Fettsäuren %	In W. l. Fettsäuren %
Waltonöl	hart	bei 15,5° 1,0862	65,5	1,37	31,2	46,4	8,6
„	„	bei 18,5° 1,0686	61,8	1,16	30,0	48,8	7,8
„	„	bei 17,5° 1,0708	68,5	1,41	26,2	52,2	5,5
„	„	bei 21,0° 1,0734	62,0	1,34	26,8	56,4	5,5
Schnelloxydationsöl	sehr weich	—	—	—	43,5	42,1	5,7
Ablauföl „	„ „	—	96,2	0,15	49,4	42,5	2,7
„	„ „	bei 20° 1,0693	98,4	4,36	50,7	20,0	8,3

Bezüglich der analytischen Konstanten der zur Oxydation dienenden Leinöle sei auf das Original verwiesen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 21. 43—44. März. Triest.)

SCHÖNFELD.

Kayser, *Über einige Farben mit konstanter Umwandlungstemperatur*. Zur Sichtbarmachung des Heißlaufens rotierender Metallteile eignen sich Anstriche mit Pigmenten, die bei bestimmter Temp. infolge enantiotroper Umwandlung ihre Nuance auffällig ändern. Vf. beschreibt 3 Anstrichfarben, die sich bei 49—51° von Gelb in Rotorange, bzw. bei 71° von Rot in Schokoladenbraun und bei 126—127° von Scharlachrot in Gelb verfärben. (Farbenzeitung 19. 1186. 28/2. Köln. Chem. Inst. von NIEGEMANN & KAYSER.)

HÖHN.

Basilus Malenković, *Die Zukunft der Holzkonservierung mit wasserlöslichen Stoffen*. Der Vf. ist der Ansicht, daß Chlorzink und Kupfervitriol, sowie auch Sublimat durch besser wirkende Stoffe ersetzt u. dem Teerölsparverf. gleichwertige Resultate erzielt werden müssen. Mit Fluoriden und Dinitrophenolen ist das Ziel teilweise erreicht. Das Erreichte genügt aber nicht. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 132—35. 3/3. [22/1.] Neulengbach b. Wien.) JUNG.

Maurice John Burgess und Richard Vernon Wheeler, *Die Destillation der Kohle im Vakuum*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 103. 1715; C. 1913. II. 1901.) Zur Unters. der gasförmigen Prodd. der Vakuumdest. der Kohle wurde Kohlepulver in einem kugelförmigen Gefäß, dessen Hals zur Vermeidung von Überhitzung der Prodd. nach unten gerichtet war, elektrisch erhitzt; die entwickelten Gase wurden zum Teil in DEWARschen Gefäßen kondensiert, zum Teil abgepumpt. Nach Entfernung der bei gewöhnlicher Temp. abzupumpenden Gase wurden bis 200° noch weitere kleinere Mengen von okkludierten, meist höheren Paraffinen erhalten. Bei 200° beginnt eine reichliche Entw. von W., die noch bis 450° mit Unterbrechungen andauert; zu Beginn dieser Periode entstehen große Mengen von Oxyden des C; zwischen 270 und 300° entweichen H₂S und gleichzeitig erhebliche Mengen von Olefinen, deren Entw. bis 350° andauert. Bei ca. 310° erscheint ein rotbraunes Öl, das nicht notwendig ein Zersetzungsprod. sein muß; bei ca. 350° beginnt jedoch eine Zers. unter B. von Gas und eines zähen Öles, die sich mit steigender Temp. schnell verstärkt; die entweichenden Gase bestehen aus H₂S, CO₂, C₂H₄, höheren Olefinen, CO, H und Paraffinen bis zum Pentan aufwärts. Benzoldampf konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, doch ist seine B. auch sehr unwahrscheinlich, da weder Bzl., noch seine Homologen unter den bis 450° erhaltenen fl. Prodd. (vgl. das folgende Ref.) zu finden waren. Unter den Paraffinen konnten neben CH₄ und C₂H₆ Propan und Butan durch fraktionierte Dest. isoliert werden, während die Anwesenheit des Pentans aus den Ergebnissen der Explosionsanalyse folgt. Über die B. der bei tieferen Temp. entstehenden höheren Paraffine vgl. das folgende Referat.

Denkt man sich für die *Analyse* ein Gemisch von Paraffinen aus m CH₄ und n CH₂ zusammengesetzt, und bezeichnet A die Absorption durch KOH nach der Explosion und C die Kontraktion bei der Explosion, so ist $m = 1/3(2C - A)$ und $n = 2/3(2A - C)$; m ist zugleich die Anzahl der Volumina (V) der vorhandenen Paraffine; da dann $n = A - V$, so ist die Anzahl der in der Volumeinheit vorhandenen CH₂: $n/V = 2(2A - C)/(2C - A)$. Dieser Ausdruck ist für CH₄ 0, für C₂H₆ 1, für C₃H₈ 2 usw. (Journ. Chem. Soc. London 105. 131—40. Januar. Eskmeals, Cumberland.) FRANZ.

David Trevor Jones und Richard Vernon Wheeler, *Die Zusammensetzung der Kohle*. Bituminöse Kohle liefert in 5 Wochen bei 430° und 5—40 mm Druck neben Gasen (vgl. vorst. Ref.) und W. ca. 6,5% Teer, der ca. zur Hälfte unter 300° destilliert werden kann. Dieser Anteil besteht zu 40—45% aus ungesättigten KW-stoffen, die meist mehr C enthalten, als der Formel C_nH_{2n} entspricht, zu ca. 40% aus Naphthenen u. fl. Paraffinen, von denen erstere überwiegen, zu 12—15% aus Kresolen und Xylenolen, zu ca. 7% aus Homologen des Naphthalins, das selbst nicht nachzuweisen war; ferner wurde eine kleine Menge eines festen Paraffins, F. 52,5—54°, mit dem Mol.-Gew. 373,7 (C₂₆H₅₄ oder C₂₇H₅₆) und Spuren von Pyridinbasen gefunden. Bzl., Anthracen, CS₂ und feste aromatische KW-stoffe fehlten. Der Unterschied dieser Resultate und der von PICRET und BOUVIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 779; C. 1913. II. 2182) erhaltenen kann wohl auf die Verschiedenheit der Kohlen, vielleicht auch auf die sehr verschieden

schnelle Dest. zurückgeführt werden. Die B. der gasförmigen und fl. Paraffine bei der Dest. der Kohle kann nun nicht durch die thermische Zers. freier, fester Paraffine erklärt werden, da diese in viel zu geringer Menge vorhanden sind, auch ist es wenig wahrscheinlich, daß sie durch Hydrogenisation anderer KW-stoffe entstehen. Eher dürften sie durch Zerfall von Stoffen der allgemeinen Formel $RH \cdot C_n H_{2n+1}$ in $R + C_n H_{2n+2}$ (vgl. ENGLER, Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1585; C. 1908. II. 976) gebildet werden, was auch für die Naphthene gilt; die Olefine könnten analog oder durch Zers. hoch polymerisierter Äthylene entstehen. Das Fehlen des Bzl. und seiner Homologen kann durch die Beständigkeit der Naphthene erklärt werden, während die hydrierten Naphthaline leichter H abspalten. Für die Phenole kann aber die Bindung mit einer anderen Gruppe kaum angenommen werden, da die Kohle nur sehr wenig alkalilösliche Stoffe enthält; entstünden sie aus polymerisierten Cumaronen, so müßte man auch Cumarone erhalten, was jedoch nicht der Fall ist. Die erhaltenen Prodd. entstammen den Harzstoffen der Kohle, denn die Humusstoffe zers. sich erst bei höherer Temp. (Journ. Chem. Soc. London 105. 140—51. Januar. Eskmeals, Cumberland.) FRANZ.

Th. Chandelon, Zur Fabrikation der Nitrocellulose für Kollodium. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 495; C. 1913. I. 392.) Bei den Vers. wurde die Darst. einer in A.-Ä. ll. *Kollodiumwolle* unter möglichster Vermeidung eines zu tiefen Sinkens der Ausbeute bei der Nitrierung oder anderer ungünstiger Momente angestrebt. Als maßgebende Faktoren wurden demgemäß Zus. der Nitriersäure, Nitrierungsdauer u. -temp., Ausbeute an Nitrocellulose, deren Löslichkeit und Viscosität der Lsg., schließlich auch die Natur des Ausgangsmaterials (Baumwolle) in Betracht gezogen. Die Resultate sind im wesentlichen folgende: Man erhält vollständig l. Nitrocellulosen, wenn die Nitriersäure ca. 18% H_2O enthält und die Nitrierung bei einer bestimmten Temp. (meist 40°) genügend lange dauert (mehrere Stunden). Die Löslichkeit der Nitrocellulose — charakterisiert durch eine geringere Viscosität des Kollodiums — erhöht sich beträchtlich bei einem Gehalt des Bades von 15—20% HNO_3 . Die Ausbeute an Nitrocellulose sinkt mit dem Salpetersäuregehalt des Bades und hängt auch von der Art der verwendeten Baumwolle ab. Die Kupferzahl der letzteren läßt in bezug auf die Ausbeute keine Schlüsse zu. (Bull. Soc. Chim. Belgique 28. 13—23. Jan. 1914. [4/12. 1913].) HÖHN.

Th. Chandelon, Über die Viscosität von Kollodium. Bei der Darst. von Kollodiumwolle mit einer 20% HNO_3 enthaltenden Nitriersäure erhält man höhere Ausbeuten als bei einem Gehalt von 15% HNO_3 (vgl. vorst. Ref.); dagegen liefert die mit salpetersäurearmer Nitriersäure dargestellte Nitrocellulose beträchtlich viscosere Lsgg. und Pasten. In der Praxis müssen demgemäß diese beiden Momente gegeneinander abgewogen werden. — Ein vom Vf. zur Best. der Zähigkeit hochviscoser Nitrocellulosepasten konstruierter *Apparat* beruht auf dem Prinzip, daß die Länge der von einer bestimmten Oberfläche der Paste mit einem Stempel abziehbaren Fäden bis zum Zerreißen des letzten gemessen wird. (Bull. Soc. Chim. Belgique 28. 24—32. Jan. 1914. [10/12.* 1913].) HÖHN.

Th. Chandelon, Eine Fehlerquelle in der Analyse der Rückstandsäuren von der Nitrocellulosefabrikation. Bei der Darst. von Kollodiumwolle durch Nitrieren von Baumwolle mit verdünnter Mischsäure bei 40° (vgl. vorst. Ref.) wird ein Teil der Cellulose zerstört, sehr wahrscheinlich unter B. von *Oxalsäure*. Die Unterss. des Vfs. ergaben, daß die Oxalsäure unter den bei der Analyse der Rückstandsäuren üblichen Bedingungen Permanganat reduziert und deshalb bei der Best. von N_2O_5 eine Fehlerquelle bildet. Die nach einmaliger Verwendung der Nitriersäure in der

Rückstandsäure enthaltene Menge Oxalsäure ist zwar gering u. bedingt nur kleine Abweichungen der Werte für N_2O_3 , doch reichert sich die S. bei wiederholter Regenerierung der Nitrierbäder an, so daß bei der Analyse eine Korrektur nötig wird. Letztere erfolgt in der Weise, daß man in einer Probe der Rückstandsäure die salpetrige S. durch Überführung in Ammoniumnitrit und Kochen zerstört und die angesäuerte Fl. bei 40° mit $KMnO_4$ titriert. (Bull. Soc. Chim. Belgique 28. 58—62. Februar. [28/1.]) HÖHN.

Patente.

Kl. 10b. Nr. 271785 vom 16/2. 1913. [18/3. 1914].

Marco Rossi, Barcelona, Spanien, *Verfahren der Herstellung von Brennstoffbriketten unter Anwendung eines Lösungsmittels für die Bitumina*. Während des Durchmischens des Brikettiergutes wird vor dem Brikettieren Schwefelkohlenstoff fein verteilt, z. B. dampfförmig, zugeführt.

Kl. 12i. Nr. 271625 vom 13/6. 1912. [14/3. 1914].

Galizische Karpathen-Petroleum-Akt.Ges. vorm. Bergheim & Mao Garvey u. Adalbert Gellen, Glinik Maryampolski, Galizien, *Verfahren zum Konzentrieren von Schwefelsäure in gußeisernen Apparaten unter Vorkonzentrieren der einlaufenden schwachen Säure durch die bei der weiteren Konzentration sich bildenden Säuredämpfe*. Es wird der Vorkonzentrator zu Verhinderung der Kondensation der das Eisen angreifenden schwachen Säuredämpfe von außen durch Heizgase erhitzt.

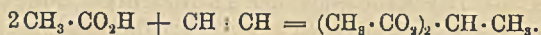
Kl. 12k. Nr. 271518 vom 3/6. 1911. [16/3. 1914].

Francis Arthur Freeth, Great Crosby und **Herbert Edwin Cocksedge**, London, *Verfahren zur Herstellung von Ammoniumnitrat durch Umsetzen von Natriumnitrat mit Ammoniumbicarbonat in wässriger Lösung*. Das Verhältnis der reagierenden Substanzen und des W. wird so geregelt, daß beim Schluß der Rk. kein ungelöstes Natriumnitrat zurückbleibt, und die durch die Rk. entstandene Lsg. nach Entfernung des gefällten Natriumbicarbonats bei der Temp., bei welcher die Rk., nämlich die Entfernung des Natriumbicarbonats, durchgeführt war, mit Ammoniumbicarbonat, Natriumbicarbonat und Ammoniumnitrat gesättigt ist. Das Gemisch von reagierenden Salzen und W. braucht nicht während der ganzen der Entfernung des gefällten Natriumbicarbonats vorhergehenden Periode auf jener Temp. gehalten zu werden. Die Temp., bei welcher die Rk. durchgeführt wird, darf nicht höher als diejenige sein, bei welcher die B. einer erheblichen Menge Ammoniumnitrat möglich ist; die obere praktisch anwendbare Temperaturgrenze liegt bei $35\text{--}40^\circ$, zweckmäßig aber arbeitet man bei einer Temp. unter 35° . Um die gewünschten Ergebnisse zu erhalten, ist für die Rk. eine Mischung von Natriumnitrat, Ammoniumbicarbonat oder seiner Komponenten und W. anzuwenden, worin eine beträchtlich größere Menge von Natriumnitrat enthalten ist, als sich in gleicher Menge reinen W. bei der Reaktionstemp. auflöst. Die von dem ausgefällten Bicarbonat befreite Lsg. wird so behandelt, daß der ganze oder größere Teil der Bicarbonate beseitigt wird, worauf sie abgekühlt, das ausgefällte Ammoniumnitrat von der abgekühlten Lsg. getrennt, mit einer ganz oder teilweise mit Ammoniumnitrat gesättigten Lsg. gewaschen und in bekannter Weise getrocknet wird.

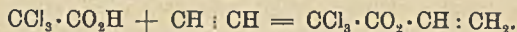
Kl. 12o. Nr. 271381 vom 22/6. 1912. [13/3. 1914].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Estern und Äthern des Äthylidenglykols und Vinylalkohols*, dadurch

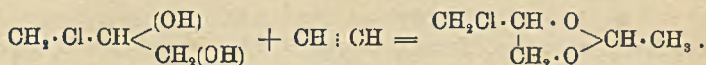
gekennzeichnet, daß man *Acetylen* bei Ggw. von Quecksilbersalzen mit oder ohne Zusatz von anderen die Rk. günstig beeinflussenden Substanzen auf Körper mit Hydroxyl- u. Carboxylgruppen einwirken läßt. Carbonsäuren geben meist in quantitativer Ausbeute Äthylidenester, z. B.:



In einigen Fällen bilden sich Vinylester, z. B.:



Alkohole liefern Äther; es reagiert z. B. *Monochlorhydrin* nach der Gleichung:



Die Rk. verläuft besonders glatt bei den zweiwertigen Glykolen und bei Glycerin und dessen Derivaten, z. B. *Monochlorhydrin* und *Acetin*. Aber auch an die einwertigen Alkohole, z. B. an *Isoamylalkohol* und *Isobutylalkohol* läßt sich *Acetylen* anlagern, wobei der Äthylendiisomyläther, bezw. Äthylidendiisobutyläther erhalten wird. Hier wie überhaupt bei dem vorliegenden Verf. der Darst. von Äthylidenestern und -äthern wird der Eintritt der Rk. durch Zugabe kleiner Mengen von katalytisch wirkenden Substanzen, wie Mineralsäuren, sauren Salzen oder anderen Körpern erleichtert. Von den aromatischen Hydroxylverb. absorbieren z. B. *Phenol* und *Kresol*, nach dem gleichen Verf. behandelt, ebenfalls reichliche Mengen von *Acetylen*; die hierbei entstehenden Prodd. lassen sich schwer rein darstellen. — *Essigsäure* liefert neben geringen Mengen *Vinylacetat*, *Äthylidenacetat*; *Propionsäure* gibt *Äthylidendiisobutyronat*. — *Trichloressigsäure* liefert *Trichloressigsäurevinylester*, Kp. 149°. — Aus *Isobutylalkohol*, Quecksilberphosphat und Natriumbisulfat wird durch Einleiten von *Acetylen* bei 95—100° *Äthylidendiisobutyläther* erhalten. — *Äthylenglykol* gibt mit Quecksilbersulfat, konz. Schwefelsäure und *Acetylen* bei 60 bis 70° *Äthylendiisobutyläther*, Kp. 81°. — *Glycerin* liefert mit *Acetylen* in Ggw. von Quecksilbersulfat bei 60—80° *Acetalglycerin*. — Der aus *Monochlorhydrin* bei 60 bis 80° in Ggw. von Quecksilbersulfat dargestellte Äther sd. bei 148°. — Die Lsg. von *Benzoessäure* in *Essigsäure* liefert neben geringen Mengen von *Äthylidendiisobutyläther* und das bei 73° schm. *Äthylidendiisobutyläther*.

Kl. 12o. Nr. 271648 vom 6/9. 1912. [16/3. 1914].

Chemische Werke vorm. Heinrich Byk, Lehnitz (Nordbahn), Verfahren zur Darstellung eines sauren milchsäuren Calciums, darin bestehend, daß man das 4 Mol. Milchsäure enthaltende saure milchsäure Calcium mit Lösungsmitteln für Milchsäure behandelt, oder daß man Calciumoxyd, bezw. -hydroxyd, Calciumcarbonat oder milchsäures Calcium mit ungefähr so viel oder mehr Milchsäure eindampft, daß auf 1 Atom Calcium ungefähr 3 Mol. Milchsäure kommen, wobei man bei Verwendung von überschüssiger Milchsäure den Überschuß mit einem Lösungsmittel wieder entfernt. Es zeigte sich, daß das erhaltene saure Salz mit Carbonaten und Bicarbonaten haltbare Mischungen liefert u. sich infolgedessen vorteilhaft vor dem bisher bekannten sauren Salz auszeichnet. Das neue Salz löst sich leicht in W., dagegen schwerer in A.

Kl. 12o. Nr. 271681 vom 12/8. 1911. [14/3. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 267544; C. 1914. I. 89.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Nitro- und Chlorderivaten des 1-Chloranthrachinons. Es wurde gefunden, daß auch Anthrachinondisulfosäuren u. Nitroanthrachinonsulfosäuren beim

Erhitzen der SS. oder ihrer Salze mit *Thionylchlorid* durch Ersatz der Sulfogruppen in die entsprechenden Chloranthrachinonderivate übergeführt werden. Als Zwischenprodd. entstehen in diesem Verf., das Ausschluß von W. verlangt, Sulfochloride, die dann unter Abspaltung von Schwefeldioxyd und B. der Chloranthrachinonderivate zerfallen. — Das Kaliumsalz der *1,5-Anthrachinondisulfosäure* gibt mit Thionylchlorid und Tetrachlorkohlenstoff bei 170° *1,5-Dichloranthrachinon*; *1,8-nitroanthrachinonsulfosaures Natrium* gibt mit Thionylchlorid bei 170° *1,8-Nitrochloranthrachinon*. In gleicher Weise erhält man aus *1,8-Anthrachinondisulfosäure* *1,8-Dichloranthrachinon* u. aus *1,5-Nitroanthrachinonsulfosäure* *1,5-Nitrochloranthrachinon*.

Kl. 12 o. Nr. 271682 vom 24/8. 1912. [14/3. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Diäthylbromacetylharbstoff*, dadurch gekennzeichnet daß man das Diäthylbromacetylhalogenid in Ggw. von indifferenten Verdünnungsmitteln durch Metalleyanat in *Diäthylbromacetylcyanat* überführt und dieses mit Ammoniak behandelt. Der erhaltene *Diäthylbromacetylharbstoff*, F. 115° , ist nach dem Umkrystallisieren aus W. völlig rein.

Kl. 12 o. Nr. 271737 vom 5/11. 1911. [16/3. 1914].

Bruno Beckmann, Chemische Fabrik, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung des Carbaminsäureesters des α -Dichlorhydrins*, dadurch gekennzeichnet, daß man das α -Dichlorhydrin der Einw. von Carbaminsäurechlorid unterwirft. Der entstandene Carbaminsäureester, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$, bildet farblose Nadeln, F. 82 bis 83° .

Kl. 12 o. Nr. 271789 vom 16/11. 1912. [18/3. 1914].

Rudolf Worms, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Trehalose und einer Pflanzensäure*. Es werden Selaginellaceen mit einem Lösungsmittel, z. B. Spiritus oder W., extrahiert und der Extrakt in der für die Gewinnung von Kohlenhydraten und von organischen SS. üblichen Weise verarbeitet. Die Selaginellsäure wird z. B. als unl. Bleisalz abgeschieden; sie ist zu medizinischen und kosmetischen Zwecken geeignet. Die Ausbeute an *Trehalose* beträgt $2,5\%$.

Kl. 12 q. Nr. 271821 vom 14/3. 1911. [18/3. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung von sulfonaphthylierten aromatischen p-Diaminen*, dadurch gekennzeichnet, daß man aromat. p-Diamine mit Aminonaphthalinsulfosäuren, mit oder ohne Zusatz von Lösungsmitteln oder Suspensionsmitteln, kondensiert. Die neuen Verbb. besitzen die Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ (R = Arylen- oder Diarylenrest), und sind Ausgangsstoffe für die Darst. von Farbstoffen. Aus *1-Aminonaphthalin-8-sulfosäure* u. *Benzidin* entsteht beim Erhitzen auf 200° in 10 Stdn. ein Prod. das, über das Ca-Salz gereinigt werden kann. Die Patentschrift enthält ferner Beispiele für die Kondensation von *Benzidin* mit *1-Aminonaphthalin-1-mono-* oder *-4,8-disulfosäure*, von *p,p'-Diaminodiphenylamin* oder *p-Phenylendiamin* mit *1-Aminonaphthalin-8-sulfosäure*.

Kl. 12 q. Nr. 271892 vom 12/11. 1912. [20/3. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung einer Dioxybenzylarsinsäure*. Es wurde gefunden, daß man durch Oxydation von 4-Oxybenzol-1-arsinsäure mit Kaliumpersulfat in wss.-alkal. Lsg. 3,4-Dioxybenzol-1-arsinsäure erhält. Die S., über das mikrokristallinische Mg-Salz gereinigt, krystallisiert, und ist sl. in W., sie reduziert TOLLENSsche Silberlsg. in der Kälte und gibt mit FeCl_3 eine kräftig grüne Färbung.

Kl. 12_q. Nr. 271893 vom 1/2. 1913. [20/3. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 245756; frühere Zus.-Patt. Nr. 260235, 263460 und 264014;
C. 1913. II. 1182.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von neutral reagierenden, wasserlöslichen Derivaten des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxarsenobenzols, darin bestehend, daß man 3,3'-Dinitro-4,4'-dioxarsenobenzol mit Formaldehydsulfoxylat behandelt.

Kl. 12_q. Nr. 271894 vom 1/2. 1913. [20/3. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 206456; frühere Zus.-Patt. Nr. 216270, 235430, 269886, 269887;
C. 1914. I. 718.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxarsenobenzols, darin bestehend, daß man 3-Nitro-4-oxybenzol-1-arsinsäure oder 3,3'-Dinitro-4,4'-dioxarsenobenzol oder 3-Nitro-4-oxybenzolarsonoxyd mit unterphosphoriger S. oder phosphoriger S. u. Jodkalium oder Jodwassertoffsäure, gegebenenfalls unter Zusatz von Essigsäure, reduziert. Das unterphosphorigsaure 3,3'-Diamino-4,4'-dioxarsenobenzol ist ein gelblichweißes Pulver, ll. in verd. HCl, Natronlauge, W.

Kl. 22_b. Nr. 271745 vom 21/7. 1912. [18/3. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., Verfahren zur Herstellung von Thioharnstoffen der Anthrachinonreihe. Es wurde gefunden, daß bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Aminoanthrachinone mit β -ständiger Aminogruppe in Gw. indifferenten Lösungsmittel sich wohlcharakterisierte, schwefelhaltige Kondensationsprodd. bilden, welche ihrer Zus. u. ihren Eigenschaften nach als Thioharnstoffe der Anthrachinonreihe anzusprechen sind. Diese sind teils direkt als Farbstoffe, teils als Zwischenprodd. zur Darst. anderer Farbstoffe verwendbar. Der Thioharnstoff aus β -Aminoanthrachinon, gelbe bis orange feine Nadelchen, l. in konz. H₂SO₄ mit dunkelbrauner, bald orangegelb werdender Farbe, färbt Baumwolle aus der Küpe in chlorechten orangegelben Tönen an. Der Thioharnstoff aus 1,2-Diaminoanthrachinon, glänzende, rotbraune Nadelchen, l. in H₂SO₄ mit orangegelber Farbe, färbt Baumwolle gelbbraun. Der Thioharnstoff aus 2,3-Diaminoanthrachinon bildet gelbe Nadeln, l. in verd. Alkali mit roter Farbe. Der Thioharnstoff aus 1,2,4-Triaminoanthrachinon, metallglänzendes Krystallpulver, färbt Baumwolle braunviolett.

Kl. 26_a. Nr. 271105 vom 4/2. 1911. [6/3. 1914].

Walther Feld, Linz a. Rh., Verfahren zur Bindung von Ammoniak aus Gasen, Dämpfen oder Flüssigkeiten durch schweflige Säure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gase, Dämpfe oder Fl. mit schwefliger S. in Lsg. oder Gasform bei Gw. einer solchen Menge von freiem Schwefel oder Schwefel abgebenden Stoffen behandelt, daß das Ammoniak in Form von Thiosulfat, Polythionat und Sulfat oder Gemischen dieser Salze gebunden wird. Durch abwechselnde Behandlung der Lauge mit dem Gas und mit schwefliger S. nimmt die Lauge allmählich so viel Ammoniak auf, daß sich ihre Verarbeitung auf krystallisiertes Ammoniumsulfat lohnt. Zu diesem Zwecke wird wie folgt verfahren: Die Lauge wird mit schwefliger S., event. unter Luftzusatz, behandelt und gleichzeitig oder nachträglich erhitzt. Durch diese Behandlung wird zunächst das Thiosulfat in Polythionat übergeführt. Die Behandlung mit schwefliger S. setzt man zweckmäßig bei 40–65° so lange fort, bis nahezu alles Thiosulfat zu Polythionat oxydiert ist. Danach erhitzt man die Lauge längere Zeit gelinde oder stärker, etwa bis zum Sieden, falls man die Sulfatbildung beschleunigen will, wodurch die Polythionate unter Abscheidung von freiem Schwefel und Entw. von schwefliger S. in Sulfat übergehen.

Kl. 28a. Nr. 271585 vom 13/3. 1913. [16/3. 1914].

Friedrich Hirsch, Wien, *Verfahren der Chromgerbung*. Behufs Reduktion der Chromsäure werden Lsgg. von Tonerdebisulfit oder von Zinkbisulfit, eventuell Gemengen beider ohne jeden weiteren Säurezusatz verwendet, wobei die Verlangsamung der Reduktion durch Zusätze von SS. oder Bisulfiten der Erdalkalien, bezw. Alkalien mit SS. nach Belieben eingeschränkt wird.

Kl. 29b. Nr. 271747 vom 14/4. 1912. [16/3. 1914].

Cecil Shrager, London und Robert Denis Lance, Vernouillet, Seine et Oise, *Verfahren zur Herstellung von Nitrocellulosekunstseide*, dadurch gekennzeichnet, daß man der Kunstseide Metallresinate, z. B. Zinkresinat oder Magnesiumresinat, die einen sehr hohen F. besitzen, oder ein Gemisch beider zusetzt, zum Zweck, eine Kunstseide zu erhalten, die der Einw. von kochendem W. widersteht und gleichzeitig eine verringerte Entzündlichkeit aufweist.

Kl. 40a. Nr. 271135 vom 7/3. 1912. [6/3. 1914].

Pierre Ferrère, Paris, *Verfahren der Erzeugung von metallischem Zink und Zinkweiß*, bei dem das Zink der zu verarbeitenden Erze durch chlorierende oder sulfatisierende Röstung wasserlöslich gemacht, die Zinkchlorid- oder Zinksulfatlösungen von den anderen vorhandenen Metallen befreit und dann mit Kalk und schwefliger Säure behandelt werden. Der Kalk wird in Form von Calciumbisulfit verwendet, das in Ggw. der überschüssigen schwefligen S. sofort durch das Zinksulfat oder Zinkchlorid zersetzt wird.

Kl. 42i. Nr. 271219 vom 24/3. 1913. [6/3. 1914].

Heinrich Zellner, Berlin, *Wägeschiffchen, Wägeröhrchen u. dgl.*, (speziell zur Bestimmung von Stickstoff), aus Zinn, Kupfer oder Legierungen u. Amalgamen. Für leicht aufschließbare Substanzen können Schiffchen oder Miniaturkölbchen, letztere für Fl., verwendet werden, die aus gewöhnlichem Stanniol hergestellt sind. Für schwerer aufschließbare Substanzen wird das Zinn mit Kupfer legiert oder mit Quecksilber amalgamiert. Die Zinnkölbchen oder Schiffchen, in denen man die Substanz abgewogen hat, gleiten leicht in den Kolben hinein, ohne daß ein Verlust der abgewogenen Substanz, bezw. ein Hängenbleiben oder Verunreinigen des Halses eintreten kann. Die Substanz kann dann ohne weiteren Zusatz mit Schwefelsäure verbrannt werden.

Kl. 48a. Nr. 271403 vom 3/9. 1912. [11/3. 1914].

(Die Priorität der englischen Anmeldung vom 8/9. 1911 ist anerkannt.)

Pascal Marino, London, *Verfahren zur Metallisierung der Oberfläche von porösen Gegenständen durch Herstellung einer Alkalisilicatschicht zum Ausfüllen der Poren und einer Silberschicht durch Reduktion einer alkalischen Chlorsilberlösung*. Die Chlorsilberlösung erhält einen Zusatz von Ammoniumfluorid.

Kl. 74b. Nr. 271354 vom 22/5. 1913. [12/3. 1914].

Thaddäus Rozwadowski, Kl. Staerkenau b. Sommerau, Westpr., *Gasalarmapparat, bei welchem mittels einer katalytisch wirksamen Substanz in einer Thermo- säule thermo-elektrische Ströme erzeugt werden*. Über der zylindrisch ausgebildeten Thermo- säule ist eine nach dieser hin gerichtete konkave Linse aus Platinschwamm od. dergl. innerhalb eines aus einzelnen Metallringen zusammengesetzten Kegels angeordnet.