Chemisches Zentralblatt.

1914 Band I. Nr. 15. 15. April.

Apparate.

Georg Lockemann, *Entleerungsvorrichtung für den Kippschen Apparat.* Ein *Entleerungsrohr* mit Hahn wird in das mittlere Kugelgefäß durch die seitliche Öffnung, die den Gashahn trägt, eingeführt, mittels eines kurzen Gummischlauches mit einem schwach gebogenen Glasrohr verbunden, welches durch die Einschnürung des App. an dem Trichterrohr schräg vorbei in den unteren halbkugelförmigen Raum geführt wird. Um verbrauchte S. zu entfernen, öffnet man den Hahn des Entleerungsrohres. Die S. wird durch den natürlichen Druck der im Kugeltrichter stehenden Flüssigkeitssäule ausgetrieben. Kippscher App. mit der Entleerungsvorrichtung sind von der Firma F. u. M. Lautenschläger, Berlin N. 39, zu beziehen. (Chem.-Ztg. **38**. 222. 14/2. 1914. [Sept. 1913.] Chem. Abt. d. Kgl. Inst. f. Infektionskrankheiten „Robert Koch", Berlin.) Jung.

Max Braun, *Eine neue Gasentwicklungsflasche.* Die nach dem Döbereiner-Mohrschen Prinzip gebaute *Gasentwicklungsflasche* besteht aus einem mit Schlauchansatz versehenen Säurebehälter, in den, durch einen Schliff mit dem Hals verbunden, ein zur Aufnahme der Entwicklungssubstanz dienendes Rohr ragt. Am unteren Ende trägt das Rohr eine Doppelsiebscheibe aus Blei; am oberen Ende befindet sich eine Kugel, an die sich ein rechtwinklig gebogenes Rohr mit einem Dreiwegehahn anschließt. Der Dreiwegehahn ist durch einen Schlauch mit dem Ansatz des Säurebehälters verbunden. Man verbindet zunächst mittels des Hahnes das Entwicklungsrohr mit dem Säurebehälter u. leitet bei beginnender Gasentw. durch eine Drehung des Hahnes das Gas an den Bestimmungsort. Nach dem Gebrauch wird der Säurebehälter mit der Außenluft verbunden, wodurch die S. aus dem Entwicklungsgefäß gedrängt wird. Den Vertrieb des App. hat die Firma Franz Hugershoff, Leipzig, Carolinenstr. 13, übernommen. (Chem.-Ztg. **38**. 320. 7/3. Karlsruhe.) Jung.

Ottomar Wolff, *Einige Erfahrungen bei der Eichung eines Gasinterferometers.* Handelt es sich darum, in Luft Beimengungen bis zu 20% H nachzuweisen, so ist die Eichung des App. mit keinerlei Schwierigkeiten verknüpft. Sollen aber geringe Mengen Luft im H nachgewiesen werden, so ergeben sich Schwierigkeiten. Von besonderem Einfluß ist die Änderung des Luftdruckes. Eine Eichungskurve, die für höhere Wasserstoffprozente hergestellt ist, darf nur immer bei demselben Luftdruck benutzt werden. Die Eichung des App. muß während der Zeit gleichen Luftdruckes ausgeführt werden. Die Messung muß gegen ein Vergleichsgas vorgenommen werden, also in vorliegendem Falle gegen reines Wasserstoffgas. (Chem.-Ztg. **38**. 349—50. 14/3. Techn.-chem. Inst. d. Univ. Jena.) Jung.

W. Wolf, *Neuere Verfahren zur Herstellung und Behandlung von Akkumulatoren. I. Bleisammler.* Es werden ausführlich die verschiedenen neueren technischen Anordnungen an Akkumulatoren beschrieben, welche in letzterer Zeit an-

gegeben worden sind. *II.* Ebenso werden bei den *alkalischen Sammlern* die patentierten Verbesserungen mitgeteilt. (Elektrochem. Ztschr. **20**. 276—79. Januar. 310—13. Februar. 331—35. März.) MEYER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Henri Labrouste, *Über eine molekulare Umwandlung dünner, auf Wasser ausgebreiteter Schichten.* Wenn man einen festen Stoff mit Hilfe eines Lösungsmittels auf W. ausbreitet, so bekommt man beim Schwefel und beim Triphenylmethan keine dünne Schicht, sondern diese Stoffe ballen sich rasch zu Kügelchen zusammen. Bei der *Palmitin- und Stearinsäure, beim Trilaurin, Trimyristin, Tripalmitin, Tristearin, Tribenzoin, beim Cetylalkohol* u. s. w. erhält man aber auf dem W. monomolekulare Schichten. Für diese Stoffe läßt sich nun eine molekulare Änderung nachweisen. Denn die Oberfläche des W., welche sie monomolekular zu bedecken vermögen, ändert sich mit der Temp., und zwar in einem ziemlich kleinen Temperaturintervall fast plötzlich. Dies- und jenseits dieses Intervalles ist die Größe der bedeckten Wasserfläche von der Temp. fast unabhängig. Die bedeckten Oberflächen verhalten sich ungefähr wie 3 : 2.

Die Rolle des Lösungsmittels, in dem die zu verteilenden Stoffe zuerst gelöst sind, darf nicht vernachlässigt werden. Beim Trimyristin aber bleiben die Erscheinungen die gleichen, unabhängig davon, ob man den Stoff mit Hilfe eines Lösungsmittels oder im reinen Zustande durch Schmelzen und Abkühlen auf dem W. ausgebreitet hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 627—29. [2/3.].) MEYER.

O. Lehmann, *Über eine plötzliche, durch eine molekulare Transformation hervorgerufene Formänderung der flüssigen Krystalle* (vgl. S. 514). Die Myelinformen von *Ammoniumoleat*, die oberhalb des F. von etwa —4° aus kontinuierlich gekrümmten Fäden bestehen, gehen unterhalb desselben in geradlinige Stäbchen über, die miteinander veränderliche Winkel bilden. Die Doppelbrechung ändert sich dabei nur wenig. Der Vorgang ist beliebig oft umkehrbar. Auch die aus der krystallinischen Fl. erstarrten Myelinformen lassen sich nicht zerbrechen, sondern verbiegen sich statt dessen, so daß möglicherweise hier nur eine stark viscose Fl. vorliegt. Ähnliche Erscheinungen werden mit *Protagon* (bezogen aus der Chemischen Fabrik MERCK, Darmstadt) erhalten. Dabei tritt unterhalb des Kp. des W. eine starke Knospung ein, die seitliche Ausläufer aus einem Tropfen des fl. Krystalls heraustreibt. Die Doppelbrechung ist hier sehr schwach, so daß die Anisotropie sich wesentlich nur in der geometrischen Form äußert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 389—93. 9/2.) BYK.

The Svedberg, *Die Ergebnisse der Kolloidforschung.* (Vortrag vor der Deutschen Chem. Ges. 29/11. 1913.) Zusammenfassender Bericht über die wichtigsten modernen Forschungsergebnisse, besonders aus den letzten 11 Jahren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 12—38. 24/1. 1914. [16/12. 1913.].) GROSCHUFF.

F. B. Hofmann, *Versuche über Benetzung, Emulsion, Agglutination und verwandte Erscheinungen.* 1. *Benetzungsversuche.* Die Ergebnisse dieses Abschnittes sind schon früher (Ztschr. f. physik. Ch. **83**. 385; C. **1913**. II. 641) beschrieben worden. 2. *Emulsionsbildung.* Durch die im ersten Abschnitte beschriebenen Verss. wird auch die Emulgierung einer Flüssigkeit beim Schütteln mit einer zweiten beleuchtet. Schüttelt man *Wasser* und *Chloroform* in einem gut mit W. benetzbaren Glasröhrchen mit etwas *Mennige*, so wird das Chloroform nach dem Umschütteln

durch das W. vom Glase verdrängt, und das Pulver wird an der Trennungsfläche festgehalten. Beim Umschütteln zerfällt der von Mennige eingehüllte Chloroformtropfen in kleinere Tröpfchen, die sich rasch wieder vereinigen. Setzt man aber immer mehr Pulver hinzu, so erfolgt die Vereinigung der Tröpfchen immer langsamer, und schließlich erhält man nach heftigem Umschütteln eine dauerhafte und um so feinere Emulsion des Chloroforms in W., je mehr Pulver vorhanden war. In Übereinstimmung mit PICKERING (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 11; C. **1910**. II. 941) ergibt sich, daß eine Emulsion auch in einer Fl. zustandekommen kann, welche weder hohe Viscosität, noch niedere Oberflächenspannung besitzt. Die einzige oder doch hauptsächliche Ursache der Emulgierung scheint vielmehr die Ggw. einer im Emulgierungsmittel unlöslichen Substanz zu sein, welche die Öltröpfchen mit einer Haut umgibt und sie an der gegenseitigen Vereinigung verhindert. Man kann auch eine Emulsion von W. in der zweiten Fl. herstellen, wenn man beide Fll. in einem Gefäße schüttelt, in welchem das W. durch die zweite Fl. von der Gefäßwand verdrängt wird. Es wird demnach diejenige Fl., welche durch die andere von der Wand des Gefäßes verdrängt wird, beim Schütteln leichter emulgiert als die besser benetzende. Zu diesem Faktor kommt aber noch das gegenseitige Mengenverhältnis der beiden Fll. Nach Besprechung einiger anomaler Emulsionsfälle wird noch das Zerschütteln des *Quecksilbers* in einer wss. Sublimatlsg. und in verd. Salpetersäure erörtert.

3. *Ballung (Agglutination) suspendierter Partikel durch anhaftende Flüssigkeitsschichten.* Gibt man in ein Probierröhrchen etwa 2 ccm 96%ig. A., löst darin etwa 0,3 ccm Chloroform, und gibt man ungefähr 0,1 g Tierkohle hinzu, so fällt das Chloroform beim Hinzugeben einer gewissen Wassermenge aus der alkoholischen Lsg. in Form feinster Tröpfchen aus, die aber an dem suspendierten Kohlenpulver haften. Hat man die Kohlenmenge passend gewählt, so ballt sich das Kohlenpulver zu lockeren Flocken zusammen, welche sich entweder zu Boden senken oder an die Oberfläche gehoben werden. Organisierte Partikel, wie z. B. *Lykopodiumsamen* verhalten sich ganz analog. Es lassen sich auf diese Weise die *Agglutinationen von Bakterien und roten Blutkörperchen* erklären. 4. *Anwendungen auf kolloidale Lösungen.* Die hier an relativ groben Suspensionen gemachten Schlüsse lassen sich nun auch vielfach auf kolloide Lsgg. übertragen. So kann man z. B. *kolloidal gelöstes Gold* aus einer wss. Lsg. durch *Isobutylalkohol* ausschütteln. Die „anomale Adsorption" gewisser hydrophiler Kolloide, welche nach der GIBBS-FREUNDLICHschen Regel nicht zu erklären ist, ist eigentlich ein Fall von Adhäsion der Partikel der dispersen Phase an einer gröberen Suspension. (Ztschr. f. Biologie **63**. 386—410. 7/3. [12/1.] Physiol. Inst. Königsberg i/Pr.) MEYER.

A. M. Tyndall und **H. G. Hughes**, *Kathodenzerstäubung in einer Vakuumröhre.* Vf. hat verschiedene Faktoren, welche die *Zerstäubung* einer *Platin*kathode in einer Vakuumröhre bedingen, genauer untersucht. Bei konstantem Kathodenfall haben beträchtliche Druckänderungen bei einem gegebenen Strom u. einer bestimmten Entladungsdauer keinen Einfluß auf den Betrag der Zerstäubung. Unter den gleichen Bedingungen zerstäuben neue Kathoden praktisch in gleichem Maße wie alte von gleicher Oberfläche. Der Betrag der Zerstäubung ist, konstanten Kathodenfall u. gleiche Stromdichte vorausgesetzt, während der ganzen Entladung konstant. Die Entfernung von Gasen von der Oberfläche der Kathode durch vorhergehende Entladung ist ohne Einfluß. Zwischen dem Kathodenfall und dem Betrag der Zerstäubung besteht bei niedrigen Werten der ersteren keine einfache Beziehung (wohl aber bei höheren Werten). Bei normalem Kathodenfall nähert sich der Betrag der Zerstäubung anscheinend dem Wert Null. Die lineare Beziehung zwischen Stromdichte und Zerstäubung bei kleinen Stromdichten und hohem

Kathodenfall hat nur beschränkte Gültigkeit; je mehr der Strom zunimmt, um so kleiner wird die Zunahme des Betrages der Zerstäubung. Bei niedrigem Kathodenfall ist die Zerstäubung unter sonst gleichen Verhältnissen in *Luft* ebenso groß wie in *Wasserstoff*. (Philos. Magazine [6] **27**. 415—27. März. [10/1.] Bristol. Univ. Phys. Lab.) BUGGE.

F. E. Smith, *Absolute Messungen eines Widerstandes mittels einer Methode, die sich auf die Methode von Lorenz gründet.* Das vom Vf. beschriebene Instrument unterscheidet sich von allen anderen App., denen die Methode von LORENZ zugrunde liegt, durch die Verwendung von zwei Scheiben an Stelle einer; hierdurch wird die Wrkg. des magnetischen Erdfeldes praktisch eliminiert. Genauere Angaben im Original. — Die mit dem App. ausgeführten absoluten Messungen ergaben das Resultat, daß der Widerstand von einem internationalen Ohm gleich 1,00052 ± 0,00004 Ohm (10^9 cm/Sek.) ist. Daraus folgt, daß eine *Quecksilber*säule von 106,245 ± 0,004 cm Länge u. vom konstanten Querschnitt der Säule des internationalen Ohms bei 0° einen Widerstand von 1 Ohm hat. Die M. dieser Säule ist 14,4446 ± 0,0006 g. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **89**. 525—28. 2/3. 1914. [11/12.* 1913.] National Physical Lab.) BUGGE.

W. F. G. Swann, *Der Ausdruck für die elektrische Leitfähigkeit von Metallen nach der Ableitung aus der Elektronentheorie.* Zur Berechnung der *Leitfähigkeit* (σ) von Metallen hat DRUDE die Annahme gemacht, daß in Abwesenheit des elektrischen Feldes alle Elektronen sich mit gleicher Geschwindigkeit bewegen, u. daß die von dem Feld in einem Elektron erzeugte Geschwindigkeit gleich der Geschwindigkeit ist, die in dem Elektron erzeugt wird, während es sich zwischen zwei Kollisionspunkten bewegt; bei jedem Zusammenstoß soll die Wrkg. aller vorhergehenden Einww. des Feldes auf das Elektron verwischt werden. Unter diesen Voraussetzungen erhält DRUDE für die Leitfähigkeit den Ausdruck: $\sigma = \frac{n e^2 \lambda v}{4 \alpha \Theta}$ (1), worin n die Zahl der Elektronen pro ccm ist, λ die mittlere freie Weglänge, v die Geschwindigkeit u. $\alpha \Theta$ die kinetische Energie eines Gasmoleküls bei der Temp. Θ. Der Vf. zeigt, daß die oben erwähnten Annahmen nicht zu dem Ausdruck (1) führen, sondern zu der Formel: $\sigma = \frac{n e^2 \lambda v}{3 \alpha \Theta}$ (2). Die Verschiedenheit von (1) und (2) ist zum Teil auf die unrichtige Verwendung des Begriffes der mittleren freien Weglänge zurückzuführen. Berechnet man k, die *Wärmeleitfähigkeit*, unter richtiger Anwendung der mittleren freien Weglänge, so erhält man den gewöhnlich angenommenen Wert: $k = {}^1/_3 n \lambda v \alpha$; es ist interessant, daß bei 0° die Gleichung (1) für k/σ den Wert $6{,}3 \times 10^{10}$ ergibt, während (2) zu $k/\sigma = 4{,}7 \times 10^{10}$ führt. Der experimentell gefundene Wert für k/σ ist für reine Metalle ca. $6{,}3 \times 10^{10}$ bei 0°; daraus folgt, daß die Annahmen, die (1) und (2) zugrunde liegen, den tatsächlichen Beziehungen zwischen thermischer und elektrischer Leitfähigkeit nicht in gleicher Weise Rechnung tragen. Die von LORENTZ, RICHARDSON und anderen Forschern benutzte Methode zur Berechnung der Leitfähigkeit gründet sich auf Prinzipien, die verschieden von den zur Berechnung von (1) und (2) angenommenen sind; in diesen Theorien spielt die Erhaltung der Geschwindigkeiten eine wichtige Rolle. Nach LORENTZ ist: $\sigma = \sqrt{\frac{2}{3\pi} \frac{n e^2 \lambda u}{\alpha \Theta}}$, worin u die Wurzel aus dem mittleren Quadrat der Geschwindigkeit ist. Die Tatsache, daß alle Berechnungsmethoden zu einem Ausdruck: $\frac{n e^2 \lambda u}{\alpha \Theta}$, multipliziert mit irgend einem Faktor, führen, spricht

nicht notwendigerweise dafür, daß alle diesen Berechnungen zugrunde liegenden Annahmen mehr oder weniger gleichwertig sind; dieser Ausdruck muß stets resultieren, da die in Betracht kommenden Größen nur in dieser Kombination die Dimensionen der Leitfähigkeit ergeben.

Im zweiten Teil der Arbeit werden Ausdrücke für die elektrische und thermische Leitfähigkeit abgeleitet unter den Voraussetzungen, die zur Formel (2) führten, aber mit der Ausnahme, daß von den Elektronen angenommen wird, daß sie sich in Abwesenheit des Feldes mit den Geschwindigkeiten bewegen, die durch das MAXWELLsche Gesetz gegeben sind. Ferner wird eine Methode zur Verbesserung des theoretischen Wertes von k/σ angegeben, die darauf beruht, daß die freie Weglänge zu einer geeigneten Funktion der Geschwindigkeit gemacht wird. Einzelheiten der Diskussion müssen im Original nachgelesen werden. (Philos. Magazine [6] **27**. 441—55. März. Sheffield. Univ.) BUGGE.

A. van den Broek, *Über Kernelektronen.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **14**. 32; C. **1913**. I. 871.) Die Periodenzahl P eines Elements, die ihm in einer Periode des Systems der Elemente zukommt, ist gleich: $\sqrt{\frac{A - 2M}{2c}}$, worin A das At.-Gew. des Elements, M seine Ordnungszahl im periodischen System u. c eine Konstante ist. Da die Gesamtzahl der Elektronen eines Atoms wahrscheinlich gleich der Hälfte des At.-Gew. ist, muß $N - M = c P^2$ sein. Da ferner M gleich der Zahl der den Kern umgebenden Elektronen ist, muß $c P^2$ die Zahl der Elektronen innerhalb des Kernes sein. Diese Beziehungen werden im einzelnen diskutiert. (Philos. Magazine [6] **27**. 455—57. März.) BUGGE.

Carl R. Englund, *Notiz über die Elektronenatmosphäre von Metallen.* Von WOOD ist zur Erklärung gewisser Versuchsergebnisse die Theorie einer „*Elektronenatmosphäre*" an *Metallen* aufgestellt worden (vgl. Philos. Magazine [6] **24**. 316; C. **1912**. II. 1329). Vf. zieht aus den Resultaten von Messungen von Funkenpotentialen zwischen Metallelektroden, die sehr geringen Abstand ($^1/_2$—4 Natriumwellenlängen) haben, den Schluß, daß diese Theorie unhaltbar ist. Die von WOOD angenommene „Elektronenatmosphäre" scheint nach Verss. von BROWN (Phys. Rev. Okt. 1913) ein Feuchtigkeitsfilm zu sein. (Philos. Magazine [6] **27**. 457—58. März.) BUGGE.

F. P. Kerschbaum, *Interferenzversuche in hochverdünnten Gasen.* Vf. beschreibt *Interferenzverss.*, bei denen die Lichtquelle und der Interferenzapp. sich in demselben Gefäß befanden, das auf weniger als 0,000 001 mm evakuiert wurde. Als Lichtquelle diente die Resonanzstrahlung von Quecksilberdampf, der durch eine Hg-Lampe von besonderer Konstruktion zu kontinuierlicher Luminescenz erregt wurde. Die Verss. ergaben keine Verminderung der Zahl oder Intensität der Interferenzstreifen im Vergleich zu dem bei Atmosphärendruck unter sonst gleichen Bedingungen erhaltenen Resultat. Es liegt also kein Grund vor, eine Unterteilung von Lichteinheiten beim Durchgang dieser Einheiten durch Materie anzunehmen; eine „Resonanzhypothese" zur Erklärung rein optischer Erscheinungen durch Einheiten entspricht also nicht den Tatsachen. Vf. zeigt, in welcher Weise der Begriff der Einheit erweitert werden muß, um diese Erklärung zu ermöglichen. (Philos. Magazine [6] **27**. 397—415. März 1914. [Aug. 1913.] Cambridge. Cavendish Lab.) BUGGE.

A. Ll. Hughes, *Über die Grenzwerte der langen Wellen beim normalen photoelektrischen Effekt.* Für die Erklärung der Beziehungen zwischen der maximalen Emissionsgeschwindigkeit von *Photoelektronen* und der Frequenz des Lichts sind

zwei Gleichungen vorgeschlagen worden $V = kn - V_0$ (1) (V = Potentialdifferenz, n = Frequenz) und $\sqrt{V} = k'n - c$ (2). Vf. legt dar, daß, im Gegensatz zur Ansicht von POHL u. PRINGSHEIM (vgl. S. 447), das bisher vorliegende experimentelle Material zugunsten von (1) entscheidet. Ferner werden einige Einwände dieser Autoren gegenüber früheren Verss. des Vfs. entkräftet. (Philos. Magazine [6] **27**. 473—75. März 1914. [24/12.* 1913.] Houston. Texas. The Rice Inst.) BUGGE.

R. Whiddington, *Der Durchgang von Kathodenstrahlen durch Materie.* (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. **17**. 280; C. **1913**. II. 1544.) Verss. mit Folien aus *Aluminium*, *Kupfer*, *Silber*, *Gold*, *Platin* und *Zinn* ergaben, daß die LENARDsche Formel (λv^4 = konst.; λ = Absorptionskoeffizient, v = Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen) nicht allgemeine Gültigkeit hat, wenn λ aus der Zahl der einfallenden und hindurchgegangenen Strahlen bestimmt wird. Innerhalb gewisser Geschwindigkeitsgrenzen trägt die Formel $\lambda = b/v^4 + c$ den beobachteten Tatsachen annähernd Rechnung. Es scheint, daß die untere Geschwindigkeitsgrenze nur von der Dichte der absorbierenden Metallfolie abhängt, während die obere Grenze durch die Natur des Metalls bestimmt wird. Die untere Grenze entspricht beim Kupfer genau der Strahlengeschwindigkeit, die erforderlich ist, um die für das Kupfer charakteristische Strahlung (K-Serie) zu erregen. Beim Gold ist die Konstante $c = 0$, so daß LENARDs Gesetz innerhalb eines weiten Bereichs Gültigkeit hat. Der untere Grenzwert der Geschwindigkeit gestattet, die Konstante a in der Gleichung $v_0^4 - v_x^4 = ax$ zu bestimmen (v_0 = Geschwindigkeit der auf eine Folie von der Dicke x auffallenden Strahlen, v_x = Geschwindigkeit der schnellsten hindurchgelassenen Strahlen). Das Verhältnis $a/\varrho^{1/2}$, worin ϱ die D. des Absorbens ist, ist annähernd konstant. In dem analogen Falle der *α-Strahlen* ist, wenn A das At.-Gew. des Absorbens bedeutet, das Verhältnis $a'/A^{1/2}$ = konst., und $a' = aA/\varrho$. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **89**. 554—60. 2/3. [29/1.*] Cambridge.) BUGGE.

Wilhelm Hammer, *Über eine direkte Messung der Geschwindigkeit von Wasserstoffkanalstrahlen und über die Verwendung derselben zur Bestimmung ihrer spezifischen Ladung.* Bei der bisherigen Unters. der Kanalstrahlen hat man stets gleichzeitig ein elektrisches und magnetisches Feld einwirken lassen, um ihre Geschwindigkeit und spezifische Ladung zu bestimmen. Hierbei fand J. J. THOMSON, daß die Kanalstrahlteilchen, die die größte spezifische Ladung besitzen, also offenbar dem Wasserstoff zukommen, eine um 30% kleinere Ladung besitzen als die $H^{\cdot}$-Ionen. Der Vf. sucht durch eine neue Methode festzustellen, ob dieses Resultat durch die Ungenauigkeit der älteren Methode veranlaßt wird, oder ob es eine tatsächliche Bedeutung besitzt. Zu diesem Zwecke sieht er von der Benutzung des nur schwierig auszumessenden magnetischen Feldes ab u. benutzt zur Messung der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen ein von DES COUDRES angegebenes Prinzip. Die Teilchen gehen durch zwei senkrecht zueinander gestellte elektrische Wechselfelder und fallen dann auf einen Fluorescenzschirm. Auf diesem Schirm erhält man nur dann eine gerade Linie, wenn die Zeit, die der Strahl braucht, um von einem Feld zum anderen zu gelangen, gerade gleich der halben Periode der Wechselfelder ist. Nach dieser Methode, deren Einzelheiten im Referat nicht wiedergegeben werden können, wurde festgestellt, daß die spezifische Ladung der Wasserstoffkanalstrahlen sich nicht mehr als etwa 1% von der der $H^{\cdot}$-Ionen unterscheidet. (Ann. der Physik [4] **43**. 653—86. 13/3. 1914. [30/10. 1913.] Freiburg i. B. Physik. Inst.) SACKUR.

W. H. Bragg, *Die X-Strahlenspektren, die von Schwefel- und Quarzkrystallen erzeugt werden.* (Vgl. S. 941.) Vf. gibt eine Analyse der mit Schwefel- u. Quarzkrystallen erhaltenen *X-Strahlenspektren.* Der Struktur des *Schwefelkrystalls* liegt

ein rechtwinkliges Parallelepiped zugrunde, das je ein S-Atom an jeder Ecke u. im Mittelpunkt der beiden Endflächen senkrecht zur längeren Achse enthält; die Zahl der sich durchdringenden Gitter ist 8. Die Analyse des X-Strahlenspektrums eines *Quarz*krystalls führt zur Annahme einer hexagonalen Elementarstruktur, die durch 3 einander durchdringende Raumgitter charakterisiert ist. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **89**. 575—80. 2/3. [29/1.*] Leeds. Univ.) BUGGE.

H. Kröncke, *Über die Messung der Intensität und Härte der Röntgenstrahlen.* Für die Verwendung der Röntgenstrahlen ist ihre Intensität und vor allem ihre Härte von Bedeutung. Bisher fehlt es noch an einer exakten Methode zu deren Messung, man definiert sie gewöhnlich durch den Absorptionskoeffizienten in Aluminium, welches relativ wenig Sekundärstrahlen aussendet. Um die physikalischen Grundlagen zu einer Messung von Intensität und Härte zu schaffen, hat der Vf. die Abhängigkeit dieser beiden Größen von der die Röhre erregenden Stromstärke und Spannung systematisch untersucht. Zur Intensitätsmessung diente sowohl die Ionisierung, wie die photographische Schwärzung. Die wichtigsten Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt: Die Strahlungsintensität einer mit hochgespanntem Gleichstrom gespeisten Röhre ist direkt proportional der Stromstärke und nahezu eine quadratische Funktion der Spannung. Die mit Gleichspannung erzeugten Strahlen sind stets inhomogen, und sie bleiben es selbst dann, wenn sie durch Absorption in Aluminium auf 1% ihrer Anfangsintensität geschwächt sind. Ihre Härte ist völlig unabhängig von der Stromstärke und nur durch die Spannung definiert, der Grad der Inhomogenität dagegen ist unabhängig von der Spannung. Bei der Wrkg. auf die photographische Platte gilt das BUNSEN-ROSCOEsche Gesetz, doch ist die Schwärzung bei konstanter Intensität auch von der Spannung abhängig. (Ann. der Physik [4] **43**. 687—724. 13/3. 1914. [13/12. 1913.] Göttingen. Inst. für angewandte Elektrizität.) SACKUR.

Marcel Brillouin, *Strahlung und Thermodynamik.* (Vgl. S. 1055.) Thermodynamische Behandlung einiger Strahlungsgesetze, die im Original nachzusehen ist. (Annales de Physique [9] **1**. 163—70. Februar.) MEYER.

W. Nernst, *Thermodynamische Berechnung chemischer Affinitäten.* Zusammenfassender Vortrag über die neuere Entw. der chemischen Thermodynamik unter besonderer Berücksichtigung des vom Vf. aufgestellten Wärmetheorems. Bei der Drucklegung ist auch die neueste Literatur berücksichtigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 608—35. 7/3. 1914. [6/1. 1912*].) SACKUR.

W. Nernst und **F. Schwers**, *Untersuchungen über die spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen.* VIII. (vgl. Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1911**. 494; C. **1911**. I. 1732, u. frühere Arbeiten). Die früher beschriebene Methode zur Messung der wahren spezifischen Wärme bei tiefen Tempp. im Vakuumcalorimeter wird noch etwas verbessert. Dann werden die Resultate der Messungen an folgenden Stoffen tabellarisch mitgeteilt: *Aluminium*, *Thallium*, *Carborundum*, *Calciumoxyd*, *Calciumhydroxyd*, *Calciumcarbonat*, *Silberchlorid*, *Silberjodid*, *Aluminiumalaun*, *Magnesium*, *Silicium* (metallisch), *Bleioxyd* und *Bleijodid*. Bei den Stoffen Aluminium, Silicium und Carborundum bestätigt sich bei den tiefsten Tempp. das DEBYEsche Gesetz, nach welchem die spezifische Wärme proportional der dritten Potenz der Temp. ansteigt. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1914**. 355—70. [19/2.*].) SACKUR.

Anorganische Chemie.

Carlo Mazzoli, *Über kolloidale Substanzen.* Mit Bezugnahme auf eine Arbeit CARCANOS, betitelt: „Gibt es *kolloidales Jod*?" bespricht der Vf. den Chemismus kolloidaler Substanzen, woraus er folgert, daß *Jod* nicht kolloidal auftritt, sondern, daß seine angeblich kolloidale Lsg. das Element quasi in statu nascendi enthalte. (Boll. Chim. Farm. **52**. 903—4. 31/12. 1913.) GRIMME.

N. Demassieux, *Untersuchung des Gleichgewichts zwischen Bleichlorid und Natriumchlorid in wässeriger Lösung.* (Vgl. S. 858.) Es wurde die *Änderung der Löslichkeit von Bleichlorid auf Zusatz von Natriumchlorid und umgekehrt* bei 13, 50 und 100° bestimmt. Das Auftreten eines Doppelsalzes konnte nicht beobachtet werden. Die Löslichkeit des NaCl wird durch steigende Mengen $PbCl_2$ nur wenig herabgedrückt. Die Löslichkeit des $PbCl_2$ geht aber bei steigenden Mengen NaCl durch ein Minimum hindurch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 702—3. [9/3.*].) MEYER.

Marcel Delépine, *Komplexe Salze.* (*XI.*) — *Über die Iridiumchloride.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 231—41. 5/3. — C. **1914**. I. 954.) DÜSTERBEHN.

R. Kremann, C. Th. Suchy und **R. Maas**, *Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische und mechanische Untersuchung.* I. Mitteilung: *Die bei gewöhnlicher Temperatur abgeschiedenen Nickel-Eisen-Legierungen.* (Vgl. KREMANN, Monatshefte f. Chemie **33**. 1077; **34**. 995; C. **1913**. I. 564; II. 1266.) Für die Aufgabe, zwei verschiedene Metalle durch den elektrischen Strom abzuscheiden, kommt in Betracht, 1. daß durch die Wahl geeigneter komplexionenbildender Zusätze die Einzelpotentiale der beiden Metalle einander genähert werden müssen, 2. daß die Metalle in Form einer Legierung (festen Lsg.) oder einer Verb. ein geringere Lösungstension haben als in reinem Zustande, d. h. edler erscheinen, 3. daß bei ungenügender Durchmischung des Elektrolyten periodische Erscheinungen auftreten. — Verss., Nickel-Eisen-Legierungen aus gemischten Ferrinickelsalzlösungen herzustellen, ergaben, daß der größte Teil der Stromarbeit nutzlos für die Reduktion von (durch Luftsauerstoff oder anodisch) reoxydierten Ferroionen verbraucht wird. Noch stärker tritt das bei der Elektrolyse von Ferriammoniumsulfat hervor. Die periodischen Stromschwankungen treten nur bei den gemischten Lsgg. auf.

Aus gemischten, neutralen Nickelsulfatferrosalzlsgg. werden spröde Ni-Fe-Legierungen abgeschieden, in denen das Verhältnis Ni/Fe mit dem in der Badfl. allmählich ansteigt, aber stets beträchtlich kleiner als in der Badfl. ist. Die Zus. der Legierung ist auch von der Form der Abscheidung (baumartige Abscheidungen sind Ni-ärmer als plattenförmige; auf der Rückseite der Platten sind die Abscheidungen Ni-reicher) und dem Kathodenmaterial (Abscheidungen auf Kohle sind Ni-reicher, glatter u. fester haftend als auf Fe) abhängig. Anodische, wie kathodische Stromausbeuten sind befriedigend; bei Verwendung einer Ni-Fe-Anode geht vornehmlich Fe in Lsg. Auf die Zus. der abgeschiedenen Legierung hat die Stromdichte kaum einen Einfluß (bei Fe-Kathode wird die Abscheidung bei Verminderung der Stromdichte glatter und fester haftend). Setzt man zu Ferronickelsulfatlsgg. Kaliumoxalat zu, so werden Ni-reichere Legierungen als ohne diesen Zusatz erzielt. Die Herst. festhaftender *Überzüge von Eisen-Nickel-Legierungen auf Eisen* gelingt am besten bei vorheriger Verkupferung oder Verzinnung des Fe; weniger gut ist

Verzinkung. Die praktische Verwendung des Verf. zur Herst. von Ni-Fe-Legierungen scheitert an der Schwierigkeit gleichmäßige Zuss. zu erzielen und die Schlammbildung zu verhindern, von der Brüchigkeit der Legierungen (infolge des H-Gehaltes) und dem schlechten Festhaften an der Kathode.

Zusatz von wenig H_2SO_4 verhindert die Schlammbildung nicht, während ein größerer Zusatz die Ausbeute verschlechtert. — Zugesetzte Citronensäure wird während der Elektrolyse ziemlich verbraucht; gleichzeitig wird die Ni-Fe-Legierung kohlenstoffhaltig. Eine Erhöhung des Citronensäuregehaltes des Bades steigert auch den Kohlenstoffgehalt der Legierung bis zu einem Maximum, um dann wieder zu fallen. Zusatz von Citronensäure steigert (aber weniger als Kaliumoxalat) den Ni-Gehalt der Legierungen; bei Steigerung des Citronensäuregehaltes nimmt aber der Ni-Gehalt wieder ab. Die Schlammbildung wird aufgehoben, doch gelingt es infolge des Abblätterns auch hier nicht, auf Eisen dicke Fe-Ni-Platten zu erhalten.

Die *elektrolytisch abgeschiedenen Ni-Fe-Legierungen* können, besonders aus sauren Lsgg., gleiche *Strukturen* (vgl. Mikrophotogramme des Originals) wie die thermisch hergestellten zeigen. Meist zeigen sich in elektrolytisch dargestellten Legierungen zentrische Schichtungen (Sphärolithen), in einzelnen Fällen Strukturen, die an meteorische Strukturen erinnern. In den kohlenstoffhaltigen Legierungen ist die Kohle nicht gleichmäßig verteilt und vermutlich nach Art der Temperakohle abgeschieden. Ferner zeigt sich eine lamellare Anordnung (in der Stromrichtung), die beim Anlassen auf Weißglut verschwindet.

Die *Ritzhärte der Ni-Fe-Legierungen* entspricht nicht der Mischungsregel. Die Härte der elektrolytisch abgeschiedenen Metalle ist nicht auf den Wasserstoffgehalt, welcher nur eine Sprödigkeit hervorruft, sondern auf eine besondere strukturelle Anordnung zurückzuführen. Kleinkörniges Gefüge erhöht die Härte. Infolgedessen nimmt mit zunehmender Dicke die Härte ab (das Gefüge vergröbert sich). Stellen mit Meteoritstruktur sind weicher. Aus sauren Bädern erhaltenes *Eisen*, resp. *Stahl* sind weicher als aus neutralen, aus citronensauren erhaltene Ni-Fe-Legierungen dagegen härter. Durch Anlassen auf Weißglut wird die Härte stets erhöht. (Monatshefte f. Chemie **34**. 1757—1807. Dezember. [8/5.*] 1913. Graz. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Friedrich Otto Bensel, *Über den Einfluß des Titans auf Kupfer und auf einige seiner praktisch wichtigen Legierungen.* Die *Elektrolyse von Titansäure* (Rutil) in geschmolzenem Flußspat unter Zusatz von Elektrolytkupfer nach dem Verf. von BORCHERS und PEDERSEN gibt unbefriedigende, schwankende Resultate. Für die elektrolytische Abscheidung von Metallegierungen aus Flußspatlsgg. dürfen (wegen der Sauerstoffanreicherung in dem Elektrolyten) nicht ausschließlich Oxyde verwendet werden. Möglich ist diese bei Zusatz von Metallfluoriden oder -chloriden. Oxydische Prodd. können verwendet werden, wenn gleichzeitig genügend Metallfluoride oder -chloride zugesetzt werden. Auf diese Weise erhält man leicht *Cu-Ti-Ca-Legierungen.* Technisch für Desoxydationszwecke verwendbare *Cu-Ca-Legierungen* lassen sich zweckmäßig durch Elektrolyse einer Lsg. von $CaCl_2$ und Cu_2Cl_2 in geschmolzenem Flußspat herstellen. — Bei der *Reduktion von Titansäure durch Kohle* bei Ggw. von Kupfersulfür im elektrischen Ofen erhielt Vf. stets *schwefelhaltiges Kupfertitan*, welches wegen des Schwefelgehaltes für technische Zwecke nicht brauchbar ist. — Auf aluminothermischem Wege werden *Cu-Ti-Al-Legierungen* mit höchstens 12% Ti und etwa 5% Al erhalten. In analoger Weise lassen sich *fast aluminiumfreies Nickeltitan* und *aluminiumhaltiges Mangantitan* herstellen.

Weiter werden Verss. über den *Einfluß kleiner Mengen Titan* auf die mechanischen und chemischen Eigenschaften und die Struktur von Kupfer und einigen

Kupferlegierungen mitgeteilt. Mehr als 1% Ti konnte nicht zugesetzt werden, da durch den Ti-Zusatz die Dickflüssigkeit der Schmelze so stark gesteigert wird, daß Schwierigkeiten beim Gießen entstehen. Die mechanischen Eigenschaften von Cu, Zinnbronze (Kupfermangan) werden verschlechtert, die chemischen bei geringen Titanzusätzen verbessert. Bei Kupfer-Nickel-Legierungen wird durch Ti-Zusatz die absolute Festigkeit bedeutend erhöht, wobei die Dehnung die praktisch zulässige Grenze nicht unterschreitet, während die Säurebeständigkeit etwas erniedrigt wird. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie" **11.** 10—20. 8/1. 46—60. 22/1. Aachen. Inst. f. Metallhüttenwesen u. Elektromet. d. Tech. Hochschule.) GROSCHUFF.

Léon Guillet, *Über die Kupfer-Nickel-Aluminium-Legierungen.* (Vgl. S. 1230.) In derselben Weise wie früher bei den Cu-Ni-Al-Legierungen (C. r. d. l'Acad. des sciences **155.** 1512; C. **1913.** I. 599) wird auch hier der Einfluß einer steigenden Aluminiummenge auf die Eigenschaften der Nickel-Kupfer-Legierungen untersucht. Es ergibt sich, daß ein geringer Zusatz die Eigenschaften erheblich verbessert. Vielleicht wirkt hier das Al nur deshalb gut, weil es die vorhandenen Metalloxyde reduziert. Härte und Bruchfestigkeit nehmen mit wachsendem Al-Gehalt stark zu, gehen durch ein Maximum u. fallen dann wieder. Das Maximum ist um so größer, je geringer der Cu-Gehalt ist. Bei mehr als 14—16% Al sind die Legierungen aber nicht mehr zu verwenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 704—6. [9/3.*].) MEYER.

Organische Chemie.

S. Lebedew, *Untersuchungen aus dem Gebiet der Polymerisationserscheinungen. I. Diäthylenkohlenwasserstoffe.* Vf. gibt zu Anfang der Originalarbeit theoretische Betrachtungen über die Polymerisationserscheinungen. Mit geringen Ausnahmen führt eine Polymerisation ungesättigter KW-stoffe zu cyclischen Verbb., wobei, je nach dem Zusammentritt der Molekel, vier- bis achtgliedrige Ringe und mehr entstehen können. Die ursächlichen Bedingungen für die Stabilität bestimmter Polymerisationsprodd. sind wohl noch ganz unbekannt. Vf. unterscheidet folgende Typen bei den Polymerisationsvorgängen: 1. Styroltypus führt zu hochmolekularen Verbb. bisher unbekannter Struktur; 2. Stilbentypus gibt wahrscheinlich Verbb. mit einem viergliedrigen Ring; 3. Acetylentypus führt zu Benzolderivaten; 4. Allentypus führt zu Cyclobutanderivaten; 5. Divinyltypus führt zu Derivaten des Cyclohexans und Polymeren, deren Struktur noch nicht sicher ist. — Polymerisationserscheinungen bei Verbb. mit anderen Elementen außer C und H können ähnlich klassifiziert werden. Eng zusammenhängend mit der Polymerisation sind die Dissoziationserscheinungen bei polymeren Verbb., da sie ein Bild von der Stabilität derselben geben. Doch auch hier sind die Erscheinungen noch nicht ursächlich aufgeklärt.

Polymerisationserscheinungen bei Verbb. vom Typus des Divinyls. Von den historischen und kritischen Betrachtungen sei hervorgehoben, daß Vf. schon vor HARRIES (LIEBIGS Ann. **395.** 211; C. **1913.** I. 1022) künstlichen Kautschuk in der Hand gehabt hat (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42.** 50) und schon vor dem Referat HARRIES' in Wien (1910) Ozon zur Unters. angewandt hat (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43.** 1130). — Das Bestreben, sich zu polymerisieren, haben alle Verbb. mit konjugierter Doppelbindung; wo diese Erscheinung noch nicht beobachtet wurde, liegt es an der Langsamkeit des Vorganges. Die Polymerisation ist begleitet von äußerlich sichtbaren Kennzeichen, so z. B. einer beträchtlichen Volumverkleinerung und Vergrößerung der Viscosität. Temperaturerhöhungen beschleunigen in allen Fällen den Polymerisationsvorgang,

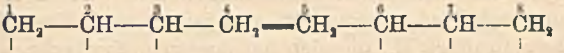
sind aber auch von großem Einfluß auf die Art desselben. Außerdem liegen verschiedenartige katalytische Einflüsse vor. Ein wichtiger Faktor ist das Licht; infolgedessen wurde die Polymerisierung durch höhere Tempp. im Dunkeln vorgenommen. Schon bei 0° ist eine geringe Polymerisation zu konstatieren; am praktischsten ist bei 100—150° zu arbeiten, da bei dieser Temp. anderweitige Isomerisationserscheinungen nicht zu befürchten sind. Aus dem Reaktionsprod. wurde die monomere Verb. in einer Wasserstoffatmosphäre bei gewöhnlichem Druck abdestilliert, die dimere Verb. bei 8—15 mm Druck bis zum konstanten Gewicht des Rückstandes. Vergleichende Unterss. über den Einfluß der Temp. auf die Mengenverhältnisse der gebildeten Prodd. führten zu folgenden Resultaten:

1. Die relativen Mengen der dimeren und polymeren Form sind von der Temp. abhängig; mit höherer Temp. steigt die Menge der dimeren Form neben gleichzeitigem Fallen der polymeren. — 2. Bei konstanter Temp. stehen die dimere und polymere Form während der ganzen Zeit der Erwärmung in gleichem Verhältnis. — 3. Katalytische Einflüsse sind oft sehr groß, so z. B. ist die Ggw. von Luft in den Einschlußröhren von Einfluß auf die relativen Mengen der Prodd. — Symmetrisch gebaute KW-stoffe, wie Divinyl und Diisopropenyl, geben nur eine dimere Form; unsymmetrische, wie Isopren, geben zwei dimere Formen, von denen die eine — Dipenten — schon von BOUCHARDAT, die zweite vom Vf. beschrieben wurde; je höher die Temp., desto mehr bildet sich vom Dipenten und weniger von der anderen Form.

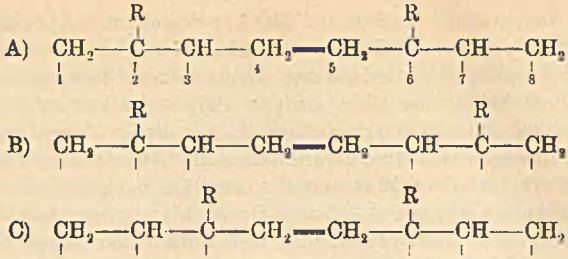
Bei der Unters. der dimeren Formen kommt Vf. zum Schluß, daß die dimeren Formen vom Divinyl und Diisopropenyl einheitliche Verbb. sind und wohl cyclische Struktur haben; das Dimere vom Isopren ist dagegen nicht einheitlich und konnte in zwei Verbb. zerlegt werden (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42.** 949; C. **1910.** II. 1744), von denen die niedriger siedende wohl auch cyclische Struktur hat.

Unterss. über die Beständigkeit der dimeren und polymeren Verbb. sind bis jetzt sehr wenige vorhanden, möglich ist immerhin eine Dissoziation zu einfacheren Verbb., so daß mitunter Gleichgewichte zwischen den einzelnen Formen existieren könnten im Sinne der Gleichung: Dimere $\rightleftharpoons$ Monomere $\rightleftharpoons$ Polymere. Ausgeführte Verss. brachten aber kein solches Resultat; Dipenten, aus Isopren dargestellt, wurde 10 Tage lang bei 180° erwärmt, blieb aber unverändert; ebenso blieb das voluminöse polymere Prod. aus Diisopropenyl beim Erwärmen auf 200° 10 Tage lang unverändert; auch eine wiederholte Erwärmung des Polymerisationsprod. aus Isopren nach Entfernung des unveränderten Restes zeigte keine Erscheinungen, die auf eine Dissoziation hinweisen könnten. Es liegt also wohl kein Gleichgewicht vor, sondern die Polymerisation verläuft von vornherein nach zwei Richtungen: B. von dimeren und polymeren Formen.

Über den Mechanismus der B. dimerer und polymerer Formen spricht sich Vf. in dem Sinne aus, daß es anfänglich zu einem Komplex kommt, der für beide Formen der gleiche ist:



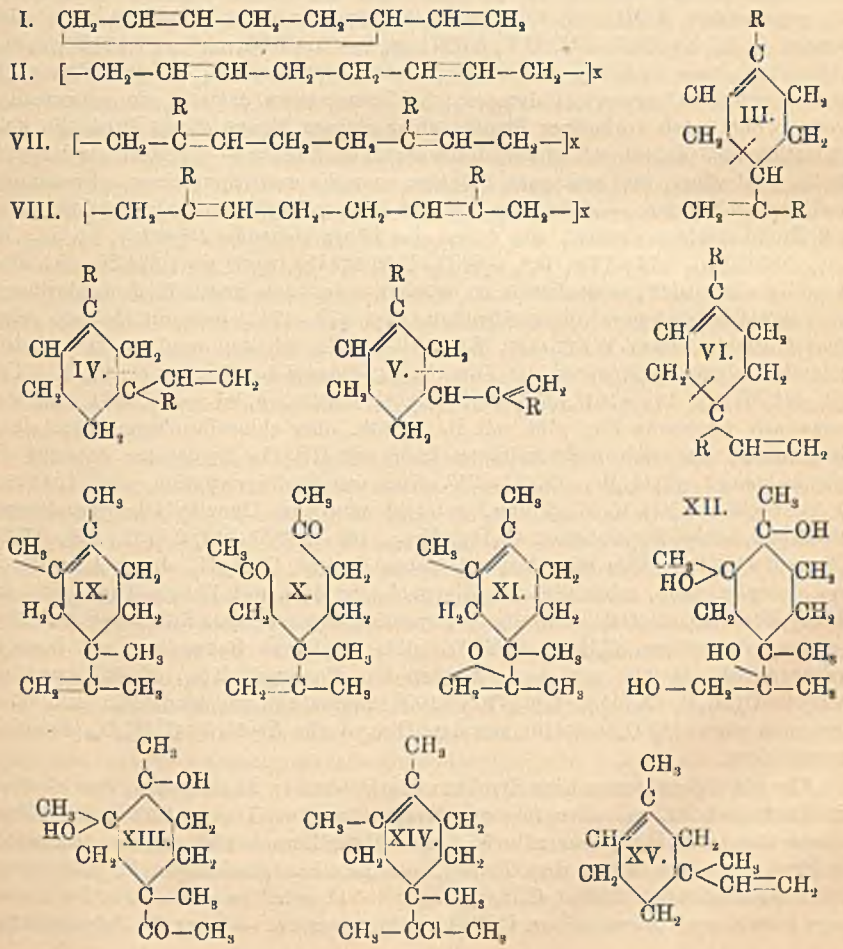
Ein weiterer Vorgang könnte nun so stattfinden, daß (1) und (6) zusammentritt (I.) oder (1) und (8) (II.), wobei im ersten Falle ein sechsgliedriger Ring sich bildet, im zweiten Falle ein achtgliedriger oder durch weitere Polymerisation eine kompliziertere Verb. Der Zusammentritt von (3) und (6) ist nach Ansicht des Vfs. noch nicht beobachtet worden. Bei nicht symmetrisch gebauten KW-stoffen ist die Zahl der möglichen Isomeren größer. Beim Isopren sind 4 Dimere u. 2 Polymere denkbar, wieder unter Annahme von B. dreier möglicher Komplexe (A, B, C):



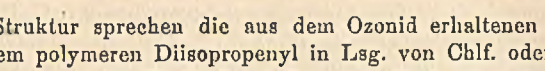
Bei A gibt der Zusammentritt von (1,6) und (3,8) zwei verschiedene Isomere (III. u. IV.); B u. C geben je ein Dimeres (V. u. VI.). A gibt weiterhin ein Polymeres (VII.), während die Polymeren von B und C identisch sind (VIII.). Bei der Unters. der Polymerisationsprodd. stellt sich heraus, daß es nur zur B. der Dimeren III. und IV. nebst dem Polymeren VII. kommt. Das dimere Prod. konnte Vf. in das *Dipenten* (III.) und ein niedriger siedendes Prod. zerlegen, für das auf Grund einiger Eigenschaften nur die Struktur IV. zugesprochen werden kann, denn, falls die Struktur V. (Carvestren) anzunehmen wäre, müßte man eine Farbreaktion nach WALLACH mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 erhalten (was nicht der Fall ist); ebenso ist die Struktur VI. auszuschließen, da das Polymere desselben (VIII.) mit Ozon Acetonylaceton geben müßte, während jedoch Lävulinaldehyd erhalten wurde. — Die Entstehung eines unsymmetrischen Komplexes (A) erklärt Vf. durch die wahrscheinlich in der Molekel existierende Polarität. Das konstante Verhältnis zwischen Dimer und Polymer (siehe oben) könnte auf entsprechende Reaktionsgeschwindigkeiten ihrer B. zurückgeführt werden. Bei diesen Betrachtungen, mehr hypothetischer Art, spielt die Affinität zwischen den Atomen die Hauptrolle, während stereochemische Verhältnisse kaum in Betracht kommen.

Polymerisation von Kohlenwasserstoffen des Divinyltypus. Über die Unters. der Polymerisation des *Divinyls* ist früher berichtet worden (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**. 1124; C. **1912**. I. 1440). Jedenfalls ist das polymere Prod. nicht identisch mit dem Polymerisationsprod. aus Cyclooctadien, was gegen die Annahme einer Existenz von achtgliedrigen Ringen in Kautschuk spricht. — *Diisopropenyl* wurde aus Pinakon durch Wasserabspaltung mittels Essigsäureanhydrid hergestellt; Kp. 69°. Die Polymerisation wurde unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt; durch Erwärmen auf 50, 100 u. 150° und durch einfaches Stehenlassen bei Zimmertemp. mit oder ohne Belichtung. Beim Erwärmen entsteht eine mehr oder weniger dickflüssige, klare M. Beim Stehen im zerstreuten Tageslicht im zugeschmolzenen Rohr ist nach gegen 4 Monaten die erste Spur eines schwammigen Polymerisationsprod. zu beobachten, dann schreitet die Rk. schneller fort, und nach weiteren 3 Monaten ist die ganze Fl. umgewandelt; die Rk. wird beschleunigt durch vorheriges Hineinbringen einer kleinen Menge des Reaktionsprod. Die B. dieses unl. Prod. konnte bei der Wärmepolymerisation nicht beobachtet werden; durch Hinzufügen einer kleinen Menge des unl. Prod. verwandelte sich jedoch auch dieses Polymerisationsprod. in die schwammartige M., die sich bei längerem Erwärmen aber wieder auflöste. Aus dem Wärmepolymerisationsprod. wurde unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrom das Dimere abdestilliert, wobei das Polymere zurückbleibt, welches hart und spröde ist, wenn die Polymerisation bei 100° vorgenommen wird, und mehr zähflüssig, wenn die Temp. 150° war. In letzterem Falle liegt wohl ein Gemisch einer fl. und festen Modifikation vor. Das Dimere ist *Dimethyl-4,6-dipenten* (IX.) [*Dimethyl-4,6-menthadien-6,8(9)*], $C_{12}H_{20}$, $Kp._{13}$ 85°, $Kp._{750}$ 205°, $D.^0_4$ 0,8741, $D.^{20}_4$ 0,8597, n_D = 1,48074, farblose, aromatisch riechende Fl. Für seine Struktur sprechen folgende weitere Unterss.

Ozonid des Dimethyl-4,6-dipentens, $C_{12}H_{20}O_6$, aus Dipenten in Chloroformlsg. bei —20°; amorphe M. aus Essigester durch Fällen mit Lg.; explodiert beim Erwärmen. Aus den Zersetzungsprodd. mit W. konnte das zu erwartende Triketon, $C_{11}H_{18}O_3$, nicht isoliert werden; *Oxim*, $C_{11}H_{21}O_3N_3$ (?), F. 165—170°. — Nach der Oxydation des Dimethyl-4,6-dipentens mit $KMnO_4$-Lsg. bei 0° in wss. Acetonlsg. konnten folgende Prodd. isoliert werden: 1. *Säure* (?), F. 164—166°, Krystalle aus Aceton-Benzol; Struktur noch nicht bestimmt. — 2. *Methyl-4-isopropenyl-4-octandion-2,7*, $C_{12}H_{20}O_2$ (X.), Kp. 132 bis 133°, dickflüssig; *Semicarbazon*, $C_{14}H_{26}O_2N_6$, F. 228°; wl., krystallinisches Pulver. Bei der Hydrogenisation dieses Ketons mit Wasserstoff in Ggw. von Platinschwarz entsteht *Methyl-4-isopropyl-4-octandion-2,7*, $C_{12}H_{22}O_2$, $Kp._8$ 133—135°, $D._4^{20}$ 0,9934; *Semicarbazon*, $C_{14}H_{28}O_2N_6$, F. 202°, wl., krystallin. Pulver. — Das Dimethyl-4,6-dipenten gibt bei der Behandlung mit Benzoylhydroperoxyd nach PRILESHAJEW ein *Dioxyd*, $C_{12}H_{22}O_2$, $Kp._{10}$ 110—112°, dickflüssig; als Nebenprod. entsteht in geringer Menge ein Monooxyd, $Kp._{10}$ 94—95°, dem Vf. die Struktur XI. zuschreibt. Beim Erwärmen des Dioxyds mit W. in Ggw. von etwas Benzoesäure auf 115° 12 Stdn. lang entsteht *Dimethyl-4,6-limonetrit*, $C_{12}H_{24}O_4$ (XII.), dickflüssige M., wl. in h. W.; als Nebenprod. wurde ein *Ketoglykol*, $C_{11}H_{20}O_3$ (?) (XIII.), isoliert; F. 155—165°.



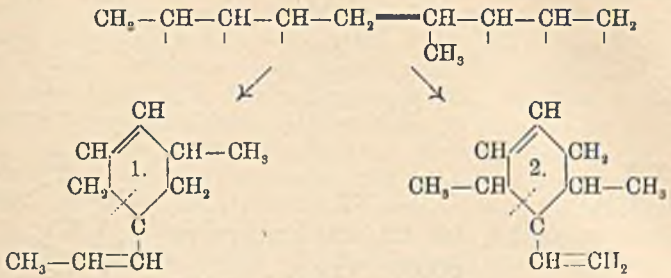
Dimethyl-4,6-dipentenchlorhydrat, $C_{12}H_{21}Cl$ (XIV.), entsteht aus Dimethyl-4,6-dipenten in Lsg. von CS_2 mit Chlorwasserstoffgas; Kp.$_{17}$ 122—124°; farblose Fl. — Dem polymeren Prod. aus Diisopropenyl gibt Vf. die Formel:



Für diese Struktur sprechen die aus dem Ozonid erhaltenen Prodd.; *Ozonid*, $C_6H_{10}O_3$, aus dem polymeren Diisopropenyl in Lsg. von Chlf. oder CCl_4 mit Ozon bei —20°; man reinigt das Prod. durch Lösen in Essigester und Fällen in Lg.; gelatinöse, explosive M. aus CCl_4 und dickfl. M. aus $CHCl_3$; beide Ozonide geben bei der Zers. mit W. bei Wasserbadtemp. *Acetonylaceton*, Kp. 185—195°. — Für die Unterss. am Isopren wurde dieses nach einem Verf. von FAWORSKI dargestellt: das durch pyrogene Zers. von Terpentinöl erhaltene Rohprod. vom Kp. 30 bis 40° wird zu einer Lsg. von HBr in Eg. gegeben, und die gebildeten Bromide werden mit W. gefällt; bei 100 mm Druck destilliert bei 52—53° das Amylbromid (ein Nebenprod.) ab, während das erwünschte *Bromid*, $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, unter niedrigerem Druck, 23 mm, bei 80—82° siedet; dieses Bromid gibt beim Erwärmen mit gepulvertem KOH bei 150° unter Anwendung eines Dephlegmators reines *Isopren*, C_5H_8, Kp. 34,5—35°, D.$^{20}_4$ 0,6803, n_D^{20} = 1,422 07, n_C^{20} = 1,417 87, n_F^{20} = 1,433 07, n_G^{20} = 1,442 80. Die Polymerisation des Isoprens in der Wärme gibt ein Gemisch des Dimeren u. Polymeren; bei Zimmertemp. entsteht ein schwammiges Prod., wobei nach vorheriger Zugabe einer kleinen Menge dieses Prod. die Polymerisation in 3 Jahren völlig beendet war; ohne Zugabe — verläuft sie langsam: die Fl. wird zäher, und erst nach 2 Jahren war die erste Spur eines schwammigen Prod. zu beobachten. — Wie oben erwähnt, konnte das Wärmepolymerisationsprod. in 2 Prodd. zerlegt werden, von denen das höher siedende *Dipenten*, $C_{10}H_{16}$, ist; Kp.$_{0,5}$ 58°, Kp.$_{760}$ 174—175°, D.$^{0}_{0}$ 0,8607, D.$^{20}_{0}$ 0,8454, $n_D^{19,7}$ = 1,474 28; das Prod. ist völlig einheitlich, was daraus zu ersehen war, daß durch Hydrogenisation in Ggw. von Platinschwarz reines *Menthan*, Kp. 172—174°, und mit HCl ein reines *Monochlorhydrat* nach WALLACH, Kp.$_{24}$ 105—107°, erhalten wird. — Das niedrigsiedende Polymerisationsprod. ist *Dimethyl-1,3-äthenyl-3-cyclohexen-6*, $C_{10}H_{16}$ (XV.), Kp.$_9$ 44°, Kp.$_{760}$ 160—161°, D.$^{0}_{0}$ 0,8481, D.$^{20}_{0}$ 0,8331, $n_D^{19,7}$ = 1,465 81, farblose, aromatisch riechende Fl.; gibt mit Br in äth. oder chloroformischer Lsg. ein fl. *Tetrabromid*, das sich nicht reinigen ließ; mit HBr in Essigsäure entsteht ein *Dihydrobromid*, $C_{10}H_{18}Br_2$, F. 34—35°. Bei der Hydrogenisation nach IPATJEW, 70 Atmosphären 10—15 Min. lang, entsteht aus dem Dimethyläthenylcyclohexen *Dimethyl-1,3-äthyl-3-cyclohexan*, $C_{10}H_{20}$, Kp.$_{760}$ 163—164,5°, D.$^{0}_{4}$ 0,8132, D.$^{20}_{4}$ 0,7990, n_D^{20} = 1,441 12. — Ein wie oben erhaltenes *Ozonid*, $C_{10}H_{16}O_6$, dieses Dimeren ist eine amorphe, feste, schaumige M., die nach der Zers. mit W. ein Prod. gibt, das Aldehydreaktion zeigt u. bei weiterer Oxydation mit feuchtem Silberoxyd *α-Methyl-α-acetonylglutarsäure*, $C_9H_{14}O_5$ (XVI.?), gibt. — Durch Behandlung mit Benzoylhydroperoxyd entsteht aus dem Dimeren ein *Monoxyd*, Kp.$_{15}$ 68—70°, und ein *Dioxyd*, $C_{10}H_{16}O_2$ (XVII.), Kp.$_{15}$ 108—109°, aromatisch riechende Fl.; mit W. in Ggw. von etwas H_2SO_4 entsteht aus dem Dioxyd ein *Erythrit*, $C_{10}H_{20}O_4$, das nicht krystallisiert.

Für die früher angegebene Struktur des Polymeren aus Isopren, das identisch mit Kautschuk ist, sprechen folgende Beobachtungen. Das in Chlf. bei —20° erhaltene *Ozonid*, $C_5H_8O_3$, eine zähe Fl., gibt bei der Zers. mit W. auf dem Wasserbad ein Prod., aus dem, neben dem *Peroxyd des Lävulinsäurealdehyds*, F. 197°, hauptsächlich *Lävulinsäurealdehyd*, $C_5H_8O_2$, Kp. 89—91°, erhalten wurde; aus der Mutterlauge konnte noch *Lävulinsäure*, $C_5H_8O_3$, isoliert werden. — Über die Polymerisation

anderer Verbb. vom Divinyltypus ist vorläufig folgendes zu berichten. Piperylen müßte nach Ansicht des Vfs. zu folgenden Dimeren führen:



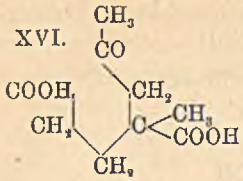
von denen 1. den höheren Kp. haben müßte.

Diisocrotyl, $Kp._{100}$ 75°, F. 11°, polymerisiert am schwersten von allen Verbb.; nach einer Mitteilung von FAWORSKI bildet sich beim Stehen eine wachsartige M. Beim Erwärmen auf 150° während 90 Tagen entstehen nur Spuren eines Polymerisations prod.; dasselbe ist bei 250° der Fall; erst bei 290° in 10 Stdn. waren 50% polymerisiert, doch ist das Prod. infolge der hohen Temp. nicht so einheitlich wie in anderen Fällen. Das dimere Prod. ist *Hexamethyl-2,2,3,3,5,5-isocrotyl-4-cyclohexen-6*, $C_{16}H_{28}$? (XVIII.), $Kp._{24}$ 130—132°, oder ein Isomeres, durch Umwandlung bei höherer Temp. entstanden, $D.^{0}_{4}$ 0,8634, $D.^{20}_{4}$ 0,8491, n_D^{20} = 1,477 51. — Die Isolierung eines einheitlichen, polymeren Prod. gelang nicht.

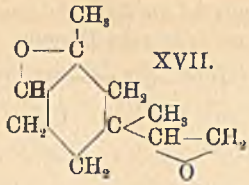
Myrcen, $C_{10}H_{16}$, wurde aus Bayöl wie üblich dargestellt, $Kp._{12}$ 56—57°, $D.^{20}_{4}$ 0,7982, n_D^{20} = 1,470 65, und ist, nach Ansicht des Vfs., nicht einheitlich; beim Erwärmen auf 150° 12 Stdn. ist das Myrcen polymerisiert; ein Rest bleibt unverändert (17,5%) und ist eine Beimengung, die durch Fraktionieren in zwei Teile zerlegt werden konnte: 1. *Verbindung*, $Kp._{16}$ 60—61,5°, $D.^{20}_{4}$ 0,8392, n_D^{20} = 1,466 11, und 2. *Verbindung*, $Kp._{16}$ 65—65,5°, $D.^{20}_{4}$ 0,8340, n_D^{20} = 1,471 33; beide Verbb. sind wohl cyclische *Isomere* des Myrcens, von denen das höher siedende in frischem Bayöl nachgewiesen werden konnte. Das dimere Prod. aus Myrcen hat eine vorläufig unbekannte Struktur: *Verbindung* $C_{20}H_{32}$, $Kp._{10}$ 183—184°, wahrscheinlich cyclische Struktur und vier Doppelbindungen. Das Polymere ist eine zähe Fl.

Phenyl-1-butadien-1,3 gibt bekanntlich leicht ein *dimeres Produkt*, für das Vf. die Formel XIX. annimmt; die durch Oxydation mit $KMnO_4$ daraus entstehende Säure $C_{13}H_{14}O_6$ hat die Struktur XX. — Für das dimere Produkt aus Cyclopentadien schlägt Vf. die Formel XXI. vor, die schon früher von WIELAND gegeben wurde. — *Über die Polymerisation von Kohlenwasserstoffen des Allentypus.* Eine Polymerisation findet recht leicht statt, verläuft jedoch in anderer Art, wie bei den KW-stoffen vom Divinyltypus: sie geben eine ununterbrochene Reihe von Dimeren bis Hexameren. Die Rk. verläuft jedoch komplizierter, da die Allenderivate leicht in Divinylderivate sich umlagern können, so daß die Polymerisation dann nach beiden Richtungen verläuft. Bei Zimmertemp. geht der Prozeß sehr langsam vor sich, bei 150° ebenso schnell wie beim Isopren. Das erste Polymerisationsprod. entsteht durch primären Zusammentritt von 2 Molekeln Allen (XXII.) unter B. der Verb. XXIII. Durch weitere Anlagerung entsteht die trimere Verbindung XXIV. u. s. w. Die Anordnung der einzelnen Teile könnte cyclisch oder spiralig sein. Die erste Anordnung ist wohl die tatsächliche, da es nur bis zur B. eines Hexameren kommt, was, räumlich gedacht, sich mit der Spannungstheorie von BAEYER in Einklang bringen läßt, während die offene, spiralige Anordnung eine unendliche Reihe von Anlagerungen möglich erscheinen läßt.

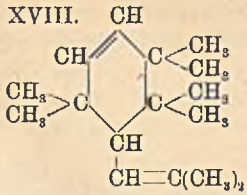
XVI.



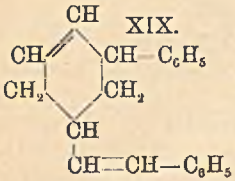
XVII.



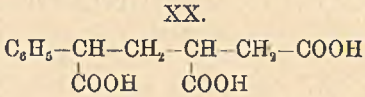
XVIII.



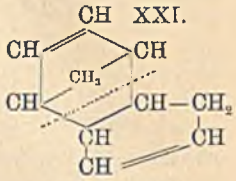
XIX.



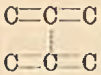
XX.



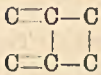
XXI.



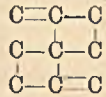
XXII.



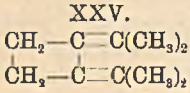
XXIII.



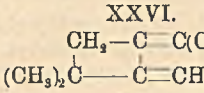
XXIV.



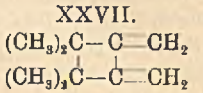
XXV.



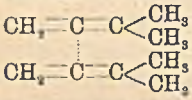
XXVI.



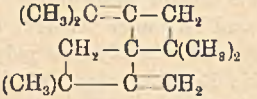
XXVII.



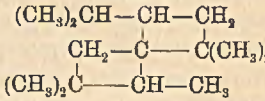
XXVIII.



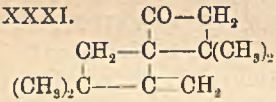
XXIX.



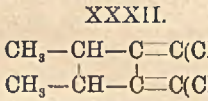
XXX.



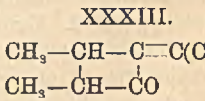
XXXI.



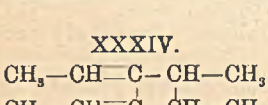
XXXII.



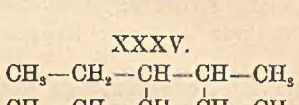
XXXIII.



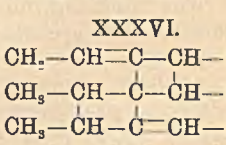
XXXIV.



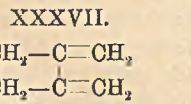
XXXV.



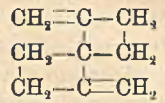
XXXVI.



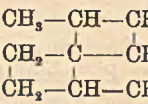
XXXVII.



XXXVIII.



XXXIX.



Polymerisation des Dimethylallens. Theoretisch könnten nach Ansicht des Vfs. drei Dimere auftreten, XXV., XXVI. und XXVII., die schon früher erhalten und beschrieben worden sind, unter Annahme einer primären Vereinigung, wie oben, XXVIII. Trimere sind im ganzen vier möglich, isoliert wurde jedoch bisher nur ein Prod., das sich durch Polymerisation bei 150° bis zu 90% bildet, und dem die Struktur XXIX. zugeschrieben werden muß; diese *Verb.* $C_{15}H_{24}$ ist eine farblose Fl., Kp.$_8$ 100°, D.$_4^0$ 0,8723, D.$_4^{20}$ 0,8578, n_D^{20} = 1,48724. Durch Hydrogenisation in Ggw. von Platinschwarz bei Zimmertemp., zum Schluß unter Erwärmung entsteht die *Verb.* $C_{15}H_{28}$ (XXX.), Kp.$_{23}$ 116—118°, D.$_4^0$ 0,8521, D.$_4^{20}$ 0,8380, $n_D^{19,5}$ = 1,46362.

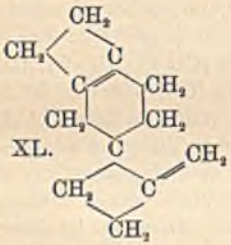
Zur Feststellung der Struktur des Trimeren wurden Oxydationen vorgenommen.

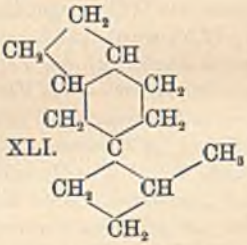
Das mit Ozon bei —20° in Chlf. entstehende Ozonid wurde als Rohprod. mit W. zersetzt; in dem Reaktionsprodukt wurde nachgewiesen: *Formaldehyd*, *Aceton*, *Ameisensäure*, *Acetonperoxyd*. Die Methode nach PRILESHAJEW gab nicht die erwünschten Resultate; isoliert wurden ein *Dioxyd*, $C_{15}H_{24}O_2$, Kp.$_{16}$ 137°, F. 49°; mit W. in Ggw. von etwas Säure entsteht durch Anlagerung von 1 Mol. H_2O ein Hydrat, *Verb.* $C_{15}H_{26}O_3$, F. 136,5°, Krystalle aus Ä.; der Versuch, ein zweites Mol H_2O in der Wärme anzulagern, gelingt nicht, da sich die Verb. hierbei isomerisiert zu einem *Keton* unbekannter Struktur: *Verb.* $C_{15}H_{24}O_3$, F. 86°, Krystalle aus A.-W.; die Verb. entsteht auch, wenn man das Dioxyd mit etwas $ZnCl_2$ erwärmt, wobei eine stürmische Rk. stattfindet. — *Semicarbazon*, $C_{17}H_{30}O_3N_6$, F. 170° unter Zers.; ll. in Methylalkohol. Das Keton gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ die unsymm. *Dimethylbernsteinsäure*. — Günstiger verläuft die Oxydation des Trimeren mit $KMnO_4$ in wss. Aceton; in dem Reaktionsprod. konnten nachgewiesen werden: 1. *Oxalsäure*, 2. *Dimethylbernsteinsäure*, 3. *Verb.* $C_{12}H_{18}O$ (XXXI.), Kp.$_{17}$ 112—113°, farblose, chinonartig riechende Fl. D.$_4^{20}$ 0,8904. — *Semicarbazon*, $C_{13}H_{21}N_3O$, F. 218° unter Zers. Krystalle aus Methylalkohol. — Die Verb. addiert H in Ggw. von Platinschwarz, entsprechend einer Doppelbindung; das Ozonid gibt bei der Zers. *Formaldehyd*, *Ameisensäure* und Polymerisationsprodd. — 4. *Verbindung* (?). Kp.$_{17}$ 160—165°, F. 120—122°. — Aus dem Polymerisationsprod. des Dimethylallens gelang es nicht, die höheren Polymeren zu isolieren.

Polymerisation des Trimethylallens. (Gemeinsam mit **B. Mereschkowski.**) Der Prozeß verläuft ähnlich dem vorigen, nur konnten erstens die drei möglichen Dimeren nicht durch fraktionierte Dest. voneinander getrennt werden, u. zweitens beträgt die Menge an Dimeren bis 90%, gegenüber 60% im vorhergehenden Falle. — *Trimethylallen*, Kp. 71,5—72,5°, wurde auf folgende Weise hergestellt: Aus Aceton u. Propylbromid entsteht nach GRIGNARD die *Verbindung* $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2CH_2CH_3$, Kp. 121—125°; daraus nach IPATJIEW — die *Verbindung* $(CH_3)_2CBr\cdot CHBrCH_2CH_3$, Kp.$_{17}$ 73—78°; aus dieser — mit alkoh. KOH die *Verb.* $(CH_3)_2C:CBrCH_2CH_3$, Kp. 136—140°; mit alkoh. KOH bei 140° entsteht hieraus das Trimethylallen. — Trimethylallen wurde wie üblich bei 150° polymerisiert; in 4 Tagen ist der Prozeß zu Ende. Das Gemisch der *Dimeren* hat den Kp. 190—201°; durch fraktionierte Dest. konnte ziemlich rein ein Dimeres isoliert werden: *Dimethyl-1,2-diisopropyliden-3,4-cyclobutan*, $C_{12}H_{20}$ (XXXII.). Kp.$_{754}$ 190—191°, Kp.$_{11}$ 69—70°, D.$_4^{20}$ 0,8247, n_D^{20} = 1,48337; die beiden anderen möglichen Isomeren können nur in geringen Mengen vorhanden sein, da die höhren Fraktionen zum größten Teil aus derselben Verb. bestehen. — Das Dimere gibt mit Ozon ein *Monozonid*, das sehr zersetzlich ist; unter den Prodd. konnten nachgewiesen werden: *Dimethylbernsteinsäure*, F. 123 bis 124°, und eine *Verbindung* $C_9H_{14}O$ (XXXIII.), Kp.$_{20}$ 83—86° (nicht einheitlich!). — *Semicarbazon*, $C_{10}H_{17}ON_3$, F. 200—201° unter Zers.; Krystalle aus Methylalkohol. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ gibt das Keton *Dimethylbernsteinsäure*.

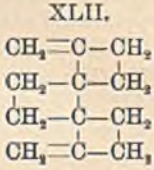
Polymerisation des sym.-Dimethylallens. (Gemeinsam mit **B. Mereschnowski.**) *Dimethylallen* wurde nach Angaben von KUKURETSCHKIN hergestellt, Kp. 51°. Die Polymerisation wurde bei 150° 4—5 Tage lang durchgeführt; es entstand nur ein Dimeres in einer Ausbeute von 90%, das entsprechend der Theorie *Dimethyl-1,2-diäthyliden-3,4-cyclobutan*, $C_{10}H_{16}$ (XXXIV.), ist, Kp.$_{763}$ 163°, Kp.$_{22}$ 65°, D.$^{20}_4$ 0,8113, n_D^{20} = 1,47850. — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ in wss. Aceton entstehen *Essigsäure* u. *Dimethylbernsteinsäure*. — Durch Hydrogenisation mit Wasserstoff in Ggw. von Platinschwarz bei Zimmertemp. entsteht *Dimethyl-1,2-diäthyl-3,4-cyclobutan*, $C_{10}H_{20}$ (XXXV.), Kp.$_{760}$ 155—156°, D.$^{20}_4$ 0,7729, n_D^{20} = 1,42447. — In geringer Menge wurde aus dem Polymerisationsprod. ein Trimeres isoliert: *Verb.*, Kp.$_{17}$ 108—110°, der wohl die Struktur XXXVI. zuzuschreiben ist; gibt mit $KMnO_4$ *Dimethylbernsteinsäure*.

Polymerisation des Allens. Die Polymerisation verläuft bei diesem einfachsten Vertreter am besten. Da infolge der symmetrischen Struktur immer nur ein Isomeres möglich ist, konnten auch alle Prodd., die bei der Polymerisation entstehen, erhalten werden. — *Allen* wurde nach GUSTAVSON aus Tribromhydrin dargestellt, unter bestimmten Abänderungen: die Abspaltung von HBr wurde bei 100—110° und unter vermindertem Druck (80—100 mm) durchgeführt, wodurch die Ausbeute für $CH_2Br \cdot CBr : CH_2$ auf 85—90% steigt; Kp. 139—140°; aus diesem Bromid entsteht reines *Allen* durch Einw. von Zink in äth. Lsg., wobei eine quantitative Ausbeute erhalten wird, während bei der Darst. nach GUSTAVSON stets Beimengungen vorhanden sind. Bei der Polymerisation des Allens im IPATJEWschen Stahlapp. bei 140—150° 3 Tage lang entsteht eine kautschukartige M., was wohl durch katalytische Einflüsse von seiten des Materials des App. zu erklären ist, denn in Glasröhren verläuft der Prozeß anders. Das Allen wurde in Röhren bei —80° kondensiert, die Luft verdrängt, und darauf wurden die zugeschm. Röhren unter äußerem Gegendruck im IPATJEWschen App. 3½ Tage lang auf 140° erwärmt, wobei die Hälfte des Allens polymerisiert. Das Reaktionsprod. ist eine farblose Fl. mit geringen Mengen eines glasartigen Polymeren an den Wänden der Röhre. Durch mehrfache Fraktionierungen in Wasserstoffatmosphäre wurden folgende Mengen an einzelnen Polymeren isoliert: Dimere 5%, Trimere 15%, Tetramere I 5%, Tetramere II 22%, Pentamere 18%, Hexamere 10%, Polymere 25%; das Tetramere I ist durch besondere Isomerisation entstanden; das Heptamere wurde nicht gefunden; alle Prodd., außer dem Dimeren, oxydieren sich leicht an der Luft.

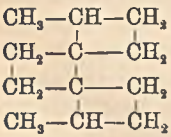

XL.


XLI.

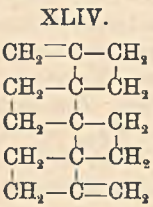
XLII.



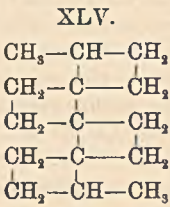
XVIII.



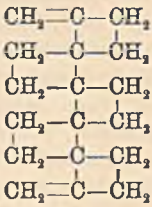
XLIV.



XLV.



XLVI.



Das Dimere ist *Dimethylen-1,2-cyclobutan*, C_6H_8 (XXXVII.), Kp. 63—65°, $D.^{20}_4$ 0,7698, n_D^{20} = 1,92317; farblose, stark riechende Fl.; gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in wss. Aceton *Bernsteinsäure;* trübt sich schnell an Luft infolge weiterer Oxydation; bei 150° ist der Prozeß schon in einigen Stunden zu Ende: es entsteht ein durchsichtiger, fester Körper, ähnlich dem Polymeren aus Allen, neben geringen Mengen eines Dimeren (Tetrameren aus Allen).

Das Trimere ist die *Verbindung* C_9H_{12} (XXXVIII.), $Kp._{774}$ 135°, $Kp._{90}$ 70,5°, $Kp._{21}$ 38°, $D.^{20}_4$ 0,8629, n_D^{20} = 1,48064; trübt sich an der Luft infolge von Oxydation; mit $KMnO_4$ entstehen *Ameisensäure, Oxalsäure* und *Bernsteinsäure.* Durch Hydrogenisation mit Wasserstoff in Ggw. von Platinschwarz entsteht die *Verb.* C_9H_{16} (XXXIX.), $Kp._{756}$ 132°, $D.^{20}_4$ 0,7972, n_D^{20} = 1,43459.

Das Tetramere I die *Verb.* $C_{12}H_{16}$ (XL.), Kp.$_9$ 72—74°, D.$^{20}_4$ 0,8955, n_D^{20} = 1,50301; farblose, campherartig riechende Fl.; gibt beim Erwärmen auf 150° ein unl., polymeres Prod. Durch Hydrogenisation mit Wasserstoff in Ggw. von Platinschwarz entsteht die *Verb.* $C_{12}H_{20}$ (XLI.), Kp.$_{13,5}$ 77—78°, D.$^{20}_4$ 0,8679, n_D^{20} = 1,46809. — Das Tetramere II ist eine Verb. nach dem Allentypus: *Verb.* $C_{12}H_{16}$ (XLII.), Kp.$_{10}$ 101°, D.$^{20}_4$ 0,9346, n_D^{20} = 1,52624; riecht nach Petroleum; gibt bei der Hydrogenisation unter 26 Atmosphären in 3 Stdn. die *Verb.* $C_{12}H_{20}$ (XLIII.), Kp.$_{13,5}$ 95—?°, D.$^{20}_4$ 0,8827, n_D^{20} = 1,48289. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in wss. Aceton entstehen folgende Prodd.: *Ameisensäure*, *Oxalsäure*, *Bernsteinsäure*.

Das Pentamere ist die *Verb.* $C_{15}H_{20}$ (XLIV.), Kp.$_{10,5}$ 131—132°, D.$^{20}_4$ 0,9498, n_D^{20} = 1,52814; bei der Hydrogenisation unter Atmosphärendruck in Ggw. von Platinschwarz entsteht die *Verb.* $C_{15}H_{24}$ (XLV.), Kp.$_8$ 123,5—124,5°, D.$^{20}_4$ 0,9152, n_D^{20} = 1,49623.

Das Hexamere ist die *Verb.* $C_{18}H_{24}$ (XLVI.), Kp.$_{10}$ 170°, D.$^{20}_4$ 0,9721, n_D^{20} = 1,53869; bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen: *Oxalsäure* u. *Bernsteinsäure*.

Das Polymere ist unl. in A., Ä., Chlf., CCl_4, Hexan, Xylol, CS_2, Eg.; seine Struktur ist nach Vfs. Ansicht:

Über die Polymerisation von KW-stoffen des Diallyltypus. Bei der Polymerisation von KW-stoffen dieses Typus muß man in Betracht ziehen, daß, wie FAWORSKI gezeigt hat, leicht Isomerisation erfolgt unter B. von KW-stoffen des Divinyltypus. Beim Erwärmen von *Diallyl* auf 250° 10 Stdn. lang hatten sich 40% polymerisiert; der Rest enthielt neben unverändertem Diallyl ein Isomerisationsprod. vom Kp. 61,5—67° (10%). Das Dimere sd. bei Kp.$_{20}$ 97—98°; das Polymere ist kautschukartig und gibt nur schwierig ein mit W. schwer zersetzliches Ozonid. — Aus *Hexadien* entsteht beim Erwärmen auf 150° ein Dimeres vom Kp.$_{20}$ 88—90°. — Wird *Hexadien-2,4* auf 250° 10 Tage lang erwärmt, so entsteht ein Dimeres vom Kp.$_{20}$ 90—97°; das Polymere ist l. in Chlf.

Über die Polymerisationsgeschwindigkeit von KW-stoffen der Divinyl- u. Allenreihe. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wurde durch eine Vergleichung der möglichst quantitativ isolierten Prodd. festgestellt. Betreffs der Details dieser Ausführungen sei auf das Original verwiesen. Durchgeführt wurde die Bestimmung für folgende Substanzen: *Isopren*, *Piperylen*, *Cyclopentadien*, *Diisopropenyl*, *Hexadien-2,4*, *Cyclohexadien-1,3*, *Diisocrotyl*, *Myrcen*, *Dimethylen-1,2-tetramethyl-3,3,4,4-cyclobutan*, *Methylen-1-isopropyliden-2-dimethyl-4,4-cyclobutan*, *Diisopropyliden-1,2-cyclobutan*, *Phenyl-1-butadien-1,3*. Folgende Resultate seien angeführt. Für Kohlenwasserstoffe des Divinyltypus: 1. Bei Isomeren wächst die Polymerisationsgeschwindigkeit, wenn die Substituenten von den äußeren Atomen eines konjugierten Systems zu den mittleren übergehen, und umgekehrt; 2. eine Ringbildung aus einer offenen Kette mit konjugierten Doppelbindungen erhöht die Polymerisationsgeschwindigkeit; 3. Vergrößerung der Masse von Substituenten an den mittleren Atomen eines konjugierten Systems vergrößert die Polymerisationsgeschwindigkeit; findet die Vergrößerung an endständigen Substituenten statt, so vermindert sich die Geschwindigkeit; — alles aber nur, wenn die Erwärmung bei vergleichbaren Temperaturen vorgenommen wird. — Für KW-stoffe des Allentypus: 1. Die Polymersationsgeschwindigkeit isomerer KW-stoffe hängt nicht von der Stellung des Substituenten ab; 2. in homologen Reihen steigt die Geschwindigkeit mit Vergrößerung der M. der Substituenten, wenn die Erwärmung bei vergleichbaren Temperaturen vorgenommen wird. (Journ.

Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 1249—1388. 18/9. 1913. Petersburg. Organ. Lab. der Univ.) FRÖHLICH.

S. Lebedew, *Zur Frage über die optischen Eigenschaften des viergliedrigen Ringes.* Vf. hat bei seinen Unterss. über Polymerisationsvorgänge Derivate des Cyclobutans, darunter einige Spirane, erhalten, für welche die Exaltation für molekulare Refraktion bestimmt wurde. Vf. hat durchschnittlich eine Größe von +0,60 für die *D*-Linie erhalten, wenn in einer Verb. ein viergliedriger Ring vorkommt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 1388—90. 18/9. 1913. Petersburg. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

S. Lebedew, *Die Polymerisation, ein Erkennungszeichen für die Anwesenheit der Allengruppe, C=C=C.* Gegenüber sonstigen Diäthylenverbb. polymerisieren KW-stoffe mit der Allengruppe praktisch in 1—2 Stdn. völlig unter B. von größtenteils Dimeren, welche bei der Oxydation in wss. Aceton mit $KMnO_4$ *Bernsteinsäure* oder ein Homologes geben. Außerdem ist die optische Exaltation für das Dimere, ein viergliedriger Ring u. zwei Doppelbindungen, sehr groß; durchschnittlich über 2. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 1390—91. 18/9. 1913. Petersburg. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

Edgar Newbery, *Unbeständige Verbindungen des Cholesterins mit Bariummethylat.* Bei der Isolierung von *Cholesterin* durch Kochen von Hirnsubstanz mit methylalkoh. BaOH, Eindampfen der entstehenden Lsg. u. Ausziehen des trockenen Rückstandes mit Ä. erhält man entweder schlechte Ausbeuten oder muß sehr lange mit viel Fl. extrahieren. Diese Schwierigkeiten treten auf, wenn überschüssiger Methylalkohol gegenwärtig ist, W. fehlt und bei niedriger Temp. extrahiert wird. Ursache dieser Erscheinung dürfte die B. von *Verbb. des Cholesterins mit Bariummethylat* sein, die durch W. u. erhöhte Temp. zers. werden. *Hexadecylalkohol* verhält sich ähnlich wie Cholesterin. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 380—86. Febr. Manchester. Univ. Chem. Labb.) FRANZ.

Livio Cambi, *Über das Verhalten der Borsäureester gegenüber den Alkoholaten.* Durch einfache Addition von Na-Alkoholat an Äthylborat hatte COPEAU (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 721; C. **98**. II. 1213) die Verb. $Na \cdot B(\cdot O \cdot C_2H_5)_4$ erhalten. Vf. bestätigt die Angaben COPEAUs u. hat außerdem noch die Oxymethylsalze des Na, Li, K, Ca, die Oxyäthylsalze des Na, K u. Tl, sowie das Oxypropylsalz des Na dargestellt. Die Verbb. sind ziemlich stabil und spalten auch beim Erwärmen im Vakuum keinen Borsäureester ab. Als wahre Salze sind sie in abs. alkoh. Lsg. zu doppelter Umsetzung befähigt. So z. B. entsteht aus dem Salz $K \cdot B(O \cdot CH_3)_4$ und LiCl in methylalkoh. Lsg. das entsprechende Li-Salz. Analog entsteht mit Talliumacetat das wl. krystallinische *Tallosalz*, $Tl \cdot B(O \cdot C_2H_5)_4$. Das sll. Ca-Salz, $Ca[B(O \cdot CH_3)_4]_2$, wird durch Auflösen von Ca-Metall in der methylalkoh. Lsg. des Borsäuretrimethylesters gewonnen. Die den Salzen entsprechende freie S. ist im Gegensatz zu diesen sehr unbeständig. Von W. werden die Salze hydrolysiert unter B. des entsprechenden Alkohols und des Metaborats. Die B. derartiger Additionsverbb. mit Alkoholaten ist nicht nur auf die Borsäureester beschränkt. Sie entstehen offenbar auch mit vielen Estern der Carbonsäuren. — Wenn sie auch erst in wenigen Fällen isoliert sind (vgl. CLAISEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 646), so sind derartige Additionsverbb. doch bei vielen Rkk., die in Ggw. von Alkoholaten verlaufen, als Zwischenprodd. anzunehmen. So findet z. B. der Austausch von Alkoholradikalen in Estern durch Einw. des Alkohols auf den Ester mit besonderer Leichtigkeit in Ggw. von Alkoholat statt. Z. B. hat Vf.

durch Zufügen von Borsäuretriäthylester zu einer propylalkoh. Lsg. von Natriumpropylat das Salz $Na \cdot B(O \cdot C_3H_7)_4$ erhalten. Auch die von ANGELI beobachtete Addition von Alkoholaten an Nitroderivate gehört hierher.

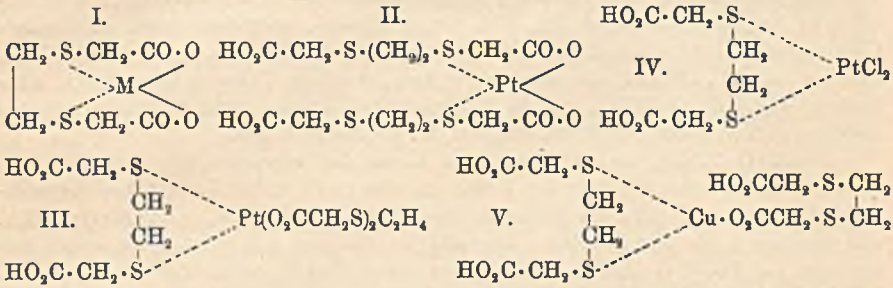
Experimenteller Teil. Die *Borsäureester* wurden nach der Methode von SCHIFF bereitet und durch fraktionierte Dest., in einigen Fällen auch durch $CaCl_2$ von überschüssigem Alkohol befreit. *Methylester*, Kp. 65—66°, *Äthylester*, Kp. 121°, *n-Propylester*, Kp. 175°. Zur Analyse wurden die Additionsprodd. in W. gel. und das Alkali mit $^1/_{10}$-n. HCl und Methylorange, die Borsäure nach Hinzufügen von Mannit mit $^1/_{10}$-n. $Ba(OH)_2$ u. Phenolphthalein titriert; die Best. der Oxalkylgruppen geschah nach der Methode von ZEISEL. — $Na \cdot B(\cdot O \cdot CH_3)_4 + 1^1/_2\, CH_3 \cdot OH$, läßt sich auch aus dem Triäthylester der Borsäure herstellen. Krystallisiert leicht in farblosen Prismen, die an der Luft unter Alkoholverlust trübe werden; verliert im Vakuum über H_2SO_4 den gesamten Krystallalkohol. — $Li \cdot B(\cdot O \cdot CH_3)_4$, krystallisiert in langen Prismen mit $2^1/_2$ Mol. Methylalkohol, verwittert rasch in trockner Umgebung u. wird alkoholfrei, viel leichter l. als das Na-Salz. — $K \cdot B(\cdot O \cdot CH_3)_4$, Prismen mit $1^1/_2$ CH_3OH, die rasch verwittern, wird im Vakuum über H_2SO_4 alkoholfrei. — $Ca[B(\cdot O \cdot CH_3)_4]_2$, sll. in Methylalkohol, konnte nicht krystallin erhalten werden; dicker, farbloser Sirup, der mit W. Ca-Borat bildet.

$Na \cdot B(\cdot O \cdot C_2H_5)_4$, viel weniger l. in A. als das entsprechende Methylderivat, farblose, rhombische Prismen mit 1 Mol. A., die rasch unter Verlust von Krystallalkohol verwittern; wird im Vakuum über H_2SO_4 alkoholfrei. — $K \cdot B(\cdot O \cdot C_2H_5)_4$, viel leichter l. als das Na-Salz; abgeplattete Prismen mit $1^1/_2$ A., die leicht entweichen. — $Tl \cdot B(\cdot O \cdot C_2H_5)_4$, krystallisiert alkoholfrei in nadelförmigen Krystallen. — $Na \cdot B(\cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_4$, perlmutterglänzende, krystallinische Schuppen mit 1 Mol. Propylalkohol, der im Vakuum entweicht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23**. I. 244—52. 15/2. Pavia. Elektrochem. Lab. d. techn. Hochschule.) CZENSNY.

Ludwig Ramberg und **Ake Tiberg**, *Einige komplexe Verbindungen der Äthylenthioglykolsäure.* Nach Beobachtungen von RAMBERG einerseits und von TSCHUGAJEW andererseits wäre es zu erwarten, daß von einer zweibasischen Disulfidsäure, in welcher die beiden Schwefelatome in α-Stellung zu je einer Carboxylgruppe gebunden und zugleich durch zwei Kohlenstoffatome getrennt sind, sehr beständige Komplexverbb. verschiedener Typen sich ableiten ließen, unter denen die inneren Komplexsalze vom Typus I, wo M ein zweiwertiges Metall mit der Koordinationszahl 4 ist, besonderes Interesse beanspruchen könnten. Die einfachste S. dieser Art, die *Äthylenthioglykolsäure*, $C_2H_4(S \cdot CH_2CO_2H)_2$, hat nun diese Erwartungen bezüglich der Komplexbildungsfähigkeit erfüllt. Hier werden aber nur einige Platinverbb. und ein sehr charakteristisches Cuprosalz etwas näher beschrieben; als Beleg dafür, daß auch andere Salze dieser S. komplex sind, wird erwähnt, daß Chlorsilber von einer wss. Lsg. der S. ziemlich glatt aufgenommen wird. — Durch Einw. von Äthylenthioglykolsäure auf Kaliumplatinchlorür erhält man je nach den Versuchsbedingungen zwei verschiedene Verbb. von der Zus. $Pt(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2 + H_2O$, bezw. $Pt(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S)_2C_2H_4 + 2HCl$. Beide sind zweibasische SS. Die erste entspricht offenbar der analog zusammengesetzten Verb. der Thiodiglykolsäure und hat somit wahrscheinlich Formel (II.); sie ist zugleich S. und inneres Komplexsalz und als *Bis-(äthylenthioglykolato)-platosäure* zu bezeichnen. Eine zweite mögliche Konstitution wird von Formel (III.) angegeben. — Die Konstitution der zweiten Verb. dürfte der Formel (IV.) einer *Dichloro-(äthylenthioglykolato)-platosäure* entsprechen; ihrer Konstitution gemäß muß sie in die cis-Reihe gehören und eine isomere Form ist nicht zu erwarten. — Wenn die Dichloro-(äthylenthioglykolato)-platosäure mit Silberacetat (oder ihre Salze mit Silbernitrat) gekocht wird, so entsteht das typische innere

Komplexsalz (*Äthylenthioglykolato*)-*platin* (I., M = Pt); diese Verb. ist in keinem der gewöhnlichen Lösungsmittel unverändert l.; beim Kochen mit Eg. u. HCl wird sie jedoch glatt gel., indem sie HCl addiert und in Dichloro-(äthylenthioglykolato)-platosäure umgewandelt wird. — Eine dem (Äthylenthioglykolato)-platin analoge Verb. der Thiodiglykolsäure darzustellen, ist nicht gelungen.

Eine stark verd. wss. Lsg. der Äthylenthioglykolsäure nimmt beim Kochen Kupferoxydul glatt auf; die farblose Lsg. liefert beim Erkalten eine Verb. $CuH \cdot C_6H_8O_4S_2 \cdot C_6H_{10}O_4S_2$; weil die Koordinationszahl des einwertigen Kupfers 3 ist, gibt wahrscheinlich Formel (V.) die Konstitution dieser Verb. wieder. Die Verb. ist auch in feuchter Luft sehr beständig und wegen der leichten B., Schwerlöslichkeit und ihres großen Krystallisationsvermögen ein sehr charakteristisches Derivat der Äthylenthioglykolsäure.



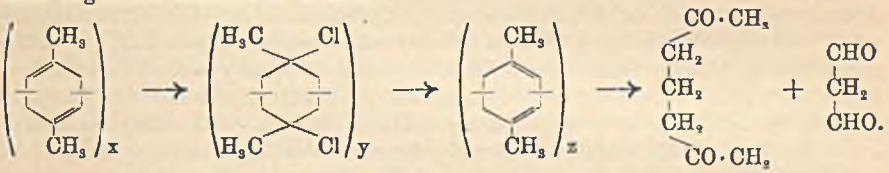
Äthylenthioglykolsäure; aus 0,4 Mol. Thioglykolsäure, 1,2 Mol. NaOH in W. u. 0,2 Mol. Äthylenbromid; man versetzt mit verd. H_2SO_4; Krystalle (aus h. W.); F. 108—109°; zwl. in Ä. — *Bis-(äthylenthioglykolato)-platosäure,* $H_2Pt(C_6H_8O_4S_2)_2 + H_2O$ (vgl. II. oder III.); aus einer h. Lsg. von $^{1,1}/_{100}$ Mol. Äthylenthioglykolsäure in W. beim Eintropfen von $^1/_{200}$ Mol. Kaliumplatinchlorür oder bei Zusatz von 3 Mol. äthylenthioglykolsaurem Na zu einer Lsg. von 1 Mol. Natriumplatinchlorid; halbkugelförmige Aggregate von mkr. Prismen; fast unl. in W., nimmt bei der Krystallisation leicht Fremdstoffe mit. — $Na_2Pt(C_6H_8O_4S_2)_2 + 10H_2O$; platte, an der Luft verwitternde Prismen. — *Dichloro-(äthylenthioglykolato)-platosäure* (IV.); man mischt eine k. Lsg. von $^1/_{100}$ Mol. Kaliumplatinchlorür in W. mit einer Lsg. von $^1/_{100}$ Mol. Äthylenthioglykolsäure in W.; gelbe, warzenförmig gruppierte Krystalle (aus Eg. + W. + konz. HCl); F. 242°. — K-Salz, $(KO_2CCH_2S)_2C_2H_4PtCl_2 + H_2O$; gelbe, mkr. Nadeln oder Prismen (aus Wasser). — *Äthylenthioglykolatoplatin,* $Pt(O_2CCH_2 \cdot S)_2C_2H_4$ (I.; M = Pt); farbloses, mikrokrystallinisches Pulver. — *Cuprosalz,* $CuH \cdot C_6H_8O_4S_2 \cdot C_6H_{10}O_4S_2$ (V.); farblose, prismatische Krystalle; fast unl. in k. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 730—37. 7/3. [21/2.] Chem. Inst. Univ. Lund.)

BLOCH.

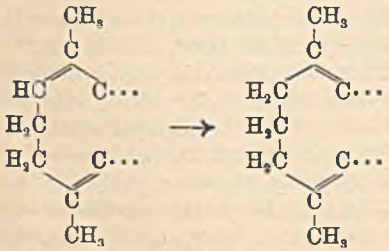
E. Baud, F. Ducelliez und **L. Gay,** *Calorimetrische Untersuchung des Systems Wasser-Monoäthylamin.* (Vgl. S. 13.) Nach einer früheren Unters. über das System Ammoniak-Wasser entspricht das Maximum der Bildungswärme eines konstanten Volumens einem Gemisch von der Zus. $NH_3 \cdot H_2O$. Da aber W. u. NH_3 fast dasselbe Molekulargewicht haben, so wird das Maximum nicht verschoben, wenn man die Mengen nicht mehr auf 100 ccm, sondern auf 100 g bezieht. Um zwischen diesen beiden Rechnungsmethoden zu entscheiden, wurde das *System Wasser-Monoäthylamin* untersucht. Es wurden verschiedene Mengen W. u. Äthylamin in Fläschchen eingeschmolzen und dann nach dem Austemperieren im Calorimeterwasser zertrümmert, wodurch sich Verdünnungswärmen ergeben. Die Werte wurden dann auf 17° umgerechnet. Diese Verdünnungswärmen werden durch die Glei-

chung $Q = 17730\,x - 29530\,x^2 + 30290\,x^3 - 11855\,x^4$ wiedergegeben. Der Unterschied zwischen der Verdünnungswärme des reinen Äthylamins u. derjenigen der Mischung ergibt die Bildungswärme dieser letzteren, die sich durch die Gleichung $Q = 6640\,x - 17730\,x^2\,\Delta + 29530\,x^3 + 11855\,x^4$ wiedergeben läßt. Diese Gleichung gilt aber nicht für 100 ccm Mischung, sondern bezieht sich auf ein Gesamtmolekül der Bestandteile. Das Maximum dieser Kurve liegt bei $x = 0{,}45$ mit $Q = 1065$ cal., d. h. bei der Verb. $C_2H_5NH_3OH$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 629—31. [2/3.*]. 824. [16/3.*].) MEYER.

C. Harries, *Über Diacetylpropan (2,6-Heptandion) aus Kautschuk.* Vf. hat als Abbauprodukt des Kautschuks ein Diketon beschrieben (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2590; C. **1913**. II. 1482), das als *1,5-Cyclooctandion*, $C_8H_{12}O_2$, angesprochen wurde. Eine eingehende Unters. dieser Verb. hat ergeben, daß ihr nicht die Zus. $C_8H_{12}O_2$, sondern die Formel $C_7H_{12}O_2$ zukommt, und in ihr das *Diacetylpropan*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, vorliegt. Das Diketon spaltet schon mit kleinen Mengen Alkali unter B. von 1-Methylcyclohexen-(1)-on-(2) sehr leicht W. ab. Das vermeintliche Cyclooctandion war ein Gemisch von Diacetylpropan und Methylcyclohexenon. Das Disemicarbazon konnte bisher auch aus reinem Diketon nicht analysenrein gewonnen werden; selbst bei der Einw. von freiem Semicarbazid findet stets eine partielle Ringschließung statt. In ähnlicher Weise verhält sich das Diketon gegen essigsaures Nitrophenylhydrazin. Die B. des Diacetylpropans aus dem über das Dihydrochlorid mittels Pyridins regenerierten Kautschuk ist nach folgendem Schema zu deuten:



Als Nebenprod. müßte Malondialdehyd, Malonhalbaldehydsäure, bezw. Malonsäure entstehen. Keine von diesen drei Verbb. ist bisher nachgewiesen. Malonhalbaldehydsäure müßte unter den Versuchsbedingungen in CO_2 und Acetaldehyd zerfallen. Diese beiden Zersetzungsprodd. sind auch beobachtet worden. Für die Konstitutionsbestimmung des Kautschuks bedeutet der Nachweis, daß sich bei seiner Umlagerung über das Hydrochlorid eine doppelte Bindung um ein Kohlenstoffatom verschiebt, immerhin eine Förderung; es ist bewiesen worden, daß tatsächlich die bisher angenommene Konfiguration (s. nebenstehend) darin vorkommt.



Diacetylpropan entsteht neben anderen Prodd., wenn man das durch Umlagerung von Parakautschuk über das Dihydrochlorid gewonnene Regenerat in Essigester ozonisiert und das Ozonid mit W. kocht. Schuppen aus PAe., F. 34—35°; Kp.$_{764}$ 221—222° unter geringer Zers., Kp.$_{10-11}$ 96,5—97°; sll. in W., A., Ä., Bzl., etwas weniger l. in Hexan; D.$^{37}_{4}$ 0,949 86; $n_D^{37} = 1{,}427\,67$; $n_\alpha = 1{,}426\,10$, $n_\beta = 1{,}434\,30$. Entfärbt nicht Br in Eg.; ist mit Wasserdampf flüchtig; läßt sich aus der wss., mit NaCl abgesättigten Lsg. mit Ä. ausschütteln; reduziert in der Wärme FEHLINGsche Lsg. und ammoniakal. Ag-Lsg. — *Dioxim*, $C_7H_{14}O_2N_2$. Aus dem Diketon in

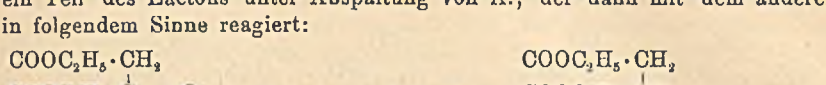
W. mittels einer wss., mit Natriumbicarbonat neutralisierten Lsg. von salzsaurem Hydroxylamin. Prismen aus Essigester, PAe., F. 87°. — *Bisnitrophenylhydrazon*, $C_{19}H_{22}O_4N_6$. Aus dem Diketon und Phenylhydrazon in A. Goldgelbe Nadeln aus absol. A., F. 182—183°. — Beim Erwärmen des Diketons mit 3 Tln. W. u. einigen Tropfen 40%ig. NaOH auf 30—40° entsteht das *1-Methylcyclohexen-(1)-on-(3)*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 784—91. 7/3. [23/2.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Harry Medforth Dawson und **Joseph Marshall**, *Die Reaktion zwischen Jod und aliphatischen Aldehyden.* Die nach CHAUTARD (Ann. Chim. et Phys. [6] **16**. 656) bei Einw. von Jod und Jodsäure auf Propionaldehyd erfolgende B. von *β-Jodpropionaldehyd* ist nach anderen Erfahrungen und nach der Theorie über den Verlauf der Einw. von Halogen auf Ketone (DAWSON, LESLIE, Journ. Chem. Soc. London **95**. 1860; C. **1910**. I. 335) wenig wahrscheinlich. Als zur Wiederholung der Verss. CHAUTARDs 30 g Propionaldehyd in 85 ccm 90%ig. A. mit 41,5 g J u. 16,5 g Jodsäure 14 Tage bei ca. 20° stehen gelassen wurde, wurde nun nur *α-Jodpropionaldehyd*, fast farblose Fl., $Kp._{17}$ 83—84°, erhalten, dessen Konstitution durch die Umwandlung in Milchsäure beim Kochen mit verd. HNO_3 bewiesen wird. Beim Kochen des Jodpropionaldehyds in Ä. mit Silberacetat entsteht nicht *Isopropylacetat*, wie CHAUTARD angibt, sondern in normaler Rk. das Acetylderivat des Oxyaldehyds, das ein Phenylhydrazon, gelblich, F. 128°, ll. in A., Ä., wl. in PAe., liefert. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 386—89. Februar. Leeds. Univ.) FRANZ.

Percy Faraday Frankland und **Andrew Turnbull**, *Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Glycerinsäureester. Optisch-aktive α,β-Dichlorpropionsäureester.* Die linksdrehenden Glycerinsäurealkylester werden durch PCl_5 in aktive α,β-Dichlorpropionsäureester übergeführt, die mit Ausnahme des Methylesters ebenfalls links drehen. Da sich die Drehung der gechlorten Ester mit der Temp. im gleichen Sinne ändert, ist es wenig wahrscheinlich, daß die +-Drehung des Methylesters durch einen Unterschied in der Konfiguration bedingt ist. Ob aber bei der Rk. ein Konfigurationswechsel und wie weit gegebenenfalls Racemisierung eintritt, steht noch nicht fest. Als Nebenprod. erhält man in allen Fällen höher sd. Pentachlorpropyläther, die nach: $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CO_2R \longrightarrow CH_2 : CCl \cdot CO_2R(CHCl : CH \cdot CO_2R) \longrightarrow CH_2Cl \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot OR(CHCl_2 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot OR)$ entstehen. — *α,β-Dichlorpropionsäuremethylester*, $C_4H_6O_2Cl_2$, aus 84 g Glycerinsäuremethylester in Chlf. bei 9-maliger Behandlung mit zusammen 400 g PCl_5 unter jedesmaliger Entfernung des $POCl_3$, farblose Fl., $Kp._{50}$ 92°, $D.^{3,5}_4$ 1,3500, $D.^{20}_4$ 1,3282, $D.^{54,5}_4$ 1,2825, $[\alpha]_D^{3,5} = +0,95°$, $[\alpha]_D^{20} = +1,70°$, $[\alpha]_D^{54,5} = +2,54°$. — *Pentachlorpropylmethyläther*, $C_4H_5OCl_5 = C_3H_2Cl_5 \cdot OCH_3$, farblose Tafeln aus PAe., F. 71°, $Kp._{15}$ 115—125°, sll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Eg., unl. in W. — *α,β-Dichlorpropionsäureäthylester*, $C_5H_8O_2Cl_2$, $Kp._{75}$ 110°, $D.^{12}_4$ 1,2600, $D.^{20}_4$ 1,2500, $D.^{56,5}_4$ 1,2050, $[\alpha]_D^{12} = -1,96°$, $[\alpha]_D^{20} = -1,79°$, $[\alpha]_D^{56,5} = -0,97°$. — *Pentachlorpropyläthyläther*, $C_5H_7OCl_5$, Krystalle aus PAe., F. 36°, $Kp._{12}$ 112—114°. — *α,β-Dichlorpropionsäureisobutylester*, $C_7H_{12}O_2Cl_2$, Fl., $Kp._{62}$ 127°, $D.^{14,5}_4$ 1,1640, $D.^{20}_4$ 1,1580, $D.^{68}_4$ 1,1050, $[\alpha]_D^{14,5} = -3,73°$, $[\alpha]_D^{20} = -3,62°$, $[\alpha]_D^{68} = -2,91°$. — *Pentachlorpropylisobutyläther*, $C_7H_{11}OCl_5$, farblose, zähe Fl., $Kp._{40}$ 140°. — *α,β-Dichlorpropionsäureheptylester*, $C_{10}H_{18}O_2Cl_2$, Fl., $Kp._{18}$ 144—148°, $D.^{12}_4$ 1,0980, $D.^{20}_4$ 1,0900, $D.^{99}_4$ 1,0230, $[\alpha]_D^{12} = -1,84°$, $[\alpha]_D^{20} = -1,73°$, $[\alpha]_D^{99} = -1,26°$. — *Pentachlorpropylheptyläther*, $Kp._{20}$ 153—154°. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 456—63. Februar. Birmingham. Edgbaston. Univ. Chem. Labb.) FRANZ.

H. Gault, *Über eine neue Methode zur Darstellung der Tricarballylsäure.* Das nach den Angaben von CLAISEN und von WISLICENUS und BECKH (LIEBIGS Ann.

295. 347; C. 97. I. 1016) dargestellte *Oxalcitronensäurelacton* sd. im Gegensatz zu den Beobachtungen der letztgenannten Forscher nicht unzers., sondern spaltet hierbei CO_2 ab und geht in *Propan-α,α,β,γ-tetracarbonsäureäthylester* über, der bei der Verseifung mittels verd. SS. Tricarballylsäure liefert. Offenbar zers. sich zuerst ein Teil des Lactons unter Abspaltung von A., der dann mit dem anderen Teil in folgendem Sinne reagiert:



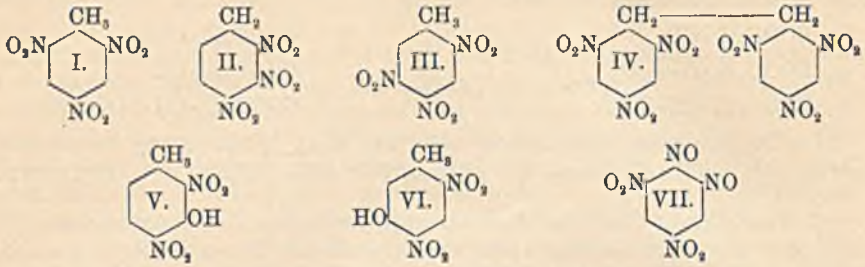
Der Propantetracarbonsäureester zeigt den $Kp._{13-14}$ 200—201°; die Ausbeute beträgt 50%. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 632—34. [2/3.*].) DÜSTERBEHN.

C. Gaudefroy, *Über die Entwässerungsfiguren des Kaliumferrocyanürs.* Vf. fand, daß die Entwässerung auch bei gewöhnlicher Temp. erfolgt, wenn der Dampfdruck des W. weniger als 3 mm beträgt. Das entstehende weiße Pulver ist wasserfrei, und die Figuren sind dieselben, mögen sie bei 15 oder 45° entstanden sein, u. werden am schönsten über Schwefelsäure nach 2—3 Tagen. Die Gestalt, und besonders die dargebotenen Polarisationserscheinungen werden ausführlich beschrieben. Zur Erklärung der letzteren wird wie beim Flußspat, Barium- u. Bleinitrat an Spannungen gedacht, die sehr wohl als Folge der Wasserabgabe u. des nur langsam eintretenden neuen Gleichgewichtszustandes denkbar sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 722—24. [9/3.*].) ETZOLD.

W. Will, *Beitrag zur Kenntnis der Nitroverbindungen aus Toluol und Benzol.* (Mit **G. Knöffler** und **M. Beetz**.) Der Fabrikationsgang des *α-Trinitrotoluols* = I. wird kurz beschrieben. Um die bei der Nitrierung und Reinigung sich etwa ergebenden Gefahren richtig beurteilen zu können, wurden einerseits Nitriermethoden und Fabrikationsstadien, andererseits die reinen Trinitrotoluole u. Zwischenprodd. eingehend untersucht. — Von den 6 möglichen Trinitrotoluolen sind 3 bekannt: *α-Trinitrotoluol* = I., F. 80,6°, entsteht bei der völligen Nitrierung des Toluols in bei weitem überwiegender Menge u. stellt das reine Trinitrotoluol des Handels dar; *β-Trinitrotoluol* = II., F. 112°; *γ-Trinitrotoluol* = III., F. 104°. In Fabrikationsmutterlaugen reichern sich zuweilen erhebliche Mengen eines der Isomeren II. oder III. an. Weitere Isomere konnten in den Prodd. der technischen Gewinnung des Trinitrotoluols auch bei mannigfaltiger Modifikation der Nitrierung nicht aufgefunden werden. Wird die Einw. des Nitriergemisches durch Temperaturerhöhung, Druck oder Zeitdauer gesteigert, so erfolgt entweder Oxydation zu Trinitrobenzoesäure oder vollständige Auflösung des Benzolkerns unter B. von Tetranitromethan.

Der von STÄDEL (LIEBIGS Ann. **259**. 208) für γ-Trinitrotoluol = III. geführte Konstitutionsbeweis wurde bestätigt durch den Nachweis, daß sich diese Verb. durch Nitrierung des 1,3,6- = 1,2,5-Dinitrotoluols mit einem Gemisch gleicher Teile konz. HNO_3 und 20%ig., rauchender H_2SO_4 bei ca. 95° als alleiniges Rk.-Prod. bildet, und daß sie aus dem 1,3,4-Dinitrotoluol unter gleichen Bedingungen zu ca. 25% neben 75% β-Trinitrotoluol entsteht. Für die Konstitution des β-Trinitrotoluols = II. sind folgende Befunde maßgebend: Es ist überführbar in ein Aminodinitrotoluol, das beim Diazotieren und Verkochen mit Alkohol das 1,2,4-Dinitrotoluol liefert, und nur *m-Amino-o,p-dinitrotoluol* sein kann, da es aus dem m-Nitrotoluol entsteht u. mit 5-Amino-2,4-dinitrotoluol nicht identisch ist. Ferner entsteht β-Trinitrotoluol als alleiniges Prod. der Nitrierung von 1,2,3-Dinitrotoluol mit HNO_3 (D. 1,52) und 20%ig., rauchender H_2SO_4 bei 95° (3 Tage); B. aus 1,3,4-Dinitrotoluol s. o.

Die isomeren Verbb. I., II. u. III. haben annähernd dasselbe spez. Gew. von ca. 1,62, annähernd die gleiche Verpuffungstemp. von ca. 290—310°, annähernd die gleiche Verbrennungswärme von ca. 3660 cal., geben im TRAUZLschen Bleiklotz ungefähr die gleichen Ausbauchungen und zeigen unter dem Fallhammer etwa die gleiche Empfindlichkeit. Die β-Verb. ist etwas empfindlicher, die α-Verb. etwas weniger



empfindlich als die γ-Verb. — β- und γ-Trinitrotoluol tauschen bei Einw. von Alkalien, auch Alkalicarbonaten, bei Abwesenheit oder Ggw. von A. mit großer Leichtigkeit eine Nitrogruppe gegen eine Hydroxyl-, bezw. Alkoxylgruppe aus unter B. der Salze oder Äther der entsprechenden *Dinitrokresole* (V. und VI.). Dieselbe Umsetzung tritt schon beim Erhitzen mit PbO in Ggw. von A. unter B. von Bleikresylaten ein. α-Trinitrotoluol, das mit alkoh. Alkali rot gefärbte Prodd. liefert, gibt mit Alkalien unter Zusatz von Oxydationsmitteln *Hexanitrodibenzyl* = IV.; F. 212°, beständig gegen k. Alkalien, gibt bei der Reduktion in alkal. Lsg. leicht die roten, aus α-Trinitrotoluol mit Alkalien entstehenden Prodd. Verb. IV. entsteht auch glatt bei der Nitrierung von Dinitrodibenzyl. — α-Trinitrotoluol ist gegen Alkalien erheblich weniger empfindlich als die β- und γ-Verb., die sich mit 1%ig. Sodalsg. bei 95—100° ca. 3-mal so rasch umsetzen, und gegen PbO und A. in der Wärme ganz beständig. Verhältnismäßig empfindlich und stark explosiv sind die salzartigen Verbb. aus den 3 Trinitrokörpern. — Mit Aceton und NH_3 liefert die α-Verb. eine charakteristische, bordeauxrote, die β-Verb. eine grünlichgelbe, die γ-Verb. eine blaue Färbung.

1,3,5-Dinitrotoluol ist durch mehrtägiges Erhitzen mit Nitriersäuren verschiedener Konzentration auf 95—100° nicht weiter nitrierbar, sondern liefert nur 1,3,5-Dinitrobenzoesäure. Auf Grund weiterer Verss. ist es auch zweifelhaft geworden, ob aus dem Benzol höher als dreifach nitrierte Derivate gewonnen werden können. — Als *Dinitrodinitrosobenzol* = VII. ist ein von NIETZKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 55; C. **1901**. I. 442) aus Pikrylchlorid und Hydroxylamin in Ggw. von Natriumacetat entstehendes Prod. vom F. 133° und ein von DROST (LIEBIGS Ann. **307**. 57; C. **99**. II. 305) durch Nitrieren von o-Dinitrosobenzol erhaltenes Prod. vom F. 172° beschrieben. Das NIETZKIsche Prod. ist je nach den bei der Darst. verwendeten Natriumacetatmengen stark durch Pikrinsäure verunreinigt und sein F. läßt sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus A. auf den der DROSTschen Verb. bringen; Pikrylchlorid setzt sich mit Natriumacetat glatt zu Pikrinsäure um. — Reines Dinitrosodinitrobenzol verändert sich bei 3-stdg. Kochen mit der von NIETZKI angegebenen Menge HNO_3 (D. 1,52) nicht wesentlich und wird bei längerem Kochen mit mehr HNO_3 allmählich verbrannt; ein *Tetranitrobenzol* konnte niemals nachgewiesen werden. — Auch die Angabe NIETZKIs, daß das durch Kochen von Pikrylchlorid mit Hydroxylaminchorhydrat in A. bei Abwesenheit von Natriumacetat entstehende, gelbe, wl., als *Trinitrophenylhydroxylamin* bezeichnete Prod. bei der Oxydation mit HNO_3 Tetranitrobenzol liefert, konnte nicht bestätigt werden; das einzige Prod. der Einw. starker HNO_3 im Rohr war Pikrinsäure. —

Tetranitrobenzol und das Dinitrodinitrosobenzol vom F. 133° sind demnach aus der Literatur zu streichen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 704—17. 7/3. [16/2.] Neubabelsberg. Zentralstelle für wissenschaftl.-techn. Unterss.) HÖHN.

Harold Hartley und **John Mc Arthur Stuart**, *Die Mischbarkeit von Azobenzol und Azoxybenzol im festen Zustande und die vermeintliche Existenz eines stereoisomeren Azobenzols.* Das vermeintliche *syn-Azobenzol* von GORTNER (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 1294; C. **1910**. II. 1606) ist eine feste Lsg. von *Azobenzol* in *Azoxybenzol.* Aus Gefrier- und Schmelzpunktskurve von Gemischen der beiden Stoffe ergibt sich die Existenz von Mischkrystallen mit einer eutektischen Temp. von 24,5°; bei dieser Temp. löst Azoxybenzol ca. 10 Mol.-% Azobenzol, und Azobenzol ca. 45 Mol.-% Azoxybenzol. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 309—12. Februar. Oxford. Balliol College and Trinity College. Phys.-Chem. Lab.) FRANZ.

Paul Sabatier und **A. Mailhe**, *Über die Carvacroläther.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **151**. 359. 492; C. **1910**. II. 1049. 1292.) Die Dehydratation des Carvacrols in Ggw. von Thorerde zwischen 400 u. 500° verläuft ziemlich kompliziert; es bildet sich ein Gemisch von Carvacryläther und Dicarvacrylenoxyd in Form einer gelblichen, fluorescierenden Fl., welche bei ca. 330° destilliert, aber nicht zur Krystallisation zu bringen war. — Ein Gemisch von Carvacrol und CH_3OH liefert beim Überleiten über Thorerde bei 420—450° etwas *Carvacrylmethyläther*, farblose, angenehm riechende Fl., Kp. 217°, und *Carvacryläther*, $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)$, farblose Prismen aus A., F. 109—110°, l. in den meisten organischen Fll., unl. in W., l. in konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe, die beim Erwärmen dunkler wird und auf Zusatz eines Tropfens rauchender HNO_3 in Rot übergeht. Wird die Katalyse bei 480° ausgeführt, so entsteht außerdem *Dicarvacrylenoxyd*, $(CH_3)(C_3H_7)\overline{C_6H_2 \cdot O \cdot C_6H_2}(C_3H_7)(CH_3)$, gelblichweiße, fluorescierende Prismen aus A., F. 150°, fast unl. in k. A., wl. in konz., k. H_2SO_4 mit gelber Farbe, die in der Wärme dunkler wird, auf Zusatz eines Tropfens rauchender HNO_3 aber verblaßt. — Ein Gemisch von Carvacrol u. A. liefert beim Überleiten über Thorerde zwischen 400 und 500° neben wenig *Carvacryläthyläther*, Kp. 235°, dasselbe ölige Kondensationsprod., welches sich auch bei der Katalyse des reinen Carvacrols bildet.

Aus gleichen Mol. Carvacrol u. Phenol erhält man in Ggw. von Thorerde bei 470—480° *Carvacrylphenyläther*, farblose, angenehm riechende Fl., Kp. 296°, Carvacryläther und Dicarvacrylenoxyd, aber keinen Phenyläther und kein Diphenylenoxyd. Dagegen liefert ein Gemisch von Carvacrol u. p-Kresol unter den gleichen Bedingungen bei 440—450° *Carvacryl-p-kresyläther*, farblose, angenehm riechende Fl., Kp. ca. 300°, und p-Kresyläther, F. 50°, Kp. 285°, aber keinen Carvacryläther, während bei 480° fast ausschließlich p-Kresyläther und Di-p-kresylenoxyd, F. 166°, gebildet wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 608—12. [2/3.*].) DÜSTERBEHN.

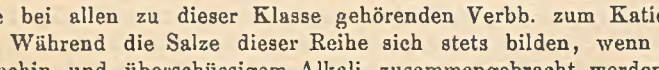
L. Vanino und **A. Schinner**, *Über das Benzoperoxyd als Schwefel verdrängendes Mittel.* Benzoperoxyd entzieht geschwefelten Ketonen und ähnlichen Thiocarbonylverbb. den Schwefel, z. B. in alkoh. Lsgg. wird *Thioharnstoff* bei höherer Temp. beinahe vollständig entschwefelt; es bildet sich hierbei Schwefel, welcher sich abscheidet, Benzoesäure und Cyanamid. Letzteres wurde als *Cyanamidchlorhydrat*, $CN \cdot NH_2 \cdot 2HCl$, nachgewiesen; krystallinische Verb.; gibt in wss. Lsg. mit Silbernitrat zuerst einen Nd. von AgCl, dann auf Zusatz von Ammoniak eine Fällung von gelbem Silbercyanamid, mit Kupfersalz und NH_3 einen braunschwarzen Nd. von Kupfercyanamid. — Auch Diphenylthioharnstoff läßt sich mit Benzo-

peroxyd in Benzollsg. entschwefeln; zur Abscheidung des in kolloidem Zustande verbleibenden Schwefels wird trockene HCl in die Benzollsg. eingeleitet. — Verss. zur Entschwefelung von Senföl mittels Benzoperoxyd blieben ergebnislos. — *Verb. von Thioharnstoff mit Wasserstoffsuperoxyd*, $CS(NH_2)_2, H_2O_2$; entsteht beim Eintragen von Thioharnstoff in 30%ig. H_2O_2 bei etwa 5°; durchsichtige Prismen; F. 128—130° unter Gelbfärbung; ll. in W., unl. in A., Ä., Aceton, Chlf. und CS_2. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 699—703. 7/3. [14/2.].) BLOCH.

R. F. Weinland und Wilhelm Denzel, *Über Brenzcatechinverbindungen des Aluminiums, sowie über einige Alkalisalze des Brenzcatechins.* Anschließend an frühere Verss. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1113; C. **1912**. I. 1821) haben Vff. festgestellt, daß, ebenso wie Fe, auch das Al durch Brenzcatechin gegen NH_3 maskiert wird. Aus den betreffenden Lsgg. konnten Salze einer dreibasischen, der Tribrenzcatechinferrisäure analogen Tribrenzcatechinaluminiumsäure, $[Al(C_6H_4O_2)_3]H_3$, isoliert werden. Man erhält die so gebildeten Na-, K- und NH_4-Salze aus wss. Lsgg. von Aluminiumchlorid, Brenzcatechin und Alkali in bestimmtem Verhältnis. Die Salze krystallisieren sehr gut; sie sind, frisch dargestellt, farblos, werden aber allmählich bräunlich, bezw. grünlich; die wss. Lsg. reagiert alkalisch. Auch die Lsg. des NH_4-Salzes kann mit und ohne Zusatz von NH_3 beliebig lange gekocht werden ohne Abscheidung von Aluminiumhydroxyd. Natriumphosphat erzeugt keine Fällung. Das komplexe Anion ist somit in wss., alkal. Lsg. sehr beständig. Dagegen wird es selbst durch verd. SS. sogleich vollständig zers.; man kann dann das Brenzcatechin der Lsg. durch Ä. entziehen. Aber auch in alkal. Lsg. läßt sich der Komplex zers., nämlich durch $FeCl_3$; es tritt alsdann bald die rote Farbe der Tribrenzcatechinferrisäure auf, die durch Erwärmen noch verstärkt wird:

$$[Al(C_6H_4O_2)_3]Na_3 + Fe(OH)_3 = [Fe(C_6H_4O_2)_3]Na_3 + Al(OH)_3.$$

Das Anion der neuen S. ist demjenigen der Tribrenzcatechinferrisäure analog gebaut und gehört, wie dieses, in die Gruppe der komplexen Anionen, welche dreiwertige Elemente mit zweibasischen SS. bilden. — In diesem Anion besitzt das Al die Koordinationszahl 6; jeder der drei Brenzcatechinreste ist mit einer Haupt- u. einer Nebenvalenz an das Al gebunden (I.). Das W., welches die Salze enthalten,



muß wie bei allen zu dieser Klasse gehörenden Verbb. zum Kation gerechnet werden. Während die Salze dieser Reihe sich stets bilden, wenn Al-Salze mit Brenzcatechin und überschüssigem Alkali zusammengebracht werden, treten die Salze einer neuen S. auf, wenn die Menge des Alkalis stark vermindert wird. Diese zweite S. ist die einbasische Dibrenzcatechinaluminiumsäure, welche völlig der violetten Dibrenzcatechinferrisäure, $[Fe(C_6H_4O_2)_2]H$, entspricht. — Im Gegensatz zu den Salzen der Ferrisäure wird aus den Lsgg. der Dibrenzcatechinaluminiumsäure durch NH_3 auch in der Hitze kein $Al(OH)_3$ gefällt. Ebensowenig erzeugt Na-Phosphat einen Nd.

Im komplexen Anion dieser S. zeigt das Al die Koordinationszahl 4, ein Brenzcatechinrest ist mit beiden Hauptvalenzen, der andere mit einer Haupt- und einer Nebenvalenz an das Al gebunden (II.). Das W., welches die Salze enthalten, muß zum Metallatom des Kations gehören. — Bei Verminderung des Alkalis ergibt sich ein K-Salz mit dem Verhältnis Al : Brenzcatechin : K = 1 : 6 : 2. Dieses Salz enthält 3 Mol. Brenzcatechin mehr, als einem Salz der Tribrenzcatechinaluminiumsäure entspricht. Gleichfalls ein Salz, dessen Brenzcatechingehalt denjenigen dieser S. überschreitet, wird erhalten, wenn man das Na-Salz der Tribrenzcatechinaluminium-

säure mit Essigsäure in bestimmter Menge behandelt; das Salz enthält Al : Na : Brenzcatechin = 4 : 6 : 15. — Ferner beobachtete man bei der Einw. von Essigsäure auf das NH_4-Salz der Tribrenzcatechinaluminiumsäure je nach der Menge der Essigsäure zwei verschiedene Salze, welche auf 6 Atome Al 9 Mol. Ammonium u. 14, bezw. 16 Mol. Brenzcatechin enthalten.

Vff. betrachten das K-Salz 1 : 6 : 2 als das sekundäre K-Salz der Tribrenzcatechinaluminiumsäure, an welches sich 3 Mol. Brenzcatechin angelagert haben. Das Na-Salz 4 : 15 : 6 dürfte aufzufassen sein als eine Verbindung von 2 Mol. sekundärem Na-Salz der Tribrenzcatechinaluminiumsäure mit 2 Mol. des Na-Salzes der Dibrenzcatechinaluminiumsäure, an welche beiden Salze sich außerdem noch zusammen 5 Mol. Brenzcatechin angelagert haben. — Das NH_4-Salz 6 : 16 : 9 scheidet sich aus Lsgg. aus, die mehr Essigsäure enthalten, als diejenigen, welche das NH_4-Salz 6 : 14 : 9 liefern. Trotzdem ist sein Gehalt an Brenzcatechin größer als bei diesen, so daß es scheint, als sei in ihm mehr Tribrenzcatechinaluminiumsäure vorhanden als in jenem. Wahrscheinlich liegt eine Verb. vor, entstanden durch Anlagerung von 2 Mol. Brenzcatechin an das erste NH_4-Salz. — Die Fähigkeit des Brenzcatechins, sich an Salze anzulagern, tritt in ausgezeichneter Weise bei den Alkalisalzen des Brenzcatechins selbst auf. Sehr leicht bildet das Brenzcatechin übersaure Salze, die derartige Anlagerungsverbb. repräsentieren; sie entstehen aus wss., bezw. alkoh. Lsgg. des Brenzcatechins und dem betreffenden Alkali. Vom K erhielt man auf diese Weise aus wss. Lsg. zwei übersaure Salze und aus alkoh. Lsg noch das primäre Salz. Ähnliche NH_4-, bezw. Na-Salze ließen sich gleichfalls gewinnen.

Na-Salz der *Tribrenzcatechinaluminiumsäure*, $[Al(C_6H_4O_2)_3]Na_3 \cdot 7$, bezw. $10H_2O$; ersteres Salz zeigt langprismatische Krystallform, dasjenige mit $10H_2O$ oktaedrischen Habitus; beide Salze verwittern im Vakuum über H_2SO_4; sll. in W.; die Lsg. reagiert alkal. — K-Salz, $[Al(C_6H_4O_2)_3]K_3 \cdot 1{,}5H_2O$, schlecht ausgebildete, prismatische Krystalle, die sich sehr bald bräunlich färben. Verwittert nicht über H_2SO_4; ll. in W. NH_4-Salz, $[Al(C_6H_4O_2)_3](NH_4)_3 \cdot 1{,}5H_2O$, farblose Krystalle; u. Mk. lange, flache Prismen; färbt sich, über H_2SO_4 scharf getrocknet, nur langsam graugrünlich. — Na-Salz der *Dibrenzcatechinaluminiumsäure*, $[Al(C_6H_4O_2)_2]Na \cdot 4H_2O$, weißes, krystallinisches Pulver, u. Mk. flache, lange Prismen; färbt sich allmählich schmutziggrün. Dieses Salz und die anderen der Di-Säure sind in W. schwerer l. als die der Trisäure. Die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus schwach alkal. — K-Salz, $[Al(C_6H_4O_2)_2]K \cdot 5H_2O$, weißes, krystallinisches Pulver; u. Mk. schlecht begrenzte, zum Teil spitzige Prismen, welche kugelig aggregiert sind oder Durchkreuzungszwillinge bilden. Färbt sich allmählich schmutzig- bis schwarzgrün. — NH_4-Salz, $[Al(C_6H_4O_2)_2]NH_4 \cdot 5H_2O$, isomorph mit dem vorigen Salz.

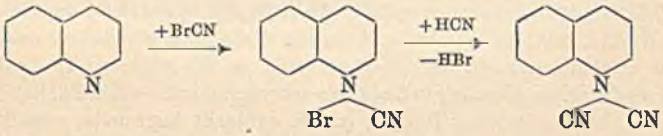
K-Salz 1 : 6 : 2, $[Al(C_6H_4O_2)_3]K_2H + 3C_6H_4(OH)_2 + 2{,}5H_2O$; farblose Krystalle; u. Mk. gestreifte Säulen, meist schlecht begrenzt, zuweilen gerade abgeschnitten oder dachförmig beendigt. Die wss. Lsg. reagiert schwach alkal. gegen Lackmus, nicht gegen Curcuma und Phenolphthalein. — Na-Salz 4 : 15 : 6, $2[Al(C_6H_4O_2)_3]Na_2H + 2[Al(C_6H_4O_2)_2]Na + 5C_6H_4(OH)_2 + 23H_2O$, Krystalle, u. Mk. dicke, schiefwinklige, gut begrenzte, aufeinanderliegende, rissige Platten. Die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus äußerst schwach alkal. — NH_4-Salz 6 : 14 : 9, $[Al(C_6H_4O_2)_3](NH_4)_3 + [Al(C_6H_4O_2)_3](NH_4)_2H + 4[Al(C_6H_4O_2)_2]NH_4 + 24H_2O$; farblose, meist durch eine Verunreinigung blaßrote Krystalle, u. Mk. Platten von rhombischem Umriß. Die wss. Lsg. ist gegen Lackmus sehr schwach alkal. — NH_4-Salz 6 : 16 : 9, $[Al(C_6H_4O_2)_3](NH_4)_3 + [Al(C_6H_4O_2)_3](NH_4)_2H + 4[Al(C_6H_4O_2)_2]NH_4$; farblose (unrein: grüne) dicke, anscheinend quadratische Platten; verwittert über H_2SO_4.

Alkalisalze des *Brenzcatechins*. Primäres K-Salz, $C_6H_4(OH)(OK) \cdot {}^1/_2H_2O$; u. Mk. dicke, kurze Säulen und rechteckige Platten; wird rasch dunkelgrün; die

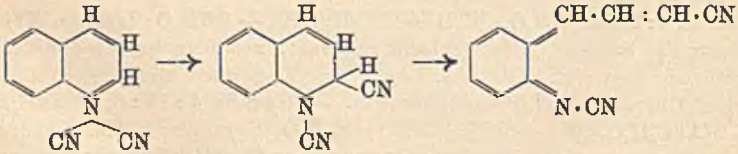
wss. Lsg. reagiert alkal. — Übersaure K-Salze, $C_6H_4(OH)(OK) + C_6H_4(OH)_2 + {}^1/_2H_2O$; Blättchen; u. Mk. rhombische und sechseckige Platten; wird allmählich grünlich. — $C_6H_4(OH)(OK) + 2C_6H_4(OH)_2$, langprismatische Krystalle; dauernd farblos. — Übersaures NH_4-Salz, $C_6H_4(OH)(ONH_4) + C_6H_4(OH)_2 + {}^1/_2H_2O$; wie das entsprechende K-Salz; gibt langsam NH_3 ab. — Übersaures Na-Salz, $2C_6H_4(ONa)(OH) + C_6H_4(OH)_2 + 8H_2O$, langgestreckte Rhomboide und rechteckige Tafeln von ovalem Umriß; luftbeständig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 737—50. 7/3. [17/2.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

Otto Mumm und **Ernst Herrendörfer**, *Chinolindicyanid und verwandte Stoffe.* Benzanilidimidchlorid, HCN und Chinolin, bezw. Pyridin reagieren unter B. additioneller Verbb. je eines Mol. der Komponenten (vgl. vorstehendes Ref.). In weiterer Verfolgung dieser Rk. stellten Vff. fest, daß, wenn man statt des Imidchlorids Bromcyan mit Chinolin u. HCN zur Rk. bringt, sich unter Abspaltung von HBr ein Prod. bildet, das durch Anlagerung zweier Cyangruppen an das Chinolinmolekül entstanden zu denken ist: $C_9H_7N(CN)_2$. Dieses läßt sich sehr glatt in ein ebenfalls monomolekulares Isomeres umlagern. — Es hat sich gezeigt, daß nur diejenigen Substitutionsprodd. des Chinolins zur Anlagerung von 2 Cyangruppen und zur B. des Isomeren befähigt sind, bei denen der Substituent im Benzolring sitzt, und zwar nicht in o-Stellung zum N. Reaktionsfähig sind p-Toluchinolin und β-Naphthochinolin, nicht dagegen o-Toluchinolin u. α-Naphthochinolin. Beim α-Phenylchinolin fand überhaupt keine Rk. statt, und α-, sowie γ-Methylchinolin reagierten in anderer Weise. Ebensowenig haben sich bei Pyridin und Acridin analoge Rk.-Prodd. fassen lassen. Dagegen gelang die Darst. eines Dicyanids beim Isochinolin; dieses ließ sich jedoch nicht in ein Isomeres verwandeln.

Sämtliche primär auftretenden Dicyanide bilden beim Kochen mit Eg. die betreffenden Basen zurück, die durch alkoh. NH_3 entstehenden Isomeren nicht. Dies deutet darauf hin, daß in den zuerst gebildeten Dicyaniden der Pyridinring noch erhalten ist; wahrscheinlich sitzen beide Cyangruppen am N. Dann wäre die B. der Dicyanide zu formulieren:



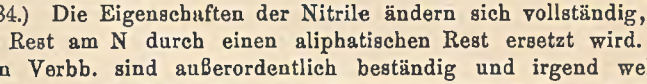
Die B. der Isomeren läßt sich am besten durch die Annahme einer Ringsprengung erklären:



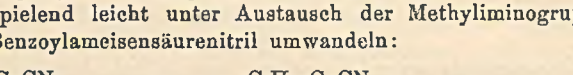
Durch quantitative Hydrierungsverss. mit kolloidalem Pd wurde festgestellt, daß die umgelagerten Stoffe sämtlich vier, das primäre Naphthochinolindicyanid u. das Isochinolindicyanid zwei Atome H anlagerten. Sonderbarer Weise nahmen aber beim Chinolin und Toluchinolin auch die primär entstehenden Dicyanide vier Atome H auf. Wahrscheinlich erfolgt hier bei der Hydrierung schon Sprengung des Ringes. Aus obigen Formeln wird auch verständlich, weshalb beim Isochinolindicyanid kein Isomeres gebildet wird; die Ringsprengung würde einen ganz abweichenden Verlauf nehmen.

Chinolindicyanid, $C_{11}H_7N_3$, aus Chinolin, Bromcyan und wasserfreier HCN in trocknem Bzl.; rhombische Krystalle aus Methylalkohol (oder Lg.); F. 100°; l. in Ä., A., Bzl., Lg., Eg., Chlf.; unl. in W. — Fügt man zu einer k. gesättigten Lsg. des Dicyanids einige Tropfen methylalkoh. NH_3, so krystallisiert das *isomere Chinolindicyanid*, $C_{11}H_7N_3$; weiße Nadeln aus absol. A.; F. 136°. — *p-Toluchinolindicyanid*, $C_{12}H_9N_3$, aus p-Toluchinolin, Bromcyan und HCN in Bzl.; Krystalle aus Lg.; F. 96,5°; l. in Bzl., A., Ä., Eg.; wl. in Lg., unl. in W. — *Isomeres*, $C_{12}H_9N_3$, aus voriger Verb. durch NH_3 in Methylalkohol; Nadeln (aus Lg.); F. 153—154°; l. in Bzl., A., Ä., Lg., Eg.; unl. in W. — *β-Naphthochinolindicyanid*, $C_{15}H_9N_3$, aus β-Naphthochinolin, Bromcyan und HCN in Bzl.; quadratische Säulen aus Methylalkohol; F. 150—151°; l. in Chlf., A., Eg.; wl. in Bzl. u. Lg.; unl. in PAe., Ä. u. W. — Liefert in Methylalkohol durch NH_3 das *Dicyanid*, $C_{15}H_9N_3$; Nadeln aus absol. A.; F. 210° unter Zers.; l. in A., Eg., Bzl.; unl. in Ä., Lg., W. — *Isochinolindicyanid*, $C_{11}H_7N_3$, aus Isochinolin, Bromcyan und HCN in Bzl.; Nadeln aus Lg.; F. 137°; l. in Bzl., A., Chlf., Ä.; wl. in Lg.; unl. in PAe. u. W. Ließ sich nicht in ein Isomeres umwandeln. — Kocht man die primären Dicyanide einige Stdn. in Eg., so wird die Base (Isochinolin etc.) zurückgebildet; nach erfolgter Umlagerung tritt dies nicht mehr ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 758—65. 7/3. [23/2.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Otto Mumm, Hans Volquartz und **Hugo Hesse**, *Über die Umsetzung von Säureimidchloriden mit Cyanwasserstoff.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 891; C. **1910**. I. 1784.) Die Eigenschaften der Nitrile ändern sich vollständig, wenn der aromatische Rest am N durch einen aliphatischen Rest ersetzt wird. Alle rein aromatischen Verbb. sind außerordentlich beständig und irgend welchen Umsetzungen kaum zugänglich. Dagegen läßt sich das Nitril der α-Methylimino-α-phenylessigsäure spielend leicht unter Austausch der Methyliminogruppe durch Sauerstoff in das Benzoylameisensäurenitril umwandeln:

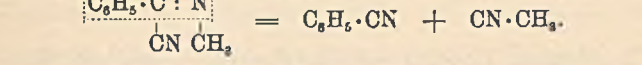


In trocknem Zustande zers. es sich schon bei gewöhnlicher Temp. unter Abspaltung von Benzonitril:



Läßt man Benzanilidimidchlorid mit HCN und Pyridin, bezw. Chinolin in Ä. stehen, so scheidet sich ein Rk.-Prod. ab, das durch Zusammentritt je eines Moleküls der reagierenden Stoffe entstanden ist u. als Hydrochlorid eines Benzamidins aufzufassen sein dürfte.

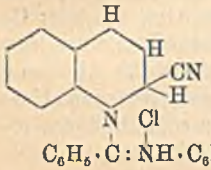
Benz-o-toluidimidchlorid, aus Benz-o-toluid und PCl_5 nach JUST; schwach gelbliches Öl; Kp.$_{19}$ 203—205°. Liefert in Ä. mit KCN in W. das von SACHS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 500) aus o-Nitrosotoluol u. Benzylcyanid erhaltene *2-Methylphenyl-μ-cyanazomethinphenyl*, $C_{15}H_{12}N_2$:



Die Substanz bildet seidenglänzende, gelbe Nadeln aus A.; F. 82—83°. — *Benz-m-toluidimidchlorid* (nach JUST), Kp.$_{20}$ 215—220°; erstarrt zu einer Krystallmasse vom F. 49—50°. — Gibt in PAe. mit KCN das *Nitril* $C_{15}H_{12}N_2$; gelbe Prismen aus A.; F. 37—38°; l. in den gebräuchlichen Mitteln, unl. in W. — *Benz-p-toluidimidchlorid*, Kp.$_{20}$ 240—250°; Prismen aus Lg.; F. 52°. Das Rk.-Prod. mit

KCN ist identisch mit dem von SACHS aus p-Nitrosotoluol und Benzylcyanid dargestellten *4-Methylphenyl-μ-cyanazomethinphenyl*, $C_{15}H_{12}N_2$, gelbe Nadeln aus A.; F. 92°. — *Benzo-o-nitranilidimidchlorid* liefert mit KCN ein *Nitril* $C_{14}H_9O_2N_3$; lange, gelbe Nadeln aus A.; F. 120°; l. in A., Ä., Bzl., Eg., Chlf.; wl. in W.; unl. in PAe. — *Benz-m-nitranilidimidchlorid* ergibt, mit KCN behandelt, das *Nitril* $C_{14}H_9O_2N_3$; lange, hellgelbe Nadeln aus A.; F. 120—121°; Löslichkeit wie bei der o-Verb.

Benzmethylamidimidchlorid, schwach gelbes Öl; $Kp._{30}$ 112°. — Liefert in Lg. mit konz. KCN-Lsg. das *Nitril der α-Methylimino-α-phenylessigsäure*, $C_9H_8N_2$, weiße Blättchen aus A. durch W.; F. 37°. Zers. sich leicht schon bei gewöhnlicher Temp. unter Abspaltung von Benzonitril. Geht durch kurzes Schütteln mit verd. HCl unter Abspaltung von Methylamin in Benzoylameisensäurenitril über. — Läßt man Benzanilidimidchlorid in absol. Ä. mit je 1 Mol. wasserfreier Blausäure u. *Pyridin* stehen, so erhält man die *Verb.* $C_{10}H_{16}N_3Cl$; hellgelbe Krystalle aus Pyridin; F. 253°; l. in W., A., Eg., Chlf.; unl. in Essigester, Ä., Lg. In großen gelben Prismen erhält man den Stoff durch Eindunsten der wss. Lsg.; er enthält jedoch dann $2H_2O$ und verwittert an der Luft unter Verlust von W. — Durch Einw. von Pikrinsäure auf die Substanz in A. entsteht das *Pikrat*, $C_{10}H_{15}N_3$, $C_6H_3O_7N_3$; dunkelrote Prismen aus A.; F. 180°; unl. in Bzl., A., Aceton, Essigester. — Unter Anwendung von *Chinolin* statt Pyridin erhält man die entsprechende Chinolinverb. $C_{23}H_{18}N_3Cl$ (Formel nebenst.); große, gelbliche, hexagonale Krystalle mit $2H_2O$ aus W. beim Verdunsten; verwittert an der Luft; F. der entwässerten Substanz 272°; Löslichkeit wie bei der Pyridinverb. Durch längeres Kochen mit verd. HCl entsteht Benzanilid (Benzaldehydgeruch). Das Chlorid wurde in die folgenden Salze übergeführt. *Pikrat*, $C_{23}H_{17}N_3$, $C_6H_3O_7N_3$, orangefarbige Krystalle, die bei längerem Verweilen unter der Mutterlange unter Aufnahme von 2 Mol. Alkohol dunkelrot werden; beide Körper schm. bei 180°. — Nitrat, $C_{23}H_{17}N_3$, HNO_3, aus dem Chlorid durch KNO_3 oder verd. HNO_3; feine reguläre Krystalle aus A. durch Ä.; bräunt sich bei 200°; F. 210—213°; l. in A. und Aceton; unl. in Bzl., PAe., Essigester, Ä., W. — Saures Sulfat, $C_{23}H_{17}N_3$, H_2SO_4, Prismen (aus H_2SO_4-haltigem W.); F. 223°; zwl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 751—58. 7/3. [23/2.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.



B. de Rességuier, *Über die sich vom Cyclohexylpropen ableitenden Jodhydrine und Alkyljodhydrine.* (Vgl. TIFFENEAU und FOURNIER, S. 27.) Die Art der Anlagerung der JOH an den gemischten cyclisch-aliphatischen KW-stoff läßt sich durch die Einw. von Dimethylamin auf das Anlagerungsprod. nicht entscheiden, da die beiden theoretisch möglichen Jodhydrine intermediär dasselbe Äthylenoxyd bilden, welches dann mit dem Dimethylamin nur einen Aminoalkohol liefert. Dagegen eignet sich das $AgNO_3$ sehr gut zur Entscheidung der eingangs erwähnten Frage. Es entstehen nämlich bei der Einw. von $AgNO_3$ auf das Anlagerungsprod. nebeneinander Cyclohexyl-1-propanal-3 und Cyclohexyl-1-propanon-2, ein Beweis dafür, daß die Anlagerung der JOH an das Cyclohexylpropen in beiden Richtungen: $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2J$ und $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_2OH$ erfolgt ist. Der gleiche Aldehyd entsteht auch aus dem korrespondierenden Äthylenoxyd. Auch liefern die Alkyljodhydrine des obigen KW-stoffes bei der Hydrolyse dasselbe Keton, bezw. denselben Aldehyd.

Jodhydrine des Cyclohexylpropandiols, aus Cyclohexylpropen, gelbem HgO und Jod in Ggw. von wasser- und alkoholfreiem Ä., schwach gelbliche, etwas dickliche

Fl. von starkem Geruch, D.° 1,4653, nicht licht- und luftbeständig. Geht bei der Einw. von festem KOH in Ggw. von Ä., sowie bei der Einw. von h. wss. Kalilauge in das *Cyclohexylpropen-1,2-oxyd*, $C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot \overline{CH\cdot O\cdot CH_2}$, campherartig riechende Fl., Kp. 182—185°, D.° 1,003, über, welches durch 20%ig. H_2SO_4 in der Hitze zum isomeren Cyclohexylpropanal (Semicarbazon), F. 137°, umgelagert wird. Durch wss. $AgNO_3$ wird das in Ä. gel. Jodhydringemisch, wie bereits oben erwähnt, zu *Cyclohexylpropanal*, $C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$ (Semicarbazon, F. 137°), und *Cyclohexylaceton*, $C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (Semicarbazon, F. 183°), oxydiert, zum Teil in ein Gemisch der beiden Salpetersäureester, $C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH(NO_3)\cdot CH_2OH$ und $C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot NO_3$, verwandelt. Aus dem obigen Jodhydringemisch u. Dimethylamin in Benzollsg. im Rohr bei 80—100° erhält man den Aminoalkohol, $C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$, blaßgelbe Fl., $Kp._{19}$ 133—134°, D.° 0,9340; Jodmethylat, F. 175°; Chlorhydrat des Benzoylderivates, F. 182°.

Methyljodhydrine des Cyclohexylpropandiols, aus Cyclohexylpropen, HgO und Jod in methylalkoh. Lsg., farblose Fl., $Kp._{13}$ 140—145°, D.° 1,4116, beständig gegen trockenes KOH und wss. Kalilauge, wird durch alkoh. Kalilauge in ein Gemisch des sekundären und tertiären Vinyläthers, $C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot C(OCH_3):CH_2$ und $C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot OCH_3$, Kp. 195—200°, verwandelt. Letzteres liefert bei der Hydrolyse durch verd. H_2SO_4 Cyclohexylaceton und Cyclohexylpropanal. — Die in analoger Weise dargestellten *Äthyljodhydrine*, farblose, angenehm riechende, ziemlich luft- und lichtbeständige Fl., bilden mit alkoh. Kalilauge ein Gemisch der beiden Vinyläther, $C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot C(OC_2H_5):CH_2$ und $C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot OC_2H_5$, fruchtartig riechende Fl., Kp. 215—220°, welche bei der Hydrolyse gleichfalls Cyclohexylaceton und Cyclohexylpropanal liefern. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 175—82. 20/2. Hospital Boucicaut. Lab. von TIFFENEAU.) DÜSTERBEHN.

B. de **Rességuier**, *Vom Methyl-6-hepten-1 sich ableitende Jodhydrine und Methyljodhydrine.* (Vgl. vorst. Ref.) Wie der l. c. genannte, cyclisch-aliphatische KW-stoff addiert auch der obige, rein aliphatische Äthylen-KW-stoff JOH in beiden Richtungen. — Methyl-6-hepten-1 (Isoamylpropen), aus Isoamylmagnesiumbromid und Allylbromid in äth. Lsg., Kp. 113—115°, bildet mit HgO und Jod in Ggw. von Ä. ein Gemisch der beiden *Jodhydrine*, D.° 1,374. Wss., 50%ig. $AgNO_3$-Lsg. reagiert mit der äth. Lsg. dieser Jodhydrine unter B. der beiden Salpetersäureester, $C_8H_{17}O_3N$, D.° 1,0582, des *Methyl-2-heptanals-7* (Semicarbazon, F. 135°) und des *Methyl-2-heptanons-6* (Semicarbazon, F. 155°). Mit pulverisiertem KOH bilden die beiden Jodhydrine in Ggw. von Ä. das *Methylheptenoxyd*, $C_5H_{11}\cdot CH_2\cdot \overline{CH\cdot O\cdot CH_2}$, schwach gefärbte Fl., Kp. 156°, $Kp._{26}$ 65—67°, D.° 0,8524, isomerisiert sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck teilweise zum Aldehyd, größtenteils aber zum Keton. — Die aus dem Methylhepten, HgO und Jod in methylalkoh. Lsg. entstehenden *Methyljodhydrine*, $Kp._{15}$ 116—119°, D.° 1,357, liefern bei der Einw. von alkoh. Kalilauge ein Gemisch der beiden *Vinyläther*, $C_5H_{11}\cdot CH_2\cdot C(OCH_3):CH_2$ und $C_5H_{11}\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot OCH_3$, Kp. 160—165°, D.° 0,8208, welches durch 20%ig. H_2SO_4 zum Methyl-2-heptanal-7 und Methyl-2-heptanon-6 verseift wird. Wss., 50%ig. $AgNO_3$-Lsg. wirkt auf die beiden Methyljodhydrine unter B. desselben Aldehyds und Ketons und eines Gemisches der beiden Salpetersäureester, $Kp._{12}$ 112—113°, D.° 1,0913, ein. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 182—86. 20/2. Hospital Boucicaut. Lab. von TIFFENEAU.) DÜSTERBEHN.

B. **Mereschkowski**, *Einwirkung von B_2O_3 auf Alkohole der Terpenreihe.* Die Einw. von B_2O_3 auf Alkohole verläuft unter B. von sauren Estern, die weiterhin in $B(OH)_3$ und ungesättigten KW-stoff zerfallen. Aus Menthol wurde auf diese Weise

erhalten: *Menthen-Δ^2*, Kp.$_{780,6}$ 168,1—168,9°, D.$^{20}_{0}$ 0,8051, D.$^{16}_{0}$ 0,8107, n_D^{16} = 1,45241, $[\alpha]_D$ = +5,90°, neben geringen Mengen *Menthen-Δ^3* und *Menthen-$\Delta^{4(8)}$*. — Aus Menthen-Δ^2 entsteht nach PRILESHAJEW ein *Oxyd*; Kp.$_{763,5}$ 190—192°; D.$^{0}_{0}$ 0,8974; D.$^{16,8}_{0}$ 0,8855; $n_D^{16,8}$ = 1,44071; $[\alpha]_D$ = +3,88°; wird von Spuren einer S. oder $ZnCl_2$ in *Menthon* verwandelt; bei der Ozonisierung des Menthens-Δ^2 entsteht hauptsächlich *α,α-Methylisopropyladipinsäure, α,α-Methylisopropyladipinsäurealdehyd*, Kp.$_{60}$ 82—84°, *Aceton* und eine große Menge von Polymerisationsprodd. — Durch Einw. von B_2O_3 auf Dihydrocarveol (bei 200° während 7—8 Stdn.) entsteht ein Gemisch zweier Verbb.: *Verbindung*, Kp. 172—173°, D.$^{21}_{4}$ 0,8363, n_D^{21} = 1,46735 (Isolimonen?), und *Verbindung*, Kp. 175—177°, D.$^{21}_{4}$ 0,8407, n_D^{21} = 1,47796 (gibt mit Brom *Limonentetrabromid*), F. 104—105°. — Aus Tetrahydrocarveol mit B_2O_3 entsteht hauptsächlich *Menthen-Δ^2*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 1686—87. 16/10. 1913. Petersburg. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

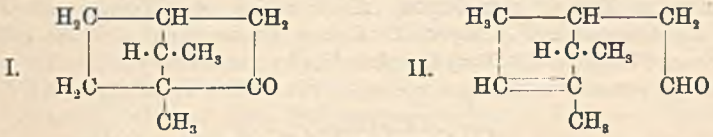
Fred Wallerant, *Über den Polymorphismus des Camphers.* Aus alkoh. Lsg. erhält man bei gewöhnlicher Temp. rhomboedrische, pseudokubische Krystalle (1 : 1,2636), die sich durch Druck nach den drei Rhomboederflächen verzwillingen. Beim Krystallisieren aus dem Schmelzfluß kann man mindestens 4 Modifikationen konstatieren. Zwischen 2 Glasplatten entstehen aus der Schmelze zunächst kubische Krystalle, dieselben werden bei 97° rhomboedrisch, schwach doppelbrechend und spalten und verzwillingen sich wie die aus alkoh. Lsg. Mit diesen sind sie jedoch nicht identisch, denn man sieht besonders an ihren Rändern kleine Krystalle erscheinen, wachsen und schließlich den ganzen Mutterkrystall einnehmen, von dem sie sich dann in nichts, insbesondere nicht in der Brechung und Doppelbrechung unterscheiden. Die Umwandlung erfolgt sehr langsam, rascher nur bei steigender Temp., und ist irreversibel, so daß diese neuen Krystalle die stabile Form darstellen. Die ersten rhomboedrischen Krystalle entstehen durch Überschmelzung, denn die Umwandlung erfolgt bei sinkender Temp. auch bei 90°. Die rhomboedrischen Krystalle wandeln sich, auf —28° abgekühlt, in gleichfalls rhomboedrische, aber stark doppeltbrechende um. — Der künstliche racemische Campher wird bei 94° kubisch (wahrscheinlich infolge von Verunreinigungen), ließ sich aber auch bei weniger als —27° nicht in die stark doppeltbrechende Form überführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 597—98. [2/3.*].) ETZOLD.

Julius Bredt und **William Henry Perkin jun.**, *Über Epicampher (β-Campher).* Der Inhalt dieser Arbeit ist im wesentlichen schon S. 783 referiert. Aus dem experimentellen Teil sind folgende Einzelheiten nachzutragen.

Experimenteller Teil. (Mitbearbeitet von **Wilhelm Hilbing**, **Frederick Russell Lankshear** und **Joseph Regout**) *Bornylen-3-carbonsäure*, F. 111—112°, $[\alpha]_D^{12}$ = +144,9° (c = 7,6566 in Bz.), $[\alpha]_D^{11}$ = +146,75° (c = 7,5976 in Essigester). — *Methylester*, $C_{10}H_{15}COOCH_3$, Kp.$_{13}$ 108—110°. — *Äthylester*, $C_{10}H_{15}COOC_2H_5$. Kp.$_{16}$ 121°. — *Bornylen-3-hydroxamsäure*, $C_{11}H_{17}O_2N$. — Na-Salz, Prismen aus Methylalkohol, die an der Luft verwittern. Zers. sich plötzlich bei ca. 105°. — *l-Epicampher*. Campherähnliche M., F. 183,5—184°, Kp.$_{747,5}$ 112,5°, $[\alpha]_D^{19}$ = —58,21° (c = 13,1256 in Bzl.). (Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 209—57. 19/2. Aachen. Organ. Lab. der Techn. Hochschule. Manchester und Oxford. Chem. Institute der Univ.) POSNER.

Enrico Rimini, *Neue Untersuchungen über das Santenon.* II. Mitteilung. (I. Mitt. vgl. R. I. Lombardo di Scienze e Lettere; Estr. dei Rend. **46**. 787; C. **1913**. II. 1390.) Nimmt man für das Santenon die von SEMMLER für den π-Norcampher vorgeschlagene Formel I. an, so läßt sich erwarten, daß, in Analogie mit dem Verhalten des Camphers bei der Belichtung (vgl. CIAMICIAN und SILBER,

Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19.** I. 532; C. **1910.** II. 307), auch aus dem Santenon bei gleicher Behandlung ein isomeres, ungesättigtes Keton und ein Olefinaldehyd (analog dem Campholenaldehyd) entsteht. — *Synthetisches Santenon* wurde in wss.-alkoh. Lsg. von Mitte März bis Mitte November belichtet. Die resultierende Fl. gab die Rk. auf *Acetaldehyd* und schied beim Eingießen in W. ein Öl ab, das zum größten Teil aus unverändertem Ausgangsmaterial bestand aber direkt nicht weiter gereinigt werden konnte. Daher wurde die wss.-alkoh. Reaktionsflüssigkeit ausgeäthert. Von dem nach Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibenden Rohöl wurden 40 g in 50 ccm A. gel., 5 g Benzolsulfhydroxamsäure und 45 ccm doppeltnormale Kalilauge zugefügt und nach einigem Stehen 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Die Rk.-Fl. wurde mit etwas W. versetzt und ausgeäthert. Der Rückstand vom äth. Auszug wurde noch zweimal in derselben Weise aber mit geringeren Mengen PILOTYscher S. behandelt. Aus den vereinigten wss. Lsgg. wurde mit Essigsäure die Hydroxamsäure gefällt und der Rest als Cu-Salz abgeschieden. *Hydroxamsäure*, $C_9H_{15}O_2N = C_8H_{13}\cdot COH(:N\cdot OH)$, Nadeln aus Aceton, F. 144—145° unter Zers., wl. in Aceton. — Cu-Salz, flaschengrüner Nd. — Diese Säure bildet mit sd. 10%ig. H_2SO_4 eine *Säure* $C_9H_{14}O_2$ (Sirup, gibt die BAEYERsche Permanganatrk., $Ag\cdot C_9H_{13}O_2$, wl. in W.), wohl ein Gemisch der *beiden π-Norcampholensäuren*, und eine neutrale Verb., das *Lacton der Oxydihydro-π-norcampholensäure*, $C_9H_{14}O_2$, farblos, F. 36—37°, Kp.$_{23}$ 139—140°, identisch mit dem aus π-Norcampholensäure durch 5-stdg. Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 dargestellten Lacton. Aus dem Rückstand von der Darst. der Hydroxamsäure ließ sich neben viel unverändertem Santenon in ganz geringer Menge eine Verb. isolieren, die mit Semicarbazid ein *Semicarbazon*, $C_{10}H_{17}ON_3$, Nadeln aus Bzl., F. 156—158°, lieferte, aber wahrscheinlich handelt es sich dabei um geringe Mengen des Aldehyds, der der Einw. der Benzolsulfhydroxamsäure entgangen ist. Die Rk., Aufspaltung des Ringes durch Belichtung, erfolgt demnach ganz analog wie beim Campher. Dem bei der Rk. entstandenen Aldehyd kann, unter der Voraussetzung, daß man für das Santenon die π-Norcampherformel von SEMMLER gelten läßt, die Formel II.



zuerteilt werden. (R. I. Lombardo di Scienze e Lettere; Estr. dei Rend. **47.** 110 bis 116. 13/3. [15/1.] Pavia. Chem.-Pharm. u. Toxikol. Inst. d. Univ.; Sep. vom Vf.)

CZENSNY.

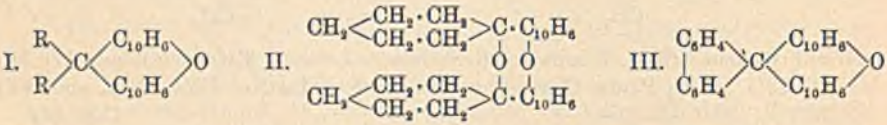
Marqueyrol und **Henri Muraour**, *Über die Diphenylaminreaktion. Darstellung des Diphenylbenzidins.* (Vgl. WIELAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46.** 3296; C. **1913.** II. 2117.) Durch die Mitteilung von WIELAND veranlaßt, berichten Vff. über die Ergebnisse ihrer noch nicht abgeschlossenen, in der gleichen Richtung unternommenen Verss., welche nicht in allen Punkten eine volle Übereinstimmung mit den WIELANDschen Resultaten und Schlußfolgerungen ergaben. — Zur Darst. des Diphenylbenzidins trägt man eine Lsg. von 8 g Diphenylamin in 20 ccm Eg. in ein erkaltetes Gemisch von 50 ccm 66er H_2SO_4 u. 150 ccm W. ein, gibt dann eine Lsg. von 4,7 g Natriumdichromat in 200 ccm W. und 29 ccm 25%ig. H_2SO_4 hinzu, rührt weitere 5 Minuten lang um und gießt die Fl. in ein Gemisch von 100 ccm Disulfitlsg. von 27° Bé. und 400 ccm W. Man erhitzt das Ganze auf dem Wasserbade, bis der anfangs dunkelgrüne Nd. hellbraun geworden ist, läßt erkalten, wäscht mit W. und A. nach, trocknet und krystallisiert aus sd. Toluol um. Ausbeute 60%. Das so erhaltene Diphenylbenzidin ist schwach gelblich gefärbt und

schm. auf dem MAQUENNEschen Block, ebenso wie das WIELANDsche Prod., bei 250,5—251,5°. — Die Ausbeute an krystallisiertem Diphenylbenzidin ist um so geringer, je konzentrierter die H_2SO_4 ist; gleichzeitig nimmt mit der Konzentration dieser S. die Menge eines in sd. Toluol unl. Nebenprod. zu, in dem anscheinend ein Kondensationsprod. des Diphenylbenzidinchinons vorliegt, welches durch die SO_2 ebenfalls reduziert worden ist.

Dieses letztere Kondensationsprod. ist ebenfalls befähigt, in schwefelsaurer Lsg. mit den Oxydationsmitteln eine blaue Färbung zu geben, indessen ist die Färbung weniger rein blau als die durch Diphenylbenzidin erzeugte. Die bekannte blaue Diphenylaminreaktion setzt sich also aus den Färbungen des Diphenylbenzidinchinons und des Chinons des erwähnten Kondensationsprod. zusammen. — Wenn die Konzentration der H_2SO_4 eine zu große wird, bilden sich beträchtliche Mengen von in A. löslichen Prodd. auf Kosten des Diphenylbenzidins und seines Kondensationsprod.

Bezüglich des Mechanismus der Diphenylaminreaktion haben Vff. festgestellt, daß von einer intermediären B. von *Tetraphenylhydrazin* nicht die Rede sein könne, da sich bei der Einw. eines Gemisches von 60 Tln. Eg. und 10 Tln. H_2SO_4 auf Tetraphenylhydrazin in der Hauptsache teerige Prodd. bilden, während in dem gleichen Gemisch die Oxydation des Diphenylamins zu einer guten Ausbeute an Diphenylbenzidin ohne B. teeriger Prodd. führt. Im Gegensatz zu der Ansicht WIELANDs dient die H_2SO_4 nicht zur Blockierung der NH-Gruppe des Diphenylamins, sondern zur Umlagerung des Zwischenprod., denn der Vers. hat ergeben (s. o.), daß die B. des Diphenylbenzidins um so schwerer vor sich geht, je konzentrierter die H_2SO_4 ist, je stärker also die NH-Gruppe durch die S. blockiert wird. Die Natur der zur B. des Diphenylbenzidins führenden Zwischenprodd. bleibt noch aufzuklären. — Zum Nachweis von Spuren von Oxydationsmitteln empfehlen Vff., das Diphenylamin durch Diphenylbenzidin zu ersetzen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 186—97. 20/2. 1914. [27/11. 1913].) DÜSTERBEHN.

Hemendra Kumar Sen-Gupta, *Kondensation von Ketonen mit Phenolen.* Teil I. *Kondensation mit α-Naphthol.* Ketone kondensieren sich mit α-Naphthol in Ggw. von $POCl_3$ zu 1,1-Dioxydinaphthyldialkylmethananhydriden (I.); nur beim Cyclohexanon entsteht neben dem normalen Prod. eine Verb. $C_{32}H_{32}O_2$, die wahr-



scheinlich die Konstitution II. hat, und die vielleicht mit der Verb. $C_{26}H_{22}O$ von SCHMIDLIN und LANG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2806; C. **1910**. II. 1810) identisch ist. — *β-1,1-Dioxydinaphthylpropananhydrid*, $(CH_3)_2C<(C_{10}H_6)_2>O$, aus 28,8 g α-Naphthol u. 5,8 g Aceton beim Erhitzen mit 2—3 ccm $POCl_3$ auf 100° in 5 Min., quadratische Tafeln aus A., F. 186°, wl. in A., ll. in Aceton, Chlf., CS_2, Bzl. Pikrat, $C_{23}H_{18}O \cdot C_6H_3O_7N_3$, dunkelrote Prismen aus Bzl., F. 164—165°, fast unl. in Ä., sonst meist l. — *Dichlorderivat*, $C_{23}H_{16}OCl_2 = (CH_3)_2C<(C_{10}H_5Cl)_2>O$, aus der Stammverb. in CCl_4 beim Einleiten von Cl, Krystalle aus Pyridin + wenig W., F. 262°, swl. in A., ll. in CS_2, Chlf., Aceton. — *Dibromderivat*, $C_{23}H_{16}OBr_2$, aus der Stammverb. in CS_2 u. Br, rhombische Prismen aus Pyridin + wenig W., F. 287—289°, wl. in A., Eg., ll. in CS_2, Aceton. — *Mononitroderivat*, $C_{23}H_{17}O_3N$, aus 3 g Stammverb. in ca. 50 ccm Eg. und 3 ccm rauchender HNO_3 unterhalb 5°, gelbe Nadeln aus Eg., F. 225°, ll. in h. Nitrobenzol, Pyridin, sonst wl.; kann chloriert u. bromiert werden. — *Dinitroderivat*, $C_{23}H_{16}O_5N_2$, aus 1 Tl. Stammverb.

in 12 Tln. Eg. und 8 Tln. rauchender HNO_3 bei 100° in 1 Stde., goldgelbe Nadeln aus Nitrobenzol, schm. nicht bis 327°, ll. in sd. Aceton, CS_2, Pyridin, sonst wl.

β-1,1-Dioxydinaphthylbutananhydrid, $C_{24}H_{20}O = (CH_3)(C_2H_5)C<(C_{10}H_6)_2>O$, aus 3 g Methyläthylketon und 14,4 g α-Naphthol bei ½-stdg. Erhitzen mit 2 ccm $POCl_3$, rhombische Tafeln aus Eg., F. 154—155°. Pikrat, rote Nadeln, F. 142 bis 143°, sll. in Bzl. — *Dichlorderivat*, $C_{24}H_{18}OCl_2$, durch Chlorieren in Pyridin dargestellt, Nadeln aus Pyridin + wenig W., F. 221°. — *Dibromderivat*, $C_{24}H_{18}OBr_2$, Tafeln aus Pyridin, F. 250°. — *Dinitroderivat*, $C_{24}H_{18}O_5N_2$, goldgelbe Nadeln aus Eg., F. 262 bis 265°. — *γ-1,1-Dioxydinaphthylpentananhydrid*, $C_{25}H_{22}O = (C_2H_5)_2C<(C_{10}H_6)_2>O$, aus 4,3 g Diäthylketon und 14,4 g α-Naphthol bei 1-stdg. Erhitzen mit 2—3 ccm $POCl_3$, Tafeln aus Eg., F. 166—167°. — *Dichlorderivat*, $C_{25}H_{20}OCl_2$, Prismen, F. 238 bis 239°. — *Dibromderivat*, $C_{25}H_{20}OBr_2$, Tafeln, F. 258°. — *Dinitroderivat*, $C_{25}H_{20}O_5N_2$, goldgelbe Nadeln aus Eg., verfärbt sich bei 290°, sintert bei 298° und schm. bei 301—302° (Zers.). — *β-1,1-Dioxydinaphthylpentananhydrid*, $C_{25}H_{22}O = (CH_3)(C_3H_7)C<(C_{10}H_6)_2>O$, Tafeln, F. 162—163°. — *Dichlorderivat*, $C_{25}H_{20}OCl_2$, rhombische Tafeln, F. 178—179°. — *Dibromderivat*, $C_{25}H_{20}OBr_2$, F. 196°. — *Dinitroderivat*, $C_{25}H_{20}O_5N_2$, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 260—263°. — *β-1,1-Dioxydinaphthyloctananhydrid*, $C_{28}H_{28}O = (CH_3)(C_6H_{13})C<(C_{10}H_6)_2>O$, aus 6,4 g Methylhexylketon und 14,4 g α-Naphthol in Ggw. von 2 ccm $POCl_3$ bei 100° in ½—¾ Stdn., Prismen aus A., F. 99°. — *Dichlorderivat*, $C_{28}H_{20}OCl_2$, F. 162°. — *Dibromderivat*, $C_{28}H_{26}OBr_2$, rhombische Tafeln, F. 193°. — *Dinitroderivat*, $C_{28}H_{26}O_5N_2$, goldgelbe Nadeln, F. 228 bis 229°.

α-1,1-Dioxydinaphthyläthylbenzolanhydrid, $C_{28}H_{20}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3)<(C_{10}H_6)_2>O$, aus 4 g Acetophenon und 9 g α-Naphthol beim Erhitzen mit $POCl_3$, rhombische Tafeln aus Eg., F. 167°. — *Dichlorderivat*, $C_{28}H_{18}OCl_2$, Nadeln, F. 242°. — *Dibromderivat*, $C_{28}H_{18}OBr_2$, F. 279—280°. — *Dinitroderivat*, $C_{28}H_{18}O_5N_2$, F. 308—309° nach dem Rotwerden bei ca. 250°. — *Diphenyl-1,1-dioxydinaphthylmethananhydrid*, $(C_6H_5)_2C<(C_{10}H_6)_2>O$, aus 4 g Benzophenon und 6,3 g α-Naphthol bei 2-stdg. Erhitzen mit 1—1,5 ccm $POCl_3$, weiße Nadeln aus Pyridin + wenig W., F. 274 bis 275°, swl. in sd. A., Eg., zl. in Bzl., Chlf., Aceton. — *Dichlorderivat*, $C_{33}H_{20}OCl_2$, Tafeln aus Pyridin, F. 302—303°. — *Dibromderivat*, $C_{33}H_{20}OBr_2$, F. 311—312° nach dem Sintern bei ca. 309°. — *Diphenylen-1,1-dioxydinaphthylmethananhydrid*, $C_{33}H_{20}O$ (III.), aus 2 g Diphenylenketon und 3,2 g α-Naphthol beim Erhitzen mit 1 ccm $POCl_3$ auf 100° in 8 Min., Nadeln aus Pyridin, F. 290°. — *Dinitroderivat*, $C_{33}H_{18}O_5N_2$, goldgelbe Nadeln aus Nitrobenzol, schm. nicht bis 340°. — *Verb.* $C_{32}H_{32}O_2$ (II.), aus 3 g Cyclohexanon u. 9 g α-Naphthol in 25 ccm Eg. bei 1½-stdg. Erhitzen auf 100° mit 15—18 ccm rauchender HCl, rechtwinklige Tafeln aus Eg., F. 236°. — *Mononitroderivat*, $C_{32}H_{31}O_4N$, gelbe Nadeln, F. 266—267°. — Erhitzt man bei der letzten Kondensation 8—10 Stdn. im Rohr auf 100—105°, so erhält man *1,1-Dioxydinaphthylcyclohexananhydrid*, $C_{26}H_{22}O$, Nadeln aus Pyridin + A., F. 146°. — *Verb.* $C_{27}H_{24}O$, aus 2 g 1-Methylcyclohexan-3-on u. 4 g α-Naphthol bei 2-stdg. Erhitzen mit 1 ccm $POCl_3$ auf 100°, Krystalle aus Aceton, F. 164—165°. — *Dinitroderivat*, $C_{27}H_{22}O_5N_2$, F. 282°. — Die Kondensation der Ketone mit α-Naphthol durch HCl gibt schlechtere Ausbeuten. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 399 bis 409. Februar. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

M. Tswett, *Über ein künstliches Anthocyan.* (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1914**. 115—24. — C. **1914**. I. 888.) FRÖHLICH.

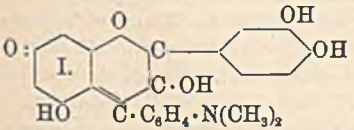
Edwin Roy Watson, *6'-Aminoquercetin.* Um tiefer gefärbte Derivate des Quercetins zu erhalten, wurde zunächst (vgl. auch das folgende Ref.) Quercetin-

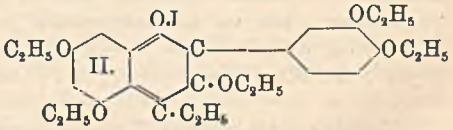
pentamethyläther nitriert, wobei die Nitrogruppe in 6′ eintritt, da der Nitroquercetinpentamethyläther bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 6-Nitroveratrumsäure liefert. Durch Reduktion u. Entmethylierung wurde aus dem Nitroderivat 6′-Aminoquercetin erhalten, das jedoch fast dieselben Färbungen wie Quercetin liefert, so daß die Vermehrung der auxochromen Gruppen die Farbe nicht merklich zu vertiefen (vgl. auch PERKIN, Journ. Chem. Soc. London **103**. 650; C. **1913**. II. 278) scheint. — *Quercetinpentamethyläther*, nach dem modifizierten Verf. von WALIASCHKO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 727; C. **1909**. I. 1099) dargestellt, bildet Oxoniumsalze: $C_{20}H_{20}O_7 \cdot HCl$, gelbe Nadeln aus Eg. $C_{20}H_{20}O_7 \cdot HBr$. $C_{20}H_{20}O_7 \cdot H_2SO_4$. $C_{20}H_{20}O_7 \cdot HNO_3$, gelbe Nadeln aus A. — *6′-Nitroquercetinpentamethyläther*, $C_{20}H_{19}O_9N$, aus 5 g Quercetinpentamethyläther beim Eintragen in 50 ccm k. HNO_3 (D. 1,4), goldgelbe Nadeln aus Aceton, F. 202—204°, sll. in Chlf., Essigester, l. in A., Bzl., unl. in Ä., CS_2, PAe. — *6′-Aminoquercetinpentamethyläther*, $C_{20}H_{21}O_7N = C_{15}H_4O_2(OCH_3)_5 \cdot NH_2$, aus 5 g 6′-Nitroquercetinpentamethyläther in 150 ccm A. bei zweimaliger Behandlung mit je 15 ccm konz. HCl und 5 g Zinn, weiße Prismen aus Bzl., F. 200—202°, sll. in Chlf., l. in A., Essigester, unl. in Ä., CS_2, PAe. $C_{20}H_{21}O_7N \cdot HCl$, Nadeln aus verd. HCl, F. 245—247° (Zers.), wird durch W. zers. $C_{20}H_{21}O_7N \cdot H_2SO_4$, Nadeln aus verd. H_2SO_4, F. 245—247° (Zers.). — *6′-Diacetylaminoquercetinpentamethyläther*, $C_{24}H_{25}O_9N = C_{15}H_4O_2(OCH_3)_5 \cdot N(C_2H_3O)_2$, aus Aminoquercetinpentamethyläther bei mehrstündigem Kochen mit Acetanhydrid, weiße Prismen aus A., F. 185°, ll. in Eg., wl. in A., schmeckt sehr bitter; bei unvollständiger Acetylierung entsteht *6′-Monoacetylaminoquercetinpentamethyläther*, F. 223 bis 326°, swl. in A. — *6′-Aminoquercetin*, $C_{15}H_{11}O_7N = C_{15}H_4O_2(OH)_5 \cdot NH_2$, aus 5 g 6′-Nitroquercetinpentamethyläther (oder 6′-Aminoquercetinpentamethyläther) bei 1-stdg. Kochen mit 150 ccm HJ (D. 1,7); das entstehende Salz wird mit verd. Pyridin zers.; braungelbe Nadeln, zers. sich bei ca. 320°, fast unl. in A., Chlf., Essigester, Phenol, Nitrobenzol. $C_{15}H_{11}O_7N \cdot HCl$, braungelbe Nadeln aus verd. HCl, schm. nicht bis 330°, wird durch W. teilweise zers. $C_{15}H_{11}O_7N \cdot HJ$, orange Warzen, zl. in h. verd. HCl. $C_{15}H_{11}O_7N \cdot H_2SO_4$, braungelbe Nadeln aus verd. H_2SO_4, F. 222 bis 227° (Zers.). — *Heptaacetyl-6′-aminoquercetin*, $C_{29}H_{25}O_{14}N = C_{15}H_4O_2(O_2C \cdot CH_3)_5 \cdot N(OC \cdot CH_3)_2$, aus 6′-Aminoquercetin bei 1-stdg. Kochen mit Acetanhydrid, weiße Krystalle aus Acetanhydrid + A., F. 151—153°, wl. in A., ll. in Eg. — *Quercetinpentamethyläther-6′-diazoniumchlorid*, $C_{20}H_{19}O_7N_2Cl = C_{15}H_4O_2(OCH_3)_5 \cdot N_2Cl$, aus 1 g 6′-Aminoquercetinpentamethyläther in 10 ccm W. und 2,8 ccm konz. HCl und 9 ccm 2%ig. $NaNO_2$, gelbe Nadeln, ll. in W., verd. HCl, A., ziemlich beständig. Sulfat, $C_{20}H_{19}O_7N_2 \cdot HSO_4$, Nadeln aus verd. H_2SO_4. — *6′-β-Naphtholazoquercetinpentamethyläther*, $C_{30}H_{26}O_8N_2 = C_{15}H_4O_2(OCH_3)_5 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, aus 1 g diazotiertem 6′-Aminoquercetinpentamethyläther in ca. 100 ccm W. und 0,4 g β-Naphthol in einer Lsg. von 1,9 g KOH in 50 ccm W., rote Nadeln aus Eg., F. 222—225° (Zers.), zl. in A., unl. in wss. NaOH.

Trinitroquercetinpentamethyläther (?), $C_{20}H_{17}O_{13}N_3 = C_{15}H_2O_2(OCH_3)_5(NO_2)_3$, aus Quercetinpentamethyläther und k. rauchender HNO_3, gelbe Körner, F. 190—205°, ll. in Nitrobenzol, fast unl. in A., Aceton, Bzl., Eg., unl. in verd. wss. NH_3. — *Dibromquercetinpentamethylätherhydrobromid*, $C_{15}H_3O_2(OCH_3)_5Br_2 \cdot HBr$, aus 2,5 g Quercetinpentamethyläther in 20 ccm Eg. und 2,2 g Br in 20 ccm Eg., hellgelbe Nadeln, wird durch 50 ccm A. in *Dibromquercetinpentamethyläther*, $C_{22}H_{24}O_8Br_2 = C_{15}H_3O_2(OCH_3)_5Br_2 \cdot C_2H_5(OH)$, Prismen aus Bzl., F. 173—175°, ll. in h. A., verwandelt. — *Monobromquercetinpentamethyläther*, $C_{20}H_{19}O_7Br = C_{15}H_4O_2(OCH_3)_5Br$, aus Dibromquercetinpentamethylätherhydrobromid beim Kochen mit W. oder aus Quercetinpentamethyläther in Eg. und Brom in Ggw. von Natriumacetat, cremefarbige Nadeln aus A., F. 215°, wl. in Bzl. — *Dibromnitroquercetinpentamethyläther* (?), $C_{20}H_{17}O_9NBr_2 = C_{15}H_2O_2(OCH_3)_5Br_2 \cdot NO_2$, aus Dibromquercetinpentamethyläther in k. HNO_3 (D. 1,4),

gelbliche, rhombische Krystalle aus Aceton, F. 173—175°. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 338—49. Februar. Leeds. Univ. Clothworkers' Research Lab.) FRANZ.

Edwin Roy Watson und **Kumud Behari Sen**, *Vom Quercetin abgeleitete Farbstoffe.* Die Entmethylierung des 6'-Nitroquercetinpentamethyläthers (vgl. vorst. Ref.) gelingt nur teilweise; der entstehende 6'-Nitroquercetindimethyläther hat als Farbstoff kein Interesse. Die Einführung weiterer auxochromer Gruppen durch Umwandlung von Quercetinsulfosäure in das Thiol oder durch Ersatz von Br in Mono- u. Dibromquercetinpentamethyläther gelang nicht. Andererseits brachte die Darst. des Triacetylquercetins keine Farbvertiefung. Endlich glückte die Gewinnung tiefer gefärbter Farbstoffe durch Umwandlung der Pyronketogruppe in C(R)·OH, woraus dann unter Abspaltung von W. beständig chinoide Systeme hervorgehen. — *6'-Nitroquercetindimethyläther*, $C_{17}H_{13}O_9N = C_{15}H_4O_2(OH)_3(OCH_3)_2 \cdot NO_2$, aus 6'-Nitroquercetinpentamethyläther und $AlCl_3$ bei 160° in 1 Stde., gelbe Nadeln aus Eg., F. 240°, ll. in Aceton, wl. in A., Bzl., l. in wss. KOH mit rotbrauner Farbe. — *Triacetylderivat*, $C_{23}H_{19}O_{12}N = C_{15}H_4O_2(O_2C \cdot CH_3)_3(OCH_3)_2 \cdot NO_2$, aus 6'-Nitroquercetindimethyläther bei ½-stdg. Kochen mit Acetanhydrid und etwas Pyridin, fast weiße Krystalle, F. 206°. — *Quercetinsulfosäure*, $C_{15}H_{10}O_{10}S = C_{15}H_9O_7 \cdot SO_3H$, aus 1 g Quercetin und 4 ccm H_2SO_4 bei 100° in 1—2 Stdn., gelbe Nadeln mit 4 H_2O aus W., ll. in W. $Na_2 \cdot C_{15}H_8O_{10}S$, gelber, amorpher Nd., wird beim Trocknen grün. — *Naphtholazoquercetindimethyläther*, $C_{27}H_{20}O_8N_2 = C_{15}H_4O_2(OH)_3(OCH_3)_2 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, aus dem Pentamethyläther (vorst. Ref.) und $AlCl_3$ bei 200° in 1 Stde., amorpher Nd., aus H_2SO_4 durch W. gefällt, F. 242°; die Lsg. in Alkali ist rot, in H_2SO_4 indigblau. — *Triacetylquercetin*, $C_{21}H_{16}O_{10} = C_{15}H_2O_2(OH)_5(CO \cdot CH_3)_3$, aus Pentaacetylquercetin und $AlCl_3$ bei 160° in 1 Stde., gelbe Nadeln, F. ca. 300°, wl. in A.; die alkal. Lsg. ist gelb; $Na \cdot C_{21}H_{15}O_{10}$, gelbe Nadeln. — *Pentaacetyltriacetylquercetin*, $C_{31}H_{26}O_{15} = C_{15}H_2O_2(O_2C \cdot CH_3)_5(CO \cdot CH_3)_3$, aus Triacetylquercetin beim Kochen mit Acetanhydrid und etwas Pyridin, gelbliche Nadeln aus Eg., F. 208—211°. — *Pentachloracetylquercetin*, $C_{25}H_{16}O_{12}Cl_5 = C_{15}H_5O_2(O_2C \cdot CH_2Cl)_5$, aus Quercetin und Chloracetanhydrid bei 135—140° in 15 Min. in Ggw. von etwas Pyridin, weiße Nadeln, F. 180°; wird beim Erhitzen mit $AlCl_3$ in ein gelbes Oxyfuranderivat des Quercetins verwandelt. — *Tribenzoylquercetin*, $C_{36}H_{22}O_{10} = C_{15}H_5O_2(OH)_2(O_2C \cdot C_6H_5)_3$, aus Quercetin und Benzoesäureanhydrid bei 190—200° in 2 Stdn. oder nach SCHOTTEN-BAUMANN, fast weiße Nadeln aus Aceton, F. 173°; beim Erhitzen mit $AlCl_3$ wurde kein krystallisiertes Prod. erhalten. — *3,4,5,7-Tetraoxy-2-m,p-dioxyphenyl-1,4-benzopyran*, $C_{15}H_{12}O_7$, aus 1 g Quercetin in 40 ccm A., 2 ccm konz. HCl u. Na-Amalgam, Nadeln aus A.; die alkal. Lsg. ist tiefgrün, die alkoh. fuchsinrot; oxydiert sich an der Luft schnell zu Quercetin. — *3,5-Dioxy-7-keto-4-p-dimethylaminophenyl-2-m,p-dioxyphenyl-1,4-benzopyran*, $C_{23}H_{19}O_6N$ (I.), aus 1 g Quercetin, 12 ccm Dimethyl-





anilin und 3 ccm $POCl_3$ bei 1-stdg. Erhitzen auf 120°, blauer Nd., schm. nicht bis 300°, wl. in A. mit violetter, zl. in Eg. mit blauer, in HCl mit brauner Farbe. — *4-Chlor-4-oxy-3,5,7-trimethoxy-2-m,p-dimethoxyphenyl-1,4-benzopyran*, $C_{20}H_{21}O_7Cl$, aus Quercetinpentamethyläther und PCl_5 bei 145° in 3 Stdn., weiße Nadeln aus A., F. 220—222°; das Cl konnte nicht ersetzt werden. — *3,5,7-Triäthoxy-2-m,p-diäthoxyphenyl-4-äthyl-1,4-benzopyrananhydrojodid*, $C_{27}H_{35}O_6J$ (II.), aus Quercetinpentaäthyläther und C_2H_5MgJ in Ä., rote Nadeln aus A., F. 169°, liefert bei 2-stdg. Kochen

mit HJ (D. 1,7) und Acetanhydrid *3,5,7-Trioxy-2-m,p-dioxyphenyl-4-äthyl-1,4-benzopyrananhydrojodid*, $C_{17}H_{15}O_6J \cdot H_2O$, rote Nadeln, wl. in W.; die Farbbase ist dunkelviolett mit grünem Metallglanz, die Lsg. in A. ist fuchsinrot.

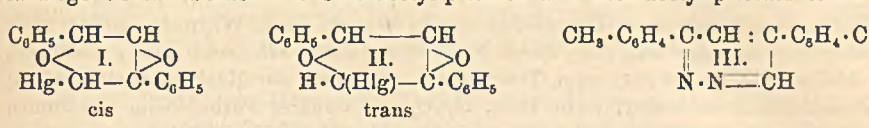
2-Oxy-3,5,7-trimethoxy-1,4-benzopyron, $C_{12}H_{12}O_6 = C_9H_3O_2(OCH_3)_3 \cdot OH$, aus 1 g 6'-Nitroquercetinpentamethyläther in 5 ccm Eg. und 2 g CrO_3 in 10 ccm Eg. bei längerem Stehen, Nadeln aus A., F. 155—156°. — *Monobromquercetinpentamethyläthersulfat*, $C_{20}H_{19}O_7Br \cdot H_2SO_4$, hellgelbe Nadeln. Hydrochlorid, $C_{20}H_{19}O_7Br \cdot HCl$, hellgelbe Nadeln. — *Quercetinpentamethyläthердimethylsulfat*, $C_{20}H_{20}O_7 \cdot (CH_3)_2SO_4$, hellgelbe Nadeln. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 389—99. Februar. Dacca, India. Dacca College. Chem. Lab.) FRANZ.

Gustav Heller, *Synthese eines Isocurcumins.* Die Einw. von *Acetylaceton* auf *Vanillin*, die bei Ggw. von Diäthylamin u. erhöhter Temp. Vanillylidenacetylaceton (KNOEVENAGEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4480; C. **1905**. I. 246) gibt, läßt sich durch alkoh. Salzsäure weiterführen. Aus 2 Mol. Vanillin u. 1 Mol. Acetylaceton in absol.-alkoh. Lsg. wurde nach 175-stdg. Stehen im Eisschrank bei Ggw. von alkoh. HCl ein Gemisch isoliert, das neben Vanillylidenacetylaceton ein Gemenge von stereoisomeren Curcuminen u. polymeren Substanzen enthält. Aus ihm wurde ein nahezu reines Prod. von der Formel des Curcumins, $C_{21}H_{20}O_6$, isoliert. Dieses Prod., das wahrscheinlich ein Gemisch von stereoisomeren Formen ist, wird vorläufig als *Isocurcumin* bezeichnet. Es beginnt gegen 140° zu sintern und ist gegen 180° zähfl. geschmolzen; ll. in k. A., Aceton, Essigester, Chlf., swl. in k. Lg.; löst sich in konz. H_2SO_4 rötlich ohne wesentliche Änderung der Farbe beim Stehen der Lsg.; die Lsgg. in Natronlauge, Soda und Ammoniak sind sehr ähnlich den entsprechenden Lsgg. des Curcumins, auch wird der alkal., braune Fleck auf Isocurcuminpapier beim Trocknen violett, beim Ansäuern wieder gelb; Betupfen mit Borsäure zeigt keine Veränderung, aber dann mit Alkali Blaufärbung. Basisches Bleiacetat fällt die alkoh. Lsg. des Körpers nicht mehr rot wie anfangs, sondern gelb. Diese Farbänderung deutet auf stereochemische Veränderungen und somit auf Vorliegen eines Gemenges von Stereoisomeren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 887—90. 28/3. [7/3.] Leipzig. Lab. f. angew. Ch. d. Univ.) FÖRSTER.

Yashirō Kotake und **Zenji Matsuoka**, *Über die Bildung von l-p-Oxyphenylmilchsäure aus p-Oxyphenylbrenztraubensäure im tierischen Organismus.* Die von SCHULTZEN und RIESS aus Harn bei akuter gelber Leberatrophie isolierte S. ist aller Wahrscheinlichkeit nicht, wie von ihnen bezeichnet, Oxymandelsäure, sondern l-p-Oxyphenylmilchsäure, die vermutlich im Tierkörper unter pathologischen Verhältnissen aus *Tyrosin* über die p-Oxyphenylbrenztraubensäure gebildet wird. Aus den Verss., welche die letzte Phase des Entstehungsprozesses der l-p-Oxyphenylmilchsäure im Harn aufhellen sollten, geht hervor, daß die *p-Oxyphenylbrenztraubensäure*, per os als Natriumsalz gegeben, wenigstens im Hundeorganismus zum geringen Teil in die l-p-Oxyphenylmilchsäure übergeführt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 475—81. 17/3. [16/2.] Osaka. Med.-chem. Abt. d. med. Akademie.) FÖRSTER.

Yashirō Kotake und **Yoshita Sera**, *Über eine neue Glucosaminverbindung, zugleich ein Beitrag zur Konstitutionsfrage des Chitins.* II. Mitteilung. *Entstehung des Lykoperdins aus Riesenbovisten und Erdstern bei der Hydrolyse.* (Vgl. S. 260.) Aus dem Pilzpulver des Riesenbovists wurde bei der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 *α-Lykoperdinsulfat* u. eine dem *β*-Lykoperdin entsprechende Substanz isoliert; die Hydrolyse vom Erdstern ergab ein Gemenge von *α*- u. *β-Lykoperdin.* (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 482—84. 17/3. [16/2.] Osaka. Med.-chem. Abt. d. med. Akademie.) FÖRSTER.

G. Karl Almström, *Einige neue Oxidohydrofuranderivate.* Die ω-Halogenacetophenone geben mit Na-Alkoholat die sog. α- und β-Halogendiphenacyle, die, wie WIDMAN (LIEBIGS Ann. **400.** 86; C. **1913.** II. 1393) gezeigt hat, als cis- und trans-2-Halogen-3,4-oxido-3,5-diphenyltetrahydrofurane (I. und II.) aufzufassen sind. Analoge Verbb. werden aus Chloracetyl-p-toluol und Bromacetyl-p-toluol erhalten.



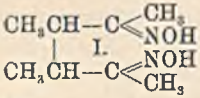
trans-2-Chlor-3,4-oxido-3,5-di-p-tolyltetrahydrofuran, $C_{18}H_{17}O_2Cl$. Aus dem Chloracetyl-p-toluol in A. mittels Na-Äthylat bei —10° neben der cis-Verb. Nadeln aus A., F. 127—129°; ll. in w. A., Ä., sll. in Bzl., zwl. in Lg. — *cis-2-Chlor-3,4-oxido-3,5-di-p-tolyltetrahydrofuran*, $C_{18}H_{17}O_2Cl$. Rechtwinklige Tafeln aus A., F. 100 bis 104°, sll. in w. A., Ä., Bzl., zwl. in Lg. — *3,5-Di-p-tolylpyridazin* (III.). Aus der cis-Verb. mittels 99%ig. Hydrazinhydrat. Blätter aus A., F. 199—200°, ll. in w. A., sll. in Bzl., Eg., wl. in Lg.; verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne Zers. — *trans-2-Brom-3,4-oxido-3,5-di-p-tolyltetrahydrofuran*, $C_{18}H_{17}O_2Br$. Aus Bromacetyl-p-toluol in A. mittels Na-Alkoholat bei —10° neben der cis-Verb. Nadeln aus A., F. 142°; ll. in A., Ä., Bzl., Eg., wl. in Lg. — *cis-2-Brom-3,4-oxido-3,5-di-p-tolyltetrahydrofuran*, $C_{18}H_{17}O_2Br$. Blättchen aus A., F. 93°, ll. in A., Ä., Eg., sll. in Bzl., wl. in Lg.; gibt mit Hydrazinhydrat das 2,5-Diphenyl-p-tolylpyridazin. — *1-Bromacetyl-2,4-xylol*, $C_{10}H_{11}OBr$. Aus 1-Acetyl-2,4-xylol und Br in Chlf. in Ggw. von etwas $ZnCl_2$. Tafeln aus A., F. 42—43,5°; ll. in A., Ä., Eg., sll. in Bzl., zl. in Lg.; gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ die bei 280—282° schm. α-Xylidinsäure; liefert mit Na-Alkoholat ein bromhaltiges Öl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47.** 848—51. 28/3. [2/3.] Upsala. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

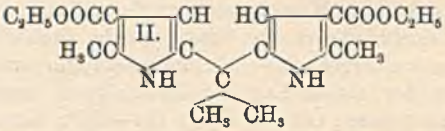
Emil Fischer und **Hans v. Neyman**, *Notiz über ω-Chlormethyl- und Äthoxymethylfurfurol.* Das von FENTON und GOSTLING (Journ. Chem. Soc. London **75.** 423; **79.** 361. 807; C. **99.** I. 877; **1901.** II. 123. 426) dargestellte *ω-Chlormethylfurfurol* läßt sich bequemer erhalten durch möglichst rasches Erhitzen von *Rohrzucker* mit konz. wss. Salzsäure (D. 1,19) auf etwa 70°, darauf Abkühlen, Neutralisieren und Ausäthern. ω-Chlor- und ω-Brommethylfurfurol setzen sich mit *Alkohol* allein in *Äthoxymethylfurfurol* um; die Rk. wird durch gleichzeitige Neutralisation des entstehenden Halogenwasserstoffs mit milden Basen, wie $BaCO_3$, beschleunigt. Neben verschiedenen Derivaten wurde auch die zugehörige Äthoxymethylbrenzschleimsäure dargestellt. — *ω-Äthoxymethylfurfurol*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_4H_2O \cdot CHO$, durch Erhitzen der alkoh. Lsg. des Chlorkörpers unter Zusatz von Bariumcarbonat bis nahe zum Sieden; Öl vom $Kp._{8,5}$ 114—115°; hat einen schwachen, aber sehr feinen, fruchtätherartigen u. etwas an Kamillen erinnernden Geruch; ist zll. in k. W. und wird durch NaCl daraus abgeschieden; etwas flüchtig mit Wasserdämpfen; ll. in k. rauchender HCl; die HCl-Lsg. färbt sich allmählich schon bei Zimmertemp., rascher beim Erwärmen blau bis grünblau; l. in konz. H_2SO_4 unter Erwärmung; die H_2SO_4-Lsg., die bald schmutzig dunkle Färbung annimmt, gibt nach längerem Aufbewahren beim Verdünnen mit W. einen fast schwarzen, amorphen Nd.; fast farblos l. in k. HNO_3 (1,4), beim Erwärmen tritt starke Oxydation ein; färbt fuchsinschweflige S. stark rotviolett; reduziert FEHLINGsche Lsg. beim Kochen ziemlich stark. — Semicarbazon, $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_4H_2O \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Prismen vom F. 169° (korr.) aus h. W.; swl. in k. W., ll. in h. W.; mäßig l. in k. A., Ä. und Chlf., ll. in h. A. — *Äthylacetal des Äthoxymethylfurfurols*, erhalten nach dem Verf. von CLAISEN durch 10 Minuten langes Erhitzen des Gemisches von frisch

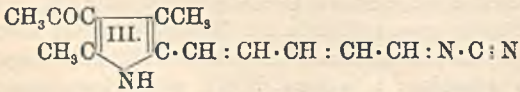
destilliertem Aldehyd, absol. A., frisch destilliertem Orthoameisensäureester und trockenem Salmiak am Rückflußkühler; farbloses, in W. wl. Öl von sehr schwachem Geruch; Kp.$_{8-9}$ 126°. — *ω-Äthoxymethylbrenzschleimsäure*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_4H_2O \cdot COOH$, durch 2-stdg. Erhitzen der wss. Suspension von *Äthoxymethylfurfurol* mit überschüssigem Silberoxyd auf dem Wasserbad; farblose Nadeln vom F. 62° aus h. Lg.; schm. auch beim Übergießen mit k. W.; zll. in k. W., noch leichter l. in h. W.; wird aus der wss. Lsg. durch NaCl ölig gefällt; schmeckt sauer; destilliert, in kleiner Menge erhitzt, zum Teil unzers., während der Rückstand sich bräunt und schließlich schwärzt; l. in konz. H_2SO_4 mit dunkler Farbe, beim Verdünnen der Lsg. mit W. fällt eine dunkle, humusartige M. Die mit NH_3 neutralisierte Lsg. der S. gibt mit $AgNO_3$ krystallinisches Silbersalz; die wss. Lsg. der S. gibt beim Kochen mit überschüssigem CuO blaues Kupfersalz von mkr. ziemlich flächenreichen Formen, beim Kochen mit $CaCO_3$ das in W. sll. Calciumsalz, mkr. feine, vielfach rautenartig verwachsene Nädelchen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 973—77. 28/3. [9/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Hans Fischer und W. Zimmermann, *Einige Beobachtungen über Pyrrole.* Es wurden Verss. über die Einw. von *Hydroxylamin* auf *tetraalkylierte Pyrrole* gemacht. Bei der Aufspaltung von *Tetramethylpyrrol* entstand dabei das *Dioxim des Ketons* $C_8H_{14}O_2$, das sich als identisch erwies mit dem von CIAMICIAN u. SILBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 38; C. **1912**. I. 718) erhaltenen Körper. Das Oxim $C_8H_{16}O_2N_2$ (I.) bildet derbe Prismen aus verd. A., F. 195°. — Verss., *Bilirubin*, bezw. *Hämin* mit Hydroxylamin aufzuspalten, haben bis jetzt zu keinem Ergebnis geführt. — Bei *Porphyrinogen* fand eine Einw. anderer Art statt. Es entstand durch Oxydation *Mesoporphyrin*, wobei das Hydroxylamin zu Ammoniak reduziert wurde. — Bei der Rk. wurde zunächst das leuchtend rote Na-Salz abgeschieden, aus diesem das salzsaure Mesoporphyrin dargestellt und dieses durch Überführung in den bei 204° schmelzenden Diäthylester identifiziert.

Weitere Verss. über die Einw. von *Aceton* auf *α-Methylpyrrol-β-carbonsäureäthylester* ergaben, daß Aceton auf dieses Pyrrolderivat leicht reagiert, jedoch nur mit einem Mol. unter B. von *Dimethyl-d-(α-methylpyrrol-β-carbonsäureäthylester)-methan*, $C_{19}H_{26}N_2O_4$ (II.). Die EHRLICHsche Aldehydreaktion war in der Kälte negativ, in der Hitze positiv mit tiefblauer Farbe, im Spektroskop war ein breiter Streifen im Rot, ein schwacher im Gelb und zwei intensiver ausgebildete im Grün zu beobachten.



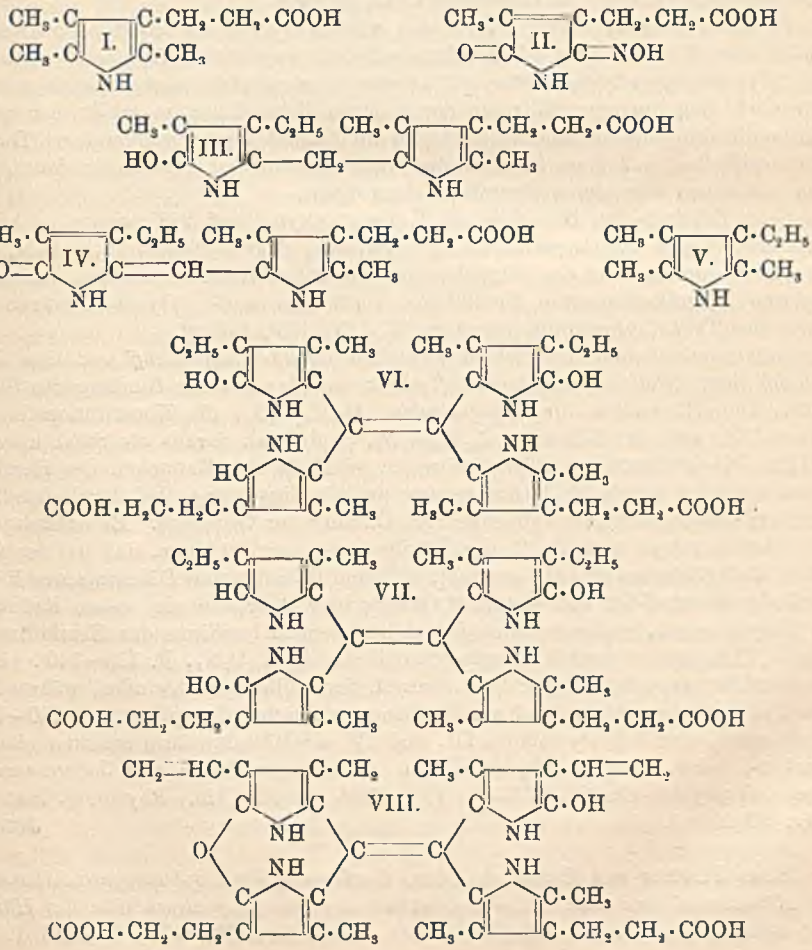




Verss. über die Einw. von Aldehyden auf substituierte Pyrrole in neutraler Lsg. bei höherer Temp. haben bis jetzt noch nicht zu den erwarteten Pyrrolalkoholen geführt. Aus *2,4-Dimethyl-5-acetylpyrrol* wurde mit *Formaldehyd* beim Erhitzen auf 130° eine Verb. $C_{10}H_{15}NO_3$ erhalten; derbe Prismen aus A. und W., F. 136—138°; es sind 2 Mol. Aldehyd auf 1 Mol. Pyrrol eingetreten; aus dem Prod. wurde durch Erhitzen mit H_2SO_4 und darauffolgender Dampfdest. aus alkal. Lsg. ein Öl abgetrieben, das durch sein bei 94° schmelzendes Pikrat, sowie seinen α-Azofarbstoff als *2,4-Dimethylpyrrol* identifiziert wurde. Danach ist es sehr unwahrscheinlich, daß der Formaldehyd am Pyrrolring eingetreten ist, vielmehr dürfte die Kondensation an der α-Acetylgruppe

erfolgt sein. — *2,4-Dimethyl-5-acetylpyrrol* reagiert mit *Acetaldehyd* in ganz analoger Weise unter B. des Kondensationsprod. ($C_8H_{11}NO + 2CH_3CHO$), F. 142° (aus A.). Bei Einw. von Bromcyan und Pyridin auf *2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol* entstand ein Cyanamidderivat, $C_{14}H_{15}N_3O$, von vermutlich der Konstitution III.; derbe, gelbe Prismen aus Chlf. und PAe.; F. 208°; l. in Aceton. Daneben wurde ein grün schillernder, in Aceton fast unl. Körper erhalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 163 bis 169. 26/1. 1914. [7/12. 1913.] II. Medizin. Klinik. München.) JUNG.

Hans Fischer und **Heinrich Röse**, *Zur Kenntnis der Gallenfarbstoffe.* V. Mitteilung. *Über die Konstitution der Bilirubinsäure und des Bilirubins. Trimethylpyrrolpropionsäure* (I.) gibt bei der Oxydation mit salpetriger S. das Oxim der Phenopyrrolcarbonsäure (II.), F. 243°, aus W. umkrystallisiert. Wenn nun die Bilirubinsäure nicht das ihrer Struktur (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3274; C. **1913**. I. 169) entsprechende Oxim, sondern das der Phenopyrrolcarbonsäure gibt, so ist hieraus zu schließen, daß die Pyrrolsäure in der Bilirubinsäure in tetrasubstituierter Form, also in Form von Trimethylpropionsäure (I.) vorhanden ist und mit der Base durch eine CH_2-Gruppe verbunden ist. Demnach kommt der Bilirubinsäure



die Formel III. zu, die früher als wenig wahrscheinlich bezeichnet worden ist (Ztschr. f. physiol. Ch. **84**. 267; C. **1913**. II. 157). Es ist gelungen, Bilirubinsäure mittels Kaliummethylat durch Erhitzen auf 220° aufzuspalten. Es wurde *Trimethylpyrrolpropionsäure*, deren Pikrat, $C_{16}H_{18}O_9N_4$, aus A. umkrystallisiert bei 126—127° schmilzt, neben wenig *Tetramethylpyrrol* erhalten, das als Pikrat, F. 118—120° isoliert wurde. Die aus *Bilirubin* und *Hemibilirubin* gewonnene *Xanthobilirubinsäure* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 439; C. **1913**. I. 1199) wurde auch direkt aus *Bilirubinsäure* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2308; C. **1913**. II. 1226) dargestellt, so daß die Bilirubinsäure zweifellos ein primäres Spaltungsprod. des Bilirubins ist, und ihre Konstruktion eine Grundlage für die Aufstellung einer Bilirubinformel bilden muß. Die Molekulargröße des Bilirubins ist sehr wahrscheinlich die gleiche wie die des Hemibilirubins, u. letzterem kommt die doppelte Molekulargröße wie der Bilirubinsäure zu. Aus der Molekulargröße und nach Analogie mit dem Blutfarbstoff ist es die wahrscheinlichste Annahme, daß auch Hemibilirubin vier Pyrrolkerne besitzt. Da Hemibilirubin eine freie CH-Gruppe besitzt, so kann der Pyrrolkern mit der Methingruppe für Bilirubinsäure nicht in Betracht kommen, da ferner Hemibilirubin eine zweibasische S. ist, muß eine Carboxylgruppe zu einer Atomgruppierung, die nicht zur Bilirubinsäure in Beziehung steht, gehören.

Es ist gelungen, einen dritten und vierten Pyrrolkern direkt nachzuweisen. Erhitzt man Bilirubinsäure mit Natriummethylat, so entsteht *Xanthobilirubinsäure* (IV.); *Trimethylpyrrolpropionsäure* (I.) konnte daneben nicht nachgewiesen werden. Unterwirft man hingegen Bilirubin der gleichen Behandlung, so erhält man neben Xanthobilirubinsäure in reichlicher Menge die *Trimethylpyrrolpropionsäure*. Daraus ist zu schließen, daß diese S. nicht dem Bilirubinsäurerest entstammen kann, sondern aus einem besonderen Pyrrolkern hervorgeht.

Beim Erhitzen von Bilirubin mit Kaliummethylat auf 218° wurde in relativ reichlicher Menge *Phyllopyrrol* (V.) nachgewiesen, dessen Pikrat, $C_{15}H_{18}O_7N_4$, bei 104—105° schmolz, und das folglich nicht der Bilirubinsäure, sondern einem besonderen Pyrrolkerne seine Entstehung verdanken muß. Daneben wurde das Pikrat der Trimethylpyrrolpropionsäure, F. 125—126°, isoliert.

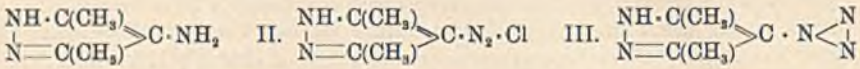
Der entscheidende Unterschied zwischen dem *Gallenfarbstoff* und dem *Blutfarbstoff* liegt zweifellos im Sauerstoffgehalt und der Art der Bindung des Sauerstoffs. Die Vff. stellen für *Hemibilirubin*, $C_{33}H_{42}N_4O_6$, die Konstitutionsformeln (VI. u. VII.) auf, für Bilirubin, $C_{33}H_{36}N_4O_3$, ergibt sich daraus die Strukturformel (VIII.). Die aufgestellten Bilirubinformeln erklären das Entstehen des Hemibilirubins zunächst durch die H-Anlagerung an die Vinylgruppe bei der Behandlung mit Natriumamalgam unter gleichzeitiger Öffnung der O-Brücke. Es entsteht eine freie Methingruppe, und die B. der Äthylgruppen bewirkt dann, daß bei der Oxydation Methyläthylmaleinimid entsteht, während Bilirubin nur Hämatinsäure liefert. Mit Jodwasserstoff-Eg. tritt ebenfalls Öffnung der O-Brücke ein, neben Reduktion der Vinylgruppen, wahrscheinlich jedoch vorwiegend im Sinne der Hemibilirubinformel (VI.); isoliert wurde Kryptopyrrolpikrat, $C_{14}H_{16}O_7N_4$, F. 138—140°. Hierdurch erklärt es sich, daß der Pyrrolkern I. fast völlig verschwindet, während II. zum Teil bestehen bleibt und als Isophenopyrrolcarbonsäurepikrat, F. 150—152°, gefaßt wird, und daß Pyrrolkern III. und IV. als Bilirubinsäure erhalten bleiben. Natrium-, bezw. Kaliummethylat wirken in analoger Weise wie Jodwasserstoff. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 255—71. 13/2. 1914. [31/12. 1913.] Physiolog. Inst. der Univ. München.) JUNG.

Hans Fischer und **Heinrich Röse**, *Gewinnung der Isophonopyrrolcarbonsäure aus Hämin und eine neue Isolierungsmethode der sauren Spaltprodukte des Hämins und Bilirubins.* Wie die Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3276; C. **1913**. I. 169)

gezeigt haben, lassen sich die Pyrrolcarbonsäuren des Blut-, bezw. Gallenfarbstoffes leicht mittels Alkohol u. HCl in ihre Ester überführen. In der gleichen Weise läßt sich die aus Phonopyrrolcarbonsäure gewonnene Trimethylpyrrolcarbonsäure, sowie die Bilirubinsäure verestern. Die Reinigung der Ester gelingt durch Dest. im Vakuum. Man kann beim Gallenfarbstoff die Trennung der monomolekularen Pyrrolcarbonsäure von der Bilirubinsäure durch fraktionierte Dest. erreichen. Auch für Isolierung der Trimethylpyrrolpropionsäure ist das Verf. gut anwendbar. Die Ester der Phono- u. Isophonopyrrolcarbonsäure lassen sich mit Hilfe ihrer Pikrate trennen, indem man das Gemisch der Ester fraktioniert mit Pikrinsäure fällt oder besser das Gemisch der Pikrate fraktioniert aus Essigester krystallisiert. Aus den Pikraten gewinnt man die freien Ester durch Zerlegung mit NaOH. Die Ester liefern mit HJ oder K-Methylat die SS. — Hämin wird in der bekannten Weise mittels Eg. + HJ gespalten. Die sauren Spaltungsprodd. werden mit Methylalkohol und HCl verestert. Das erhaltene Estergemisch wird im Vakuum destilliert. Aus dem Destillat scheidet sich beim Stehen im Vakuum reiner *Phonopyrrolcarbonsäuremethylester* ab, der durch Absaugen von dem öligen Estergemisch getrennt wird. Letzteres wird mit 10%ig. feucht-äth. Pikrinsäurelsg. versetzt. Die sich ausscheidenden Pikrate werden in Essigester gel. Aus der Lsg. scheidet sich beim Stehen in der Kälte fast alles Phonoesterpikrat ab. Durch Eindampfen des Filtrats und Umkrystallisieren des Rückstandes aus A. gewinnt man das *Pikrat des Isophonopyrrolcarbonsäuremethylesters*, $C_{16}H_{18}O_9N_4$, F. 112—113°. Aus der äth. Mutterlauge des Pikratgemisches läßt sich ein bei 95° schm. Pikrat isolieren, in welchem vielleicht das Pikrat des Trimethylpyrrolpropionsäureesters vorliegt. — *Isophonopyrrolcarbonsäure*, $C_9H_{13}O_2N$. Aus dem Ester, den man aus dem Pikrat mittels NaOH erhält, mittels HJ. Krystalle aus W., F. 140°. Die von PILOTY u. DORMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1002; C. **1913**. I. 1691) aus Hämin gewonnene Isophonopyrrolcarbonsäure ist ein Gemisch gewesen. — *Pikrat*, $C_{15}H_{16}O_9N_4$. Krystalle aus A., F. 155—156°. — *Oxim*, $C_8H_{10}O_4N_2$. Krystalle aus W., F. 219°. — Bilirubin liefert bei der Spaltung mit Eg. + HJ neben Birubinsäure ein sirupöses Säuregemisch. Aus letzterem erhält man mit Methylalkohol und HCl ein Gemisch von Estern, das bei der fraktionierten Dest. reinen Isophonopyrrolcarbonsäuremethylester neben Gemischen dieses Esters mit Phonopyrrolcarbonsäuremethylester gibt. — Der *Trimethylpyrrolpropionsäureester*, $C_{11}H_{17}O_2N$, wird erhalten, wenn man die beim Erhitzen von Hämin mit K-Methylat auf 225—230° entstehenden sauren Spaltungsprodd. (vgl. FISCHER, RÖSE, Ztschr. f. physiol. Ch. **87**. 38; C. **1913**. II. 1309) mit Methylalkohol u. HCl verestert u. das Estergemisch im Vakuum fraktioniert destilliert. $Kp._{10}$ 157—158°. — *Pikrat*, $C_{17}H_{20}O_8N_4$. Krystalle aus A., F. 97 bis 98°. — Derselbe Ester entsteht neben Tetramethylpyrrol, wenn man das bei der Säurespaltung des Hämins erhaltene ölige Estergemisch (Gemisch von Phono- und Isophonopyrrolcarbonsäureester) mit K-Methylat auf 220—230° unter Druck erhitzt und die erhaltenen sauren Reaktionsprodd. mit Methylalkohol und HCl verestert. — *Trimethylpyrrolpropionsäure*. Aus dem Ester mittels K-Methylat. Prismen aus W., F. 89° (vgl. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, Ztschr. f. physiol. Ch. **83**. 68; C. **1913**. I. 1115). — *Pikrat*, F. 129—130°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 791—97. 7/3. [21/2.] München. Phys. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Gilbert T. Morgan und **Joseph Reilly**, *Nichtaromatische Diazoniumsalze.* Teil III. *3,5-Dimethylpyrazol-4-diazoniumsalze und ihre Azoderivate.* (Teil II: Journ. Chem. Soc. London **103**. 1494; C. **1913**. II. 1489.) *4-Nitro-3,5-dimethylpyrazol*, aus 1 Mol. 3,5-Dimethylpyrazol und 1,4 Mol. rauchender HNO_3 (D. 1,49), Krystalle aus W., F. 126°. — *4-Amino-3,5-dimethylpyrazol* (I.), aus 10 g 4-Nitro-3,5-dimethylpyrazol in 40 ccm konz. HCl und 12 ccm W. bei 2-stdg. Erhitzen mit 15 g Zinn auf

100°, ll. in W., A., Ä. $C_5H_9N_3 \cdot 2HCl$, weiße Krystalle aus W. oder gelbe Krystalle aus Methylalkohol, sll. in W., zl. in Methylalkohol, wl. in A., unl. in anderen organischen Fll. — *4-Benzoylamino-3,5-dimethylpyrazol*, $C_{12}H_{13}ON_3$, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, Krystalle aus A., F. 290—292° (Zers.), ll. in Methylalkohol, A., wl. in Ä., Bzl., unl. in W. — *3,5-Dimethylpyrazol-4-diazoniumchlorid*, $C_5H_7N_4Cl$ (II.),



aus 4-Amino-3,5-dimethylpyrazoldihydrochlorid in verd. A., 1 Mol. konz. HCl und $1^1/_3$ Mol. Äthylnitrit, farblose Prismen, beginnt bei 150—160° sich zu zersetzen und explodiert schwach bei 175°, sll. in W., zl. in A., wl. in Chlf., Essigester, unl. in Ä., Bzl.; kuppelt leicht mit Phenolen, aromatischen Aminen u. β-Diketoderivaten. $C_5H_7N_4 \cdot AuCl_4$, goldgelbe, rechtwinklige Tafeln, F. 90—95° (Zers.), wl. in W., A., Ä. $(C_5H_7N_4)_2PtCl_6$, gelbe Nadeln, zers. sich bei 226—228° (lebhafte Gasentw.), etwas l. in W., wl. in A. — *3,5-Dimethylpyrazol-4-azo-β-naphthol*, $C_{15}H_{14}ON_4$ = $C_5H_7N_3 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, hellrote Krystalle aus A., F. 251—252° (Zers.) nach dem Dunkelwerden bei 250°, sll. in Chlf., Eg., zl. in A., unl. in W., PAe. — *3,5-Dimethylpyrazol-4-azo-β-naphthylamin*, $C_{15}H_{15}N_5$ = $C_5H_7N_3 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$, orangegelbe Krystalle aus A., F. 255—257° (Gasentw.), sll. in Pyridin, Eg., l. in Bzl., A., wl. in Ä., Chlf., PAe. — *4-Triazo-3,5-dimethylpyrazol*, $C_5H_7N_5$ (III.), aus 1 Mol. NaN_3 u. 3,5-Dimethylpyrazol-4-diazoniumchlorid in saurer Lsg., farblose Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 81°, nach dem Rotwerden bei 75°, sll. in organischen Fll. außer PAe., wird durch konz. H_2SO_4 explosionsartig zers.; gibt mit verd. alkal. Lsgg. von *Phenolen*, außer Nitrophenolen, intensive, unbeständige Färbungen, und zwar mit Phenol und seinen Derivaten blaue bis blaupurpurne, mit m-Diphenolen lila, mit α-Naphtholen purpurne und mit β-Naphtholen grüne Färbungen. Im Original findet man die Färbungen von 36 Phenolen. Ähnliche, aber weniger intensive Färbungen erhält man auch mit 4-Amino-3,5-dimethylpyrazol bei Luftzutritt oder besser in Ggw. von etwas H_2O_2. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 435—43. Febr. Dublin. Royal College of Science.) FRANZ.

Georg Lénart, *Über α-Pyridylaldehyd.* Das *Pyridyl-2-methanal*, $NC_5H_4 \cdot CHO$ (KAUFMANN, VALETTE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 55; C. **1913**. I. 627), wird neben Benzaldehyd erhalten, wenn man α-Stilbazol in konz. HCl mit 6—8%ig. Ozon behandelt und die erhaltene Lsg. auf dem Wasserbade erwärmt. Fl. von stechendem, charakteristischem Geruch; $Kp._{13-14}$ 62—63° (korr.), $Kp._{760}$ 180°, $D.^{18,5}_4$ 1,1255, $n_D^{18,5}$ = 1,53886, sll. in W., A., Ä.; die wss. Lsg. reduziert FEHLINGsche Lsg. in der Wärme, ammoniakal. Ag-Lsg. in der Kälte. — *Phenylhydrazon*, $C_{12}H_{11}N_3$. Schwach gelbe Nadeln oder Blättchen aus verd. A., schm. bei 173°, bei raschem Erhitzen bei 176°. — *HCl-Salz.* Ziegelrote Nadeln aus A., F. 196°, l. in k. W. — *Oxim*, $C_6H_6ON_2$. Nadeln aus W., F. 113,5°; ll. in h. W. und A. — *Semicarbazon*, $C_7H_8ON_4$. Nadeln aus A., F. 195—196°; bei raschem Erhitzen F. 199°; zl. in h. W., ll. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 808—10. 28/3. [23/2.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Walter Jones und A. E. Richards, *Die partielle enzymatische Hydrolyse der Hefenucleinsäure.* Unterwirft man eine wss. Lsg. von *Hefenucleinsäure* in Ggw. von Chlf. bei 40° 5 Tage lang der Einw. von Hefepulver, so erhält man als Reaktionsprod. ein amorphes weißes Pulver, das sich als Guanosinsalz der Guanylsäure erweist; mit Pb-Acetat u. H_2S behandelt, liefert es *Guanylsäure.* (Journ. of. Biol. Chem. **17**. 71—80. Febr. JOHNS HOPKINS Univ.) HENLE.

Physiologische Chemie.

A. Diedrichs, *Über bisher wenig untersuchte Samen und deren Öle.* 1. Dattelsamen. Der Same betrug etwa 12,3% der Frucht, sie enthielten (%): W. 11,17, Ätherextrakt, 7,98, Protein 5,29, Asche 1,01, N-freie Extraktstoffe + Rohfaser 74,55. Das Öl ist goldgelb und dickflüssig und gab:

	Öl	Fettsäuren		Öl	Fettsäuren
Refraktion bei 40° . .	48,2	33,9	HEHNERsche Zahl . .	95,23	—
Jodzahl	52,31	55,26	Unverseifbares . . .	Spuren	—
VZ.	210,98	220,33	F.	—	22,4°
REICHERT-MEISSLsche Zahl	0,88	—	E.	—	18,1°
POLENSKEsche Zahl .	3,20	—	Mol.-Gew.	—	257,5

2. Apfelsinen- und Citronensamen. Die Samenkerne ergaben, berechnet auf Trockensubstanz:

Samenkerne der	Apfelsine	Citrone
Ätherextrakt	57,31%	49,67%
Protein	18,76 „	27,58 „
Asche	3,34 „	3,04 „
N-freie Extraktstoffe + Rohfaser	20,59 „	19,71 „

Die Öle beider Samenkerne waren hellgelb, in der Kälte trüb, in der Wärme fast klar; die Konstanten sind für die Öle aus:

	Apfelsinen (2 Proben)		Citronen
$D.^{15}$	—	0,9251	—
Refraktion bei 40°	58,0	57,3	60,0
Jodzahl	97,34	97,26	107,26
VZ.	196,56	196,37	195,98
REICHERT-MEISSLsche Zahl . .	0,88	0,55	0,55
POLENSKEsche Zahl	0,40	0,40	0,30
HEHNERsche Zahl	95,55	95,60	95,57
	Fettsäuren daraus:		
Refraktion bei 40°	43,7	43,2	—
Jodzahl	100,37	100,44	—
VZ.	204,4	206,2	—
Mol.-Gew..	273,9	275,1	—
F.	39,0°	39,5°	—
E.	34,5°	34,0°	—

Das Apfelsinensamenöl gab die BELLIERsche Rk. nicht; seine Fettsäuren waren hart, gelblichweiß und gaben beim Bromieren die Bromide der Linolsäure und der Linolensäure. — 3. Samen von Bassia Butyracea. Sie ähneln der ungeschälten Mowrahsaat (Bassia longifolia). Die Samenkerne bestehen aue (%): W. 5,18, Ätherextrakt 55,90, Protein 5,23, Asche 3,82, N-freie Extraktstoffe + Rohfaser 29,87. Die Ggw. eines *Saponins* ist wahrscheinlich. Die Samenschale betrug bei einigen Samen 10,96% der Samen. Das Fett (Fulwabutter) ist schmalzartig, grünlichgelb, angenehmer Geruch und Geschmack. Die Werte der Konstanten waren:

	Extrahiertes rohes Fett	warm gepreßtes Fett roh	warm gepreßtes Fett raffiniert
Refraktion bei 40°	57,6	59,6	59,3
Jodzahl	47,72	50,65	47,73
VZ.	179,64	170,32	177,88
REICHERT-MEISSLsche Zahl	3,08	—	—
POLENSKEsche Zahl	0,5	—	—
HEHNERsche Zahl	95,95	96,15	95,98
Unverseifbares	2,22%	5,30%	2,40%
EZ.	—	—	177,32
F. (nach POLENSKE;	43,2°	—	—
E. Kühlwasser 16°)	27,0°	—	—
Hexabromide	7,25%	15,88%	9,17%
BELLIERsche Probe	negativ	negativ	negativ

Die Fettsäuren des extrahierten rohen Fettes gaben: Refraktion bei 40° 47,5, Jodzahl 49,56, VZ. 179,45, F. 58,4°, E. 56,5°, Mol.-Gew. 313,2. Die Hexabromidprobe verlief bei dem Fette wie bei der Mowrah- und Sheabutter (vergl. Vff., Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **23**. 679; C. **1912**. II. 738). — 4. Stillingiasaat vom chinesischen Talgbaum (Stillingia sebifera); sie gibt den festen Stillingiatalg aus einem den Samen umgebenden dünnen Gewebe (Außenschicht) und das fl. Stillingiaöl des Samenkernes. Es betrug die Außenschicht 29,31%, die Samenschale 40,04%, der Samenkern 30,65% der Saat, u. es war die Zus. (%) der:

	Außenschicht	Samenschale	Samenkern
Wasser	2,69	9,83	4,16
Ätherextrakt	71,12	0,90	62,03
Protein	2,30	2,01	24,25
Asche	1,90	1,65	3,00
N-freie Extrakstoffe + Rohfaser	21,99	85,61	6,56

Danach gab die Stillingiasaat 20,844% Talg und 19,012% Öl entsprechend TORTELLI und RUGGERI (vgl. HEFTER, Technologie der Fette u. Öle, Berlin 1908, **2**. 79). Die Konstanten waren für:

	Stillingiatalg	Stillingiaöl
Refraktion bei 40°	44,6	77,4
Jodzahl	29,78	154,99
VZ.	206,64	209,44
REICHERT-MEISSLsche Zahl	0,88	0,99
POLENSKEsche Zahl	0,50	0,70
HEHNERsche Zahl	95,33	95,27
Hexabromide	0	20,04%
BELLIERsche Rk.	negativ	Blaufärbung
E. (nach POLENSKE;	27,4°	—
F. Kühlwasser 16°)	46,8°	—
	Fettsäuren daraus:	
Refraktion bei 40°	32,45	59,2
Jodzahl	30,74	166,63
VZ.	212,94	209,54
E.	54,3°	12,2° [1])
F.	55,6°	14,5° [1])
Mol.-Gew.	271,2	273,2

[1]) Nach TORTELLI und RUGGERI.

Das Bromid der Ölfettsäuren besaß F. 173°, Mol. Gew. 762,5 u. bestand demnach fast ausschließlich aus dem Hexabromid der Linolensäure. — 5. Calotropis-(Akoon-)Saat von Calotropis gigantea R. BROWN (Asclepiadaceen), heimisch in Indien. Das Verhältnis der Samenkerne zur Samenschale ist 57,68 : 42,32, die Zus. des Samens (%): W. 7,35, Ätherextrakt 26,76, Protein 26,98, Asche 6,55, N-freie Extraktstoffe + Rohfaser 32,36. Das Öl ist dickflüssig und olivengrün. Die Konstanten sind:

	Öl	Fettsäuren		Öl	Fettsäuren
Refraktion bei 40°	54,5	43,8	POLENSKEsche Zahl	0,35	—
Jodzahl	84,27	87,64	HEHNERsche Zahl	95,56	—
VZ.	196,42	199,64	F.	—	33,8°
REICHERT-MEISSLsche Zahl	0,55	—	E.	—	31,0°
			Mol.-Gew.	—	286,6

Die BELLIERsche Rk. war negativ. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. KÖNIG-Festschrift 132—41. 15/1. Goch. Staatl. Chem. Unters.-Amt f. d. Auslandfleischbeschau.) RÜHLE.

Charles E. Bessey, *Flüchtigkeit des giftigen Bestandteiles des Gifteppichs.* Bericht über eine eigene Krankheitsgeschichte, woraus erhellt, daß der Gifteppich ein flüchtiges, giftiges Prinzip enthält. (Amer. Journ. Pharm. **86**. 112—14. März.) GRIMME.

A. F. Sievers, *Verteilung der Alkaloide in der Belladonnapflanze.* (Vgl. S. 399.) Systematische Alkaloidbestst. in drei- u. vierjährigen Belladonnapflanzen ergaben, daß die Blattsprossen am meisten Alkaloid enthalten. Von den Blättern eignen sich am besten zur Verwendung die von mittlerer Breite. Mit dem Weiterauswachsen scheint eine Verminderung des Alkaloidgehaltes Hand in Hand zu gehen. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Amer. Journ. Pharm. **86**. 97—112. März. Bureau of Plant Industrie. Office of Drug Plant Investigations.) GRIMME.

H. Wagner und **J. Muesmann**, *Untersuchungen fettreicher Früchte und Samen unserer Kolonien. „Mabula Pansa".* Diese Früchte, auch Owalasamen oder Pauconüsse genannt, stammen von Pentaclethra macrophylla (Leguminosen), heimisch im tropischen Westafrika. Nach Besprechung der hierüber in der Literatur bereits vorliegenden Angaben (vgl. WEDEMEYER, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 210; C. **1906**. II. 1070, und GRIMME, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **17**. 156; C. **1910**. II. 580) beschreiben Vff. zunächst an Hand von Abbildungen die ihnen vorliegenden Samen, von denen die Samenkerne rund 81%, die Schalen rund 19% betrugen. Die Samenkerne gaben mit Ä. 49,8% Fett, das bei höherer Temp. klar und von rein gelber Farbe war; bei Zimmertemp. war es durch feste Glyceride getrübt. Das Öl gab folgende Werte der einzelnen Konstanten:

	Rohöl	Gereinigtes Öl		Rohöl	Gereinigtes Öl
$D.^{15}$	0,9164	0,9208	REICHERT-MEISSLsche Zahl	6,5	0,6
Refraktometerzahl	56,6	57,4	POLENSKEsche Zahl	0,5	—
Säuregrad	20,4	0,3			
VZ	181,9	181,5			
Jodzahl	99,5	101,2			

Die Farbenrkk. nach BAUDOUIN, SOLTSIEN und HALPHEN fielen negativ, die nach BELLIER positiv aus. Ein Hexabromid konnte nicht gewonnen werden. Gehalt an Rohphytosterin 0,62%, Reinphytosterin 0,21%, F. 140,8°, Acetat F. 132,4°.

Die Fettsäuren zeigten: F. 56,5—57,5°, E. 55,2°, Neutralisationszahl 185,7, mittleres Mol.-Gew. 302,4, Jodzahl 106,3, Jodzahl der fl. Fettsäuren 143,5—144,1. Die Fettsäuren enthalten rund 25% einer festen gesättigten Fettsäure und rund 43% fl. ungesättigte SS. Die mittels des Bleisalzes gereinigte feste S. besaß F. 80,5 bis 81°, E. 76°; in Ä., Bzl., CS_2 l., swl. in k. A. und PAe., ziemlich leicht in h. A. l. *K- und Na-Salze* in W. l., aus A. wenig krystallinisch abscheidbar. *Pb-Salz*, drusenförmig angeordnete Nadeln aus Bzl., F. 117—118°, E. 113—114°; Bleigehalt 21,97%. *Ag-Salz*, Umsetzen des NH_4-Salzes in alkoh. Lsg. mit $AgNO_3$-Lsg., Ag-Gehalt 22,71%. *Methylester* (Lsg. der S. in dem Alkohol und Erhitzen 1 Stde. mit H_2SO_4 am Rückflußkühler), F. 57,5°, E. 55,5°. *Äthylester*, F. 55—56°, E. 53,5 bis 54° (Darst. wie Methylester). Beide Ester geben, aus Alkohol umkrystallisiert, schuppenförmige, perlmutterglänzende Blättchen. Neutralisationszahl 148,7, mittleres Mol.-Gew. 376,7. Danach und nach der Elementaranalyse liegt *Lignocerinsäure*, $C_{24}H_{48}O_2$, vor. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. König-Festschrift. 124—31. 15/1. Duisburg. Staatl. Chem. Unters.-Amt f. die Auslandfleischbeschau.) Rühle.

H. Sprinkmeyer und **A. Diedrichs**, *Mankettinüsse und deren Öl.* Die Nüsse sind die Früchte einer Euphorbiacee (Ricinodendron Rautannenii Schinz.), die in Deutsch-Südwestafrika vorkommt. Für die Unters. der Nüsse kam nur das Mesokarp (Fruchtfleisch), das 30.60% der Nüsse ausmacht, u. der Samenkern, der 8,33% der Nüsse beträgt, in Betracht. Ersteres ergab als Zus. (%): W. 10,70, Ätherextrakt 0,99, Protein 6,83, Asche 4,60, Rohfaser und N-freie Extraktstoffe 76,88; Stärke war nicht festzustellen. Durch Unters. des wasserlösl. Extraktes des Mesokarps konnte dessen Gehalt an *Invertzucker* zu 3%, an *Saccharose* zu 35,15% bestimmt werden. Im Mesokarp findet sich noch ein harzartiger Körper, der zu etwa 80% wasserlöslich und zu etwa 45% alkohollöslich ist und anscheinend zu den Gummiharzen gehört. Der Samenkern enthielt (%): W. 4,70, Ätherextrakt 59,40, Protein 26,95, Asche 3,02, Rohfaser und N-freie Extraktstoffe 5,93. Das durch kalte Pressung gewonnene Öl (vgl. Grimme, Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. **20**. 1; C. **1913**. I. 635) und seine SS. gab nachstehende Konstanten:

	Öl	Fettsäuren		Öl	Fettsäuren
$D.^{15}$.	0,9306	—	Hehnersche Zahl	94,85	—
Refraktion bei 40°	etwa 84	etwa 69	EZ.	192,6	—
VZ.	193,31	204,5	F.	—	39,0°
Jodzahl nach			E.	—	35,7°
v. Hübl . . .	128,55	135,70	Mittleres Molekulargewicht . .	—	281
Reichert-Meissl-sche Zahl . . .	0,75	—	Optisches Verhalten	inaktiv	—
Polenskesche Zahl	0,40	—			

Die Rkk. nach Bellier, Halphen und Baudouin verliefen negativ; es trat auch beim Öl keine Hexabromidreaktion ein. Das Öl war von hellgelber Farbe, nußartigem Geruch und mildem Geschmack; es gehört zu den trocknenden Ölen. Die Fettsäuren waren gelblichweiß; sie gaben mit Brom einen Nd., der nach F. (114,2°) und Mol.-Gew. (590) nur Linolsäuretetrabromid sein konnte; das Hexabromid konnte nicht isoliert werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. König-Festschrift. 113—19. 15/1. Goch. Staatl. Chem. Unters.-Amt f. d. Auslandfleischbeschau.) Rühle.

H. Sprinkmeyer und **A. Diedrichs**, *Über Samen und Samenöl von Kickxia elastica und Manihot Glazcovii.* 1. Kickxia elastica (Funtumia elastica). Die Samen enthielten (%):

	Samen	Samenkerne		Samen	Samenkerne
Wasser	8,60	5,50	Asche	2,94	3,91
Ätherextrakt	28,16	54,80	N-freie Extraktstoffe + Rohfaser	42,21	15,47
Protein	18,09	20,32			

Das Öl wurde aus den Samen teils durch Extraktion mit Äther, teils durch Pressung bei etwa 70° gewonnen; seine Konstanten waren (vgl. auch RIDEAL und ACLAND, The Analyst **38**. 259; C. **1913**. II. 387):

	Öl (extrahiert)	Fettsäuren		Öl (extrahiert)	Fettsäuren
$D.^{15}$	0,9327	—	HEHNERsche Zahl	95,95	—
Refraktion bei 40°	68,8	57,3	Optisches Verhalten (200 mm-Rohr)	+0,8°	—
Jodzahl	130,9	139,7	Mol.-Gew.	—	312,0
VZ.	179,6	183,0	F.	—	25,2°
REICHERT-MEISSLsche Zahl	0,66	—	E.	—	23,0°
POLENSKEsche Zahl	0,30	—			

Das Öl gehört zu den trocknenden Ölen. Die SS. waren fest gelbbraun, fl. rotbraun; sie gaben mit Brom sowohl Linolsäuretetrabromid, als auch Linolensäurehexabromid. Das Öl gab nach BELLIER keine Rk.; es besitzt einen bitteren Geschmack. Der Kickxiabaum ist an der Westküste von Afrika von der Goldküste bis zum Kongo heimisch. — 2. Manihot Glazcovii (vgl. auch FENDLER und KUHN, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 34; Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **15**. 426; C. **1906**. I. 768 und RIDEAL und ACLAND, l. c.). Die untersuchten Nüsse des Cearakautschukbaumes stammten aus Kamerun; das Verhältnis von Samenkern zu Samenschale war 27,5 : 72,5. Die Kerne enthielten (%): W. 6,59, Ätherextrakt 50,16, Protein 28,59, Asche 5,47, N-freie Extraktstoffe + Rohfaser 9,19. Das Öl wurde mit Ä. extrahiert; seine, sowie der Fettsäuren Konstanten waren:

	Öl	Fettsäuren		Öl	Fettsäuren
$D.^{15}$	0,9242	—	POLENSKEsche Zahl	0,50	—
Refraktion bei 40°	61,8	47,3	HEHNERsche Zahl	95,65	—
Jodzahl	117,6	131,6	Mol.-Gew.	—	280,9
VZ.	192,5	202,6	F.	—	25,8°
REICHERT-MEISSLsche Zahl	10,66	—	E.	—	23,5°

Das Öl gehört zu den trocknenden Ölen; mit dem BELLIERschen Reagens gab es eine tiefblaue Färbung. Die Fettsäuren waren fest hellgelb, fl. goldgelb. Mit Brom entstand anscheinend nur das Linolsäuretetrabromid. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. KÖNIG-Festschrift. 120—24. 15/1. Goch. Staatl. Chem. Unters.-Amt f. d. Auslandfleischbeschau.) RÜHLE.

Angelo Manaresi u. **Mario Tonegutti**, *Über die chemische Zusammensetzung der Knospen einiger Obstbäume.* II. Mitteilung. (I. Mitteilung vgl. Staz. sperim. agrar. ital. **44**. 960; C. **1912**. I. 503.) Die mit Knospen von Pfirsich- und Aprikosenbäumen ausgeführten Unterss. ergaben, daß im Gegensatze zu den früher mitgeteilten Resultaten von Äpfel- und Birnbaumknospen, bei Pfirsich u. Aprikose

die Blattknospen reicher an Rohfaser sind, während sie in bezug auf Stärke, Pentosane, l. Kohlenhydrate und Gesamt-N. sich kaum von den Fruchtknospen unterscheiden. Die Extraktstoffe, die als Nährstoffe fungieren, sind bei beiden relativ gleich, dagegen enthalten die Fruchtknospen weniger Asche. (Staz. sperim. agrar. ital. **47**. 158—60. Februar 1914. [November 1913.] Bologna. Biol. Lab. d. landwirtschaftl. Hochschule.) GRIMME.

Armand Gautier, *Über die Rolle des Fluors im tierischen Gewebe.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 241—48. 5/3. — C. **1914**. I. 899.) DÜSTERBEHN.

K. Landsteiner und **B. Jablons**, *Über die Bildung von Antikörpern gegen verändertes arteignes Serumeiweiß.* Das Eiweiß des Kaninchenserums gewinnt durch Behandlung mit alkoh. H_2SO_4 die Eigenschaft, bei Kaninchen als Antigen zu wirken, und ein gleiches gilt für das mit Formaldehyd u. dann mit A. behandelte Serumeiweiß des Kaninchens. Die erhaltenen Immunseren wirkten nur auf das der Bereitung nach homologe Kaninchenantigen. Die Seren der erstgenannten Art sind nicht artspezifisch, wohl aber die Seren gegen Formalineiweiß. Der Verlust der serologischen Artspezifität ist demnach keine notwendige Bedingung für die homologe Antigenwrkg. eines veränderten Eiweißkörpers, wenn auch vermutlich die Zerstörung der Artspezifität bei überhaupt noch eigener Antigeneigenschaft hinreicht, um diesen Effekt herbeizuführen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie. I. Tl. **20**. 618—21. 10/3. [13/1.] Wien. Wilhelminenspital.) PROSKAUER.

P. Haren, *Über die Giftigkeit arteigenen Serums und die Anaphylatoxinbildung aus Agar und Gelatine.* Durch Erwärmung, Röntgenbestrahlung und Behandlung im Schüttelapparat konnten im Serum keine Veränderungen hervorgerufen werden, die eine Erhöhung der Giftigkeit bedingten. Durch Digerieren von aktivem arteigenen Meerschweinchenserum kann ein Gift dargestellt werden, welches, derselben Tierart injiziert, typische anaphylaktische Erscheinungen hervorruft. Diese Giftbildung bleibt aus, wenn man artfremdes aktives Serum mit Agar digeriert. Sobald eine Digestion von aktivem oder inaktivem arteigenem Meerschweinchenserum mit 10%iger Gelatinelösung stattfindet, so kann man ebenfalls bei derselben Tierart durch intravenöse Einverleibung leichte anaphylaktische Erscheinungen hervorrufen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie. I. Tl. **20**. 673—78. 10/3. [30/1.] Magdeburg. Lab. d. inn. Abt. d. Krankenh.) PROSKAUER.

N. N. Syrenskij, *Über die primäre Toxizität des Blutserums des Menschen im Verlaufe von Infektionskrankheiten.* Das Serum *n*, völlig gesunder Menschen ist in hohem Grade giftig für Meerschweinchen. Seine tödliche Dosis liegt bei einmaliger intravenöser Einführung zwischen 0,5—0,6 pro kg Körpergewicht. Im Verlaufe einer Reihe von Infektionskrankheiten erfährt die Giftigkeit eine deutliche Steigerung, beim Typhus erweist sich in der Mehrzahl der Beobachtungen die Dosis von 0,3 pro kg Körpergewicht als tödlich. Eine anologe Steigerung der Giftigkeit läßt sich bei Erysipel nachweisen. Bei Scharlach u. Masern ist die Giftigkeit nur in sehr geringem Maße erhöht. Bei kruppöser Pneumonie ist eine Steigerung der Giftigkeit des Serums in der Regel während u. unmittelbar nach der Krisis nachweisbar. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie. I. Tl. **20**. 544—99. 10/3. 1914. [30/2. 1913.] St. Petersburg. K. Inst. f. experim. Med.) PROSKAUER.

Raysky, *Schnelle Gewinnung von kräftigen Präcipitinen.* Die Immunisierung mit artfremdem Eiweiß ist ein streng cyclischer Prozeß, welcher aus 2 Perioden besteht: in der ersten entstehen die Antikörper, in der zweiten vollzieht bei all-

mählichem Verschwinden der Immunkörper aus dem Blute sich eine Vervollkommnung der Reaktion des Organismus auf eine erneute Antigeneinführung. Wenn der Immunisationszyklus abgeschlossen ist, so führt seine Wiederholung, d. h. erneute Einführung von Antigen, stets zu einem positiven Resultat: schnelles Auftreten kräftiger präcipitierender Körper im Organismus. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **77**. 35—44. 5/3. Moskau.) PROSKAUER.

O. Stiner und **S. Abelin**, *Über den Einfluß des ultravioletten Lichtes auf hämolytische Amboceptoren.* Die künstlich erzeugten Hämolysine des Kaninchenserums (Immunhämolysine) werden in Verdünnung 1 : 100 durch ultraviolette Strahlen einer Quecksilberdampfquarzlampe bei der Temp. des fließenden Leitungswassers (10—12°) in ca. 10 Min. zerstört. In höheren Konzentrationen erfolgt die Zerstörung bedeutend langsamer. Schon bei Verdünnung des Serums von 1 : 10 sind hochwertige hämolytische Sera nicht mehr durch Bestrahlung unwirksam zu machen. Normale Amboceptoren des menschlichen Serums werden in 20%ig. Verdünnungen in kurzer Zeit, 10—20 Min., durch die ultravioletten Strahlen vollständig unwirksam gemacht. Die Zerstörung der für Syphilis charakteristischen Rkk. des Luetikerserums durch ultraviolettes Licht erfolgt ohne Gesetzmäßigkeit, d. h. die Quantität der Reaktionskörper ist ohne Einfluß auf die Zeit der Abtötung. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Tl. **20**. 598—605. 10/3. [10/1.] Bern. Univ.-Inst. z. Erforsch. d. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

A. T. Cameron, *Der Jodgehalt der Schilddrüse und einiger Kiemenspaltorgane.* (Vgl. S. 1095.) Es wurde der Jodgehalt von Schilddrüsen von Tauben, Alligatoren, Fröschen u. Hundshaien bestimmt. In der Schilddrüse der Taube wurden 0,485% (auf Trockensubstanz berechnet), in der des Alligators 0,059%, in der von Rana pipiens 0,063%, in der von Acanthias vulgaris 0,133% Jod gefunden. In den Glandulae parathyreoideae vom Hunde waren 0,015% Jod enthalten. Im ventralen Kiemenkörper des Frosches (Rana pipiens) war kein Jod enthalten. (Journ. of Biol. Chem. **16**. 465—73. Januar. Winnipeg. Univ. of Manitoba.) HENLE.

Frederic Fenger, *Der Einfluß der Trächtigkeit und der Kastrierung auf den Jod- und Phosphorstoffwechsel der Schilddrüse.* (Vgl. Journ. of Biol. Ch. **13**. 517; **14**. 397; C. **1913**. I. 944; II. 162.) Schilddrüsen von Stieren, Ochsen u. von trächtigen und nichtträchtigen Kühen wurden auf ihren Gehalt an P und J untersucht. Bezüglich des P-Gehalts der Drüsen ergab sich nichts Bemerkenswertes. Der Jodgehalt der weiblichen Drüsen war höher als der der männlichen. Zwischem dem Jodgehalt der Drüsen trächtiger u. nichtträchtiger Tiere bestand kein Unterschied. Der Jodgehalt der Drüsen der kastrierten männlichen Tiere war höher als der der nicht kastrierten, aber niedriger als der der weiblichen Tiere. (Journ. of Biol. Chem. **17**. 23—28. Februar.) HENLE.

Edward B. Meigs, *Die osmotischen Eigenschaften des Adduktormuskels der Venusmuschel.* Es wurden die Gewichtsveränderungen untersucht, welche der Adduktormuskel von Venus mercenaria erleidet, wenn er in H_2O, Seewasser, RINGERsche Lsg. oder Rohrzuckerlsg. eingebracht wird, u. es wurde die Diffusion von Cl, Salz und Zucker aus dem Muskel u. in den Muskel studiert. Die Verss. sprechen für die Annahme, daß der Muskel von einer Membran umgeben wird, die für NaCl fast oder völlig undurchgängig ist. Etwa 38% des im Muskel normalerweise enthaltenen Wassers sind an die Kolloide des Gewebes in der Weise gebunden, daß sie als Lösungsmittel für Zucker oder Salze nicht fungieren können; Verhältnisse, welche völlig entsprechen denen, die man bei der glatten Muskulatur der Wirbel-

tiere antrifft. Von semipermeablen Membranen werden die Muskelelemente des Adduktors nicht umgeben. (Journ. of Biol. Chem. **17**. 81—98. Februar. Woods Hole, Massachusetts.) HENLE.

W. J. Crozier, *Notiz über das Pigment von Chromodoris Zebra Heilprin, eines Nacktkiemers aus Bermuda.* Von den beiden in Chromodoris vorkommenden Farbstoffen (gelb u. blau) wurde der blaue näher untersucht. Er ist extrahierbar durch Formaldehyd, A. oder Aceton, unl. in Ä. oder Chlf. In Lsg. hat der Farbstoff eine purpurne Nuance. Die Farbe der Extrakte bleibt unverändert. HNO_3, HCl, H_2SO_4, Essigsäure, Ameisensäure verändern die Farbe in Violettrot; konz. NaOH, KOH oder NH_3 bewirkt eine grünliche, flockige Fällung, l. in SS. Die maximale Absorption ist in neutraler Lsg. bei 621 $\mu\mu$, in saurer bei 629 $\mu\mu$, in alkal. bei 620 $\mu\mu$. Durch Neutralisation der sauren Lsg. wird die blaue Farbe wieder hergestellt. Die Reversibilität dieses Farbenumschlages läßt an eine Verwendung des Farbstoffes als Indicator denken; er besitzt ungefähr dieselbe Empfindlichkeit wie Cochenille. Verss., den Farbstoff zu krystallisieren, waren erfolglos. — Andere Chromodorisarten besitzen ähnliche Pigmente. (Journ. of Physiol. **47**. 491—92. 27/2.) GUGGENHEIM.

A. J. Carlson, J. S. Orr und **W. S. Jones**, *Die Abwesenheit von Zucker im Harn pankreatektomierter trächtiger Hündinnen.* Zwecks Sicherstellung der von CARLSON und DRENNAN (Amer. Journ. Physiol. **28**. 391; C. **1911**. II. 1879) gewonnenen Ergebnisse sind weitere Verss. angestellt worden, welche die früheren Resultate bestätigen. (Journ. of Biol. Chem. **17**. 19—22. Febr. Chicago. Physiol. Univ.-Lab.) HENLE.

Frank P. Underhill und **Lorande Loss Woodruff**, *Protoplasma von Protozoen als Indicator pathologischer Veränderungen. III. Bei Ermüdung.* (Forts. von Journ. of Biol. Chem. **15**. 401; C. **1913**. II. 1936.) Man ließ Extrakte aus ermüdeten und solche aus nichtermüdeten Froschmuskeln auf Paramecien einwirken. Ein unterschiedliches Verhalten der Protozoen gegenüber den beiden Extrakten ließ sich nicht nachweisen. (Journ. of Biol. Chem. **17**. 9—12. Februar. New Haven, Connecticut. YALE Univ.) HENLE.

W. Kopaczewski, *Der Einfluß der Säuren auf die Wirksamkeit der dialysierten Maltase.* (Vgl. Biochem. Zentralblatt **56**. 95; C. **1913**. II. 1994.) Es fragte sich, ob die bei verschiedenen SS. beobachteten Unterschiede zwischen ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften und ihrem aktivierenden Einfluß auf die Maltase bestehen bleiben, wenn dialysierte Maltase verwendet wird. In der folgenden Tabelle bedeutet I. das Konzentrationsoptimum der S. für die nichtdialysierte, II. dasjenige für die dialysierte Maltase:

	I.	II.		I.	II.
HCl	$^1/_{160}$-n.	$^1/_{600}$-n.	Dichloressigsäure	$^1/_{200}$-n.	$^1/_{500}$-n.
H_2SO_4	$^1/_{170}$-n.	$^1/_{725}$-n.	Trichloressigsäure	$^1/_{250}$-n.	$^1/_{625}$-n.
H_3PO_4	$^1/_{25}$-n.	$^1/_{125}$-n.	Propionsäure	$^1/_{20}$-n.	$^1/_{35}$-n.
Ameisensäure	$^1/_{60}$-n.	$^1/_{125}$-n.	Buttersäure	$^1/_{10}$-n.	$^1/_{10}$-n.
Essigsäure	$^1/_{35}$-n.	$^1/_{50}$-n.	Oxalsäure	$^1/_{150}$-n.	$^1/_{650}$-n.
Monochloressigsäure	$^1/_{150}$-n.	$^1/_{200}$-n.			

Der Einfluß der SS. auf die Wirksamkeit der Maltase findet demnach seine Erklärung nicht ausschließlich in der Säureionenkonzentration, vielmehr ist die Natur der Anionen ein nicht zu vernachlässigender Faktor. Um die Bedingungen

für die Wirksamkeit der Maltase genau feststellen zu können, muß man mit dialysierten Lsgg. arbeiten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 640—42. [2/3.*].)
DÜSTERBEHN.

C. Lovatt Evans, *Die Wirkung der Glucose auf den Gasumsatz des isolierten Säugetierherzens.* (Vgl. CRUICKSHANK, S. 1002.) Wird Glucose zum zirkulierenden Blut eines überlebenden Herzlungenpräparates gegeben, so steigt der Respirationskoeffizient bis zu einem gewissen Maximum, welches gewöhnlich unter 0,9 liegt. Die Steigerung beruht wesentlich auf einer relativ größeren Zunahme der CO_2-B., wiewohl auch die O-Aufnahme vergrößert wird. Werden die Tiere vor der Entnahme des Herzlungenpräparates mit kohlenhydratreicher Nahrung gefüttert, so ist der Respirationskoeffizient des Herzens oft größer (über 0,9), als er bei gewöhnlichem Herzen nach Zugabe von Glucose zum Durchströmungsblut erscheint. Es wird berechnet, daß ungefähr $^1/_3$ des Energieverbrauches des überlebenden Herzens von den Kohlenhydraten geliefert wird. Bei kohlenhydratarm ernährten Tieren kann aber dieser Anteil bedeutend geringer sein. (Journ. of Physiol. **47**. 407—18. 27/2. London. Physiol. Inst. Univ. College.) GUGGENHEIM.

C. Lovatt Evans und **Sagoro Ogawa**, *Die Wirkung von Adrenalin und den Gasumsatz des isolierten Säugetierherzens.* Adrenalin bewirkt am isolierten Herzen eine starke Erhöhung des Gasumsatzes. Die Zunahme des Sauerstoffverbrauches ist ungefähr proportional der Zunahme der Pulszahl. Bei einer einmaligen Adrenalinzugabe erreicht die Sauerstoffaufnahme nach einigen Minuten ein Maximum. Die CO_2-Abgabe wird erst später, wenn die O-Aufnahme wieder abnimmt, maximal. Im Respirationsquotienten äußerte sich diese Änderungen in einer primären Erniedrigung, gefolgt von einer Erhöhung und schließlicher Rückkehr zum Normalen. Bei kontinuierlicher Adrenalinzufuhr wird der Respirationsquotient bald konstant, bleibt aber durchschnittlich niedriger als beim normalen, nicht adrenalinvergifteten Herzen. Das Verhalten des Respirationsquotienten erklärt sich durch die Annahme, daß für die chemischen Rkk., welche bei den intermediären Oxydationsprozessen verlaufen, eine bestimmte Zeit nötig ist, und daß, wenn diese Oxydationen quantitativ verändert werden, eine sofortige Änderung der in Rkk. tretenden O-Menge erfolgt, während die CO_2 nur allmählich den neuen Wert erreicht. Einige Zeit nach der Adrenalinzugabe wird der mittlere Respirationsquotient des Herzens wieder gleichgroß wie vorher. Die durch Adrenalin verursachte Zunahme des Glucoseverbrauchs (vgl. PATTERSON u. STARLING, Journ. of Physiol. **47**. 137; C. **1913**. II. 2156) ist bedingt durch eine allgemeine Steigerung des Zellumsatzes und ist keine spezifische Wrkg. des Adrenalins auf den Kohlenhydratumsatz. (Journ. of Physiol. **47**. 446—59. 27/2. London. Physiol. Inst. Univ.-College.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Charles Lepierre, *Zink und Aspergillus. Die Versuche von Coupin und Javillier.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 248—55. 5/3. — C. **1914**. I. 906.)
DÜSTERBEHN.

A. v. Lebedew, *Über den Mechanismus der alkoholischen Gärung. III. Zellenfreie Gärung der Polyoxycarbonsäuren.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Vermutung, daß die Spaltung des *Glycerinaldehyds* bei der Gärung durch die Zwischen-

$$1.\ CH_2(OH)CH(OH)COH + H_2O = CH_2(OH)CH(OH)CH{<}^{OH}_{OH},$$

$$2.\ CH_2(OH)CH(OH)CH{<}^{OH}_{OH} - H_2 = CH_2(OH)CH(OH)COOH,$$

stufe *Methylglyoxal* erfolge (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3256; C. 1913. I. 183), hat sich nicht zweifelfrei bestätigen lassen. Nimmt man aber an, daß Glycerinaldehyd nicht in Methylglyoxal, sondern in *Glycerinsäure* übergeführt wird (s. Schema 1. u. 2), so müßte Glycerinsäure vergärbar sein, was, wie die Verss. lehrten, tatsächlich der Fall ist. Gewöhnliche *rac.* Glycerinsäure, wie auch die käufliche S. verschiedener Firmen, zeigte eine lebhafte, 24 und mehr Stdn. dauernde Gärung; das entweichende Gas war CO_2. Besondere Verss. zeigten, daß die Rk. rein enzymatischer Natur ist.

Bei der Gärung der Glycerinsäure bildet sich *Acetaldehyd*, was durch die B. des p-Nitrophenylhydrazons nachgewiesen wurde. Nun wird Acetaldehyd durch Hefemacerationssaft zum Teil in Äthylalkohol übergeführt. Vf. hat daher Verss. angestellt, um zu sehen, ob bei der Gärung der Glycerinsäure eine merkliche Zunahme des Äthylalkohols stattfindet. Sehr wahrscheinlich erfolgt die Spaltung der Glycerinsäure nicht glatt nach der Gleichung: $C_3H_6O_4 = C_2H_4O + H_2O + CO_2$. Synthetische α,β-Glycerinsäure ist eine rac. Verb., u. es ist fraglich, ob die beiden sterischen Isomeren in ganz gleicher Weise zers. werden. Bei der Gärung der rac. α,β-Glycerinsäure in An- und Abwesenheit von Toluol bildet sich in kleiner Menge außer Acetaldehyd noch ein Stoff, der im Destillat mit den ersten Tropfen übergeht und es trübe macht. — Besondere Verss. zeigten, daß die *Gärung* durch Trockenhefe in Ggw. von Toluol bei *Rohrzucker* und *Brenztraubensäure* fast stürmisch (mit starker Schaumbildung) verläuft; bedeutend langsamer gärten rac. Glycerinaldehyd, rac. Glycerinsäure und *Dioxyaceton*. Glycerinsäure wird dreimal so stark vergoren, wie *Glycerinaldehyd*; außerdem gärt sie fast sofort nach dem Zusatze, letzterer dagegen erst nach einiger Zeit. Glycerinsäure darf also mit Recht als Zwischenprod. der Glycerinaldehydvergärung aufgefaßt werden.

Nimmt man an, daß auf 1 Mol. Glycerinsäure 1 Mol. CO_2 entweicht, so vergärt Glycerinsäure zu etwa 83%, bisweilen sogar zu 90% und höher. Hieraus folgt, daß beide Stereoisomeren angegriffen werden, vielleicht allerdings nicht in gleichem Maße und gleicher Weise. Jedenfalls bildet sich dabei Acetaldehyd und CO_2. — Wichtig ist die Frage, auf welchem Wege die Spaltung der Glycerinsäure erfolgt. Nach NEUBERG wird Brenztraubensäure durch Hefecarboxylase glatt in Acetaldehyd u. CO_2 gespalten; hierdurch ist die intermediäre B. der Brenztraubensäure bei der Zuckergärung sehr wahrscheinlich gemacht. Bei der Gärung muß aus Glycerinsäure zuerst Brenztraubensäure entstehen. Man sieht also, daß bei der zellenfreien Gärung der Glycerinsäure sich eigentlich derselbe Vorgang abspielt, wie bei Temperaturerhöhung oder bei Einw. von wasserentziehenden Mitteln; das W. wird abgespalten, und zwar auf rein enzymatischem Wege. Der Annahme, daß Glycerinsäure eine Vorstufe der Brenztraubensäure bei der Zuckergärung sei, steht der experimentelle Befund nicht entgegen. — Rein chemisch betrachtet, ist die Vergärbarkeit der Glycerinsäure für die Aufklärung der Gärungsprobleme bedeutend wichtiger, als die Vergärbarkeit der Brenztraubensäure.

Bedeutsam ist die vom Vf. festgestellte Tatsache, daß auf rein enzymatischem Wege aus mehrfach hydroxylierten Verbb., also höchstwahrscheinlich auch aus den Kohlenhydraten, das W. enzymatisch abgespalten werden kann. — Ähnliche Verss. wie mit Glycerinsäure wurden mit *d-Gluconsäure* ausgeführt (Tabellen im Original). Es zeigt sich, daß die Hauptmenge der Glucon-, Glycerin- und Brenztraubensäure schon in 12 Stdn. vergoren wird, und daß Brenztraubensäure, deren Spaltung von einfacher Natur ist, zweimal so schnell vergoren wird. Sie gärt fast stürmisch, die beiden anderen SS. bedeutend langsamer. Bei der Konzentration der Glycerinsäure von ca. 1% und der Gluconsäure, entsprechend dem fast doppelten Mol.-Gew., von ca. 2%, erfolgt nicht nur keine Vergärung, sondern auch die Selbstgärung wird, infolge der zu sauren Rk., stark unterdrückt. — Es ist

wahrscheinlich, daß bei der zellenfreien Gärung der Gluconsäure neben CO_2 noch ein Gas (H?), wenn auch in kleiner Menge, sich bildet. Bei der enzymatischen Spaltung der Gluconsäure konnte weder die B. von Acetaldehyd, noch die Zunahme von A. nachgewiesen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 660—72. 7/3. [24/1.] Nowotscherkask. Agrikulturchem. Lab. des Donschen Polytechn.) JOST.

N. L. Söhngen, *Das Entstehen und Verschwinden von Manganiverbindungen unter dem Einfluß des Mikrobenlebens.* In Nährböden, welche äpfelsaures, milchsaures Mn oder andere organische Mn-Salze als C-Quelle enthalten, setzen sich um die Bakterienkolonien höhere Mn-Oxyde ab. Fettsaure Salze zeigen die Erscheinung nicht, wohl aber Mn-Salze von Oxysäuren. Bei Gegenwart von Glucose ist die B. dieser Oxyde ausgeschlossen. Maßgebend für diese Oxydation ist eine bestimmte Zus. der SS., und zwar die Anwesenheit von OH-Gruppen in der Nähe der Carboxylgruppe. Diese Mn-Salze wirken vermutlich katalytisch, während eine gewisse OH-Ionenkonzentration für das Zustandekommen der Rk. erforderlich ist. Andererseits werden bei bestimmten mikrobiologischen Prozessen (z. B. bei den H_2S liefernden) die Manganiverbb. zu Manganosulfaten reduziert; dies erfolgt bei Anwesenheit von Glucose im Nährboden, indem die aus der Glucose gebildeten Oxysäuren die Manganioxyde zersetzen unter B. von Manganosalzen u. CO_2. Welche Bedeutung der Stellung der OH-Gruppe zur COOH-Gruppe zukommt, erhellt daraus, daß Malonsäure MnO_2 reduziert, Bernsteinsäure dies nicht mehr tut. — Mikroorganismen, welche bei Gegenwart von Cellulose aus $MnCO_3$ höhere Oxyde bilden, sind imstande, MnO_2 zu zersetzen; also auch bei der aeroben Cellulosezersetzung entstehen Oxysäuren, welche bei hoher OH'-Konzentration die Oxydation, bei hoher $H^{\cdot}$-Konzentration Reduktion bewirken. Diese Beobachtungen werfen ein neues Licht auf die Spaltung der Cellulose unter aeroben Bedingungen, im Gegensatz zur anaeroben Zers., bei welcher Fettsäuren entstehen. (Chemisch Weekblad **11**. 240—44. [Dez. 1913.] 7/3. Delft.) SCHÖNFELD.

O. Schiemann und **T. Ishiwara**, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung von chemotherapeutischen Präparaten und anderen Antiseptica auf Bakterien.* Die gegenüber bakteriellen Infektionen wirksamen Mittel *Salvarsan* u. *Äthylhydrocuprein* sind in vitro sehr starke Antiseptica; ihre entwicklungshemmende Wrkg. geht bei Prüfung in Bouillon ähnlich wie die des Sublimats etwa bis zur Verdünnung 1 : 500000—1 : 1000000. Bis etwa zur gleichen Verdünnung geht auch die abtötende Kraft des Salvarsans; die Wrkg. der beiden genannten Mittel ist im Vergleich mit anderen Antiseptica äußerst elektiv. Von den untersuchten Arten wirkt Salvarsan nur auf Milzbrand-, Rotlauf- und Rotzbacillen, Äthylhydrocuprein nur auf Pneumokokken in den angegebenen Konzentrationen; auf andere Arten ist die Wrkg. 100—1000-mal schwächer u. langsamer. Die Wrkg. in vivo entspricht in allen untersuchten Fällen der in vitro. Die elektive Wrkg. der chemotherapeutischen Mittel auf die genannten Bakterien ist in vitro in Serum annähernd so stark wie in Bouillon, u. zwar in aktivem Serum besser als in inaktivem, während sich das Sublimat umgekehrt verhält. In weit geringerem Grade als Sublimat wird Phenol durch Serum abgeschwächt. Die Wrkg. des Salvarsans ist nicht in allen Seris gleich gut, in Rinderserum z. B. ist sie erheblich schlechter als in Kaninchenserum. Das gegensätzliche Verhalten in aktivem Serum von Salvarsan und Äthylhydrocuprein einerseits und Sublimat andererseits deutet auf eine Rolle der labilen Serumstoffe, wie Lipoide und Lipoideiweißstoffe, bei der Desinfektion in vivo hin. Durch Zusatz von Lecithin u. Cholesterin in ziemlich starken Konzentrationen 1 : 100 trat bei Entwicklungshemmungsverss. in Bouillon eine erhebliche Abschwächung der antiseptischen Wrkg. des Salvarsans, des Sublimats u. des Phenols

ein. Was die quantitativen Beziehungen zwischen Menge der Bakterien u. Menge des Antisepticums anbetrifft, so stiegen bei größerer Einsaat auch die Mengen der Antiseptica in unverhältnismäßigem Verhältnis. Bei gleicher Konzentration des Desinfiziens und gleicher Einsaat ergaben größere Volumina von Sublimat- oder Salvarsanlsgg. sowohl bei Entwicklungshemmungs- wie bei Abtötungsverss. etwas stärkere Wrkgg. als kleinere. Bezüglich dieser quantitativen Verhältnisse ergab sich kein deutlicher Unterschied zwischen Salvarsan, Sublimat u. Phenol. (Ztschr. f. Hyg. Infekt.-Krankh. **77**. 49—100. 5/3. Berlin. Inst. f. Infektionkrankh. „ROBERT KOCH".) PROSKAUER.

Arthur W. Dox, *Autolyse von Schimmelkulturen. II. Einfluß der Erschöpfung des Mediums auf die Geschwindigkeit der Autolyse von Aspergillus niger.* Verss., ähnlich den früher (Journ. of Biol. Chem. **12**. 227; C. **1912**. II. 1227) beschriebenen, haben ergeben, daß die Autolyse der Kulturen von Aspergillus niger im wesentlichen dem Verschwinden der Kohlenhydrate aus dem Kulturmedium zuzuschreiben ist. Die Autolyse vollzieht sich schneller, wenn die Prodd. der Autolyse entfernt und durch H_2O ersetzt werden. Wurde das Medium in regelmäßigen Zwischenräumen durch Sucroselsg. ersetzt, so nahm die Geschwindigkeit der Autolyse ab. (Journ. of Biol. Chem. **16**. 479—84. Januar. Iowa Agricultural Experiment Station.) HENLE.

Felix Ehrlich, *Neuere Untersuchungen über den Eiweißstoffwechsel der Hefe- und Schimmelpilze.* Der Vf. gibt in einem Vortrag einen Überblick über die Ergebnisse seiner seit dem Jahre 1905 planmäßig durchgeführten Unterss. über den in der Überschrift genannten Gegenstand (vgl. u. a. EHRLICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 883; C. **1912**. I. 1721; EHRLICH, LANGE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2746; C. **1913**. II. 1603). (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 48—52. 27/1. 1914. [9/12. 1913].) SCHMIDT.

Erwin Christeller, *Zur Variabilität des Bacillus bulgaricus.* Der durch mehrtägiges Verweilen auf Milchagar abgespaltene Typus des Bacillus bulgaricus weicht von der Ausgangsform dadurch ab, daß er schon nach 24 Stdn. kräftig auf gewöhnlichem Agar wächst, aber nicht auf Milchagar; dagegen gedeiht er leidlich auf dem BARSIEKOWschen Zuckernährboden, sowie auf Bouillon. In Milch wächst er sehr kümmerlich, und zwar stets in grampositiver Form. Koagulation der Milch vermag er nicht hervorzurufen und verliert bei Wachstum auf Agar die Gramfestigkeit. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **77**. 45—48. 5/3. Berlin. Inst. f. Infektionskrankh. „ROBERT KOCH".) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

John Morris Weiss, *Neuer Fortschritt in der Wertschätzung von Desinfektionsmitteln.* Vf. stellt die Methoden, welche in Amerika, Deutschland u. den übrigen Ländern üblich sind, vergleichend gegenüber und bemerkt, daß die Methode von RIDEAL-WALKER und diejenige des „hygienischen Laboratoriums", welche von ANDERSON und MC CLINTIC modifiziert worden ist, den Vorzug verdienen. (Journ. of the Franklin Institute **175**. 615—26. Juli 1913. Philadelphia.) PROSKAUER.

K. Laubenheimer, *Wohnungsdesinfektion bei Tuberkulose.* Weder Formaldehyd, noch 0,1%ig. Sublimat, noch 5%ig. Kresolseife vermögen Tuberkelbacillen in trockenem Sputum in dicker Schicht nach 9-stdg. Einw. sicher abzutöten. Selbst alle drei Desinfektionsmittel zusammen in den aufgeführten Lsgg. ergeben

keine Summation der Einzelwrkgg., wenn die Lsgg. in solcher Menge auf das Sputum gegeben werden, daß letzteres vollständig bedeckt ist. Eine Verb. von Formaldehyd mit Phobrollsg. scheint dagegen von günstigem Einfluß zu sein. Eine sichere Abtötung der Tuberkelbacillen in trockenem Sputum in dicker Schicht konnte nur mit Chlor-m-kresol (Phobrollsg.) u. 0,5%ig. Sublimatlsg. erzielt werden, vorausgesetzt, daß diese Desinfektionsmittel mindestens 5 Stdn. einwirken konnten. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **77.** 1—21. 5/3. Heidelberg. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Käte Borrmann, *Die Verwendbarkeit des Festalkols für die Hebammenpraxis.* Nach der Analyse der Verfasserin besteht die vorliegende Alkoholseife aus 80% A. und 20% Kernseife. 3 ccm Aufschwemmung eines Staphylococcus aureus, auf eine Packung Festalkol in 3 ccm W. verrieben, ergab nach einer halben Minute Abtötung. Die Wirksamkeit des Mittels übertrifft die Kresolseifenlsg. bedeutend an baktericider Kraft und ist dem reinen 80%ig. A. gleich, wenn nicht höher zu stellen. Trotzdem ist die Händedesinfektion mit Festalkol nicht imstande, absolut sterile Hände zu liefern. Sie ist aber der Alkohol-Sublimatdesinfektion mindestens an die Seite zu stellen, wenn nicht dieser vorzuziehen, und sie ist bedeutend besser als die Alkohol-Kresolseifendesinfektion. (Hygien. Rdsch. **24.** 317—25. 15/3. Freiburg i. B. Hygien. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

A. Schulte im Hofe, *Das Wesen der Tee-, Kakao-, Kaffee- und Tabakfermentationen.* Zusammenfassende Besprechung der einschlägigen Verhältnisse, an Hand eigener und fremder Unterss., und ihr Einfluß auf die Bewertung der einzelnen Prodd. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27.** KÖNIG-Festschrift. 209—25. 15/1. Berlin.) RÜHLE.

Holger Thaysen, *Über den Gehalt des Dorschleberöles an Unverseifbarem.* Vf. hat 18 verschiedene Dorschleberöle nach der von FENDLER angegebenen Arbeitsweise auf ihren Gehalt an Unverseifbarem untersucht. Die hellen Öle enthielten nicht über 1,02% Unverseifbares, während die gelben und braunen Öle einen Gehalt an Unverseifbarem bis zu 5,87% zeigten. Dorschleberöle, die als Arzneibuchware gelten wollen, sollten nicht mehr als 2% Unverseifbares enthalten. Sieht man von den braunen Ölen ab, welche die weiter unten erwähnte *Schwefelsäureprobe* nicht einwandsfrei gaben, so sollte verlangt werden, daß gefärbte Dorschleberöle nicht mehr als 3% Unverseifbares enthalten. Ein höherer Gehalt an Unverseifbarem deutet auf eine Verfälschung mit Eishaileberöl hin, welches auch die Schwefelsäureprobe nicht gibt. Letztere lautet wie folgt. Beim Verreiben von 5 Tropfen Öl mit 1 Tropfen H_2SO_4 muß eine violette, bald in Bräunlichrot übergehende Farbe auftreten. — Der Gehalt des Dorschleberöles an freien Fettsäuren wächst im großen und ganzen mit der Intensität der Farbe des Öles. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **24.** 136—40. [4/2.] Odense.) DÜSTERBEHN.

Th. Omeis, *Über den biologischen Säureabbau im Weine.* (Vgl. S. 62.) Nach einleitenden allgemeinen Bemerkungen werden als Faktoren, die nach den Unterss. verschiedener Forscher, insbesondere auch des Vfs., in den letzten Jahren als für den biologischen Säureabbau im Weine von Einfluß erkannt worden sind, folgende genannt: 1. Temp. des Weines. — 2. Alkoholgehalt des Weines. — 3. Aufrühren der Hefe unmittelbar nach der Hauptgärung. — 4. Zeit des ersten Abstichs des Jungweines. — 5. Grad der Schwefelung der Fässer anläßlich der Abstiche des Weines. — 6. Sehr hoher Gehalt an Äpfelsäure. Vf. berichtet über Unterss., die er in den letzten Jahren an naturreinen und an im Sinne des Weingesetzes verbesserten Frankenweinen über den Einfluß dieser Faktoren auf den biologischen Säureabbau

gemacht hat. Die Ergebnisse sind in Tabellen angeordnet gegeben. Es hat sich gezeigt: 1. Eine Temp. des Gärkellers von 13—15° während mehrerer Wochen — etwa bis kurz vor dem ersten Abstich — ist ein Vorteil für den Eintritt u. Verlauf des Säureabbaus. — 2. Je alkoholreicher die Weine sind, desto langsamer verläuft der Säureabbau. — 3. Das Aufrühren der Hefe befördert den Säureabbau, da der die säureumwandelnden Bakterien enthaltende Trub dadurch schneller mit dem Weine in Berührung kommt. — 4. Da der biologische Säureabbau in der Regel erst einige Zeit nach vollendeter Hauptgärung beginnt, so liegt in dem baldigen Abstich des Jungweines von der Hefe — zumal wenn er sehr sauber geschieht, so daß nur wenig Trub mit in den Wein gelangt — ein störender Faktor für Eintritt u. Verlauf des Säureabbaus. — 5. Das Schwefeln hemmt den Säureabbau je nach dem Grade der Schwefelung mehr oder weniger. — 6. Ein abnorm hoher Gehalt eines Weines an Äpfelsäure (1,89% Mostsäure) scheint als Ursache für die Verhinderung des biologischen Säureabbaus in Frage zu kommen. — Es ergibt sich somit, daß man es bis zu einem gewissen Grade in der Hand hat, bei einem sauren Weine den biologischen Säureabbau herbeizuführen. Reicht dieser nicht hin, die S. eines Weines in ausgiebiger Weise herabzusetzen, so kann man noch die gesetzlich gestattete Entsäuerung mit reinem, gefälltem $CaCO_3$ anwenden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. KÖNIG-Festschrift 226—35. 15/1. Würzburg.) RÜHLE.

F. Seiler, *Über die Zusammensetzung von 1910er Obstweinen aus der Trierer Gegend.* Als hauptsächlichste Obstsorten für die Obstweinbereitung kommen der weiße und der rote „Trierer Weinapfel" und die „Sievenicher Mostbirne" in Betracht. Der Birnenwein wird meist mit Apfelwein verschnitten. Die Obstweine werden in der Trierer Gegend durchweg naturrein getrunken. Die Unterss. wurden im Großen an mehreren Fudern naturreinen Obstweines ausgeführt. Der Gesamtsäureabbau betrug bei 4 Fudern Apfelweines von der Kelterung bis zum August des folgenden Jahres:

	Gesamtsäure als Äpfelsäure g in 100 ccm			
	1.	2.	3.	4.
im Oktober 1910, vor der Gärung	1,45	1,41	1,42	1,33
im August 1911	0,63	0,64	0,77	0,97
Abnahme in % der Gesamtsäure	57	55	46	27

Als wesentliche Kennzeichen der untersuchten 7 Weine (4 Äpfel-, 2 Birnen- u. 1 aus Äpfeln und Birnen gemischter Wein) sind verhältnismäßig hohe Aschen- u. Alkalitätszahlen, sowie Extraktgehalte zu erwähnen und nach beendeter Entw. die fast völlige Umwandlung der ursprünglich vorhandenen Äpfelsäure in Milchsäure und das gänzliche Fehlen der Weinsäure. Wegen der Einzelheiten der Unters. ist das Original einzusehen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. KÖNIG-Festschrift 243—46. 15/1. Trier. Nahrungsmittelunters.-Amt der Stadt. [Vorsteher: WELLENSTEIN].) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Wilhelm Bruns, *Die Bedeutung der Mineralsalze für den Körperhaushalt, im besonderen für die Gicht.* Vf. redet der Anwendung alkal. Mineralsalze bei Gicht und derjenigen kleiner Mengen von KNO_3 bei Asthma das Wort und fordert zu eingehenden Verss. auf. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **24**. 131—36. [2/2.] Elberfeld.) DÜSTERBEHN.

Casimir Funk und **Mackenzie Douglas**, *Studien über Beriberi. VIII. Die Beziehung von Beriberi zu Drüsen innerer Sekretion.* Die histologische Unters. (vgl. S. 1011) verschiedener innersekretorischer Drüsen — Thymus, Hypophyse, Schilddrüse, Nebenniere, Ovarium, Hoden, Niere, Leber, Pankreas, Milz — ergab, daß bei beriberikranken Tauben eine starke Größenabnahme dieser Organe erfolgt. Am ausgesprochensten zeigte sich diese Atrophie an der Thymusdrüse. Die Veränderungen sind verursacht durch den Mangel an Vitaminen, welcher eine Dysfunktion der Organe verursacht. (Journ. of Physiol. **47**. 475—78. 27/2. London. Cancer Hospital. Research Institute.) GUGGENHEIM.

Casimir Funk, *Studien über Beriberi.* X. Mitteilung. *Experimentelle Beweise gegen die toxische Theorie der Beriberi.* Nach ABDERHALDEN und LAMPÉ (Ztschr. f. die gesamte exper. Med. **1**. 296) werden mit gekochtem Reis gefütterte Tauben weniger rasch beriberikrank als die mit ungekochtem Reis ernährten Tiere, eine Tatsache, die mit der Annahme, daß ein im rohen Reis enthaltenes Toxin beim Kochen zerstört wird, für die Intoxikationstheorie der Beriberi gedeutet wurde. Vf. erklärt die Befunde durch quantitative Unterschiede, bedingt durch den Quellungszustand des gekochten Reises. Verfüttert man genau die gleichen Mengen, so erfolgt der Ausbruch der Krankheit bei Eingabe von gekochtem Reis ebenso rasch, bisweilen noch rascher. In gleicher Weise entwickeln sich Beriberisymptome bei Verfütterung einer „vitaminfreien" synthetischen Nahrung — Casein (mit A. extrahiert), Fett, Stärke, Zucker. Durch Extraktion mit A. ließ sich aus Tauben ein vitaminhaltiger Auszug gewinnen, welcher beriberikranke Tauben zu heilen vermochte. Diese heilenden Vitamine konnten auch aus beriberikranken Tauben, allerdings in geringerer Menge, extrahiert werden, ein Befund, der einerseits gegen die Intoxikationstheorie, andererseits dahin gedeutet wird, daß der gesamte Vorrat an Vitaminen nicht mobilisiert werden kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 373—77. 28/2. London. Brompton. Physiol.-chem. Abteil. des Cancer Hospital. Research Inst.) GUGGENHEIM.

Casimir Funk, *Studien über Beriberi. XI. Mitteilung. Die Rolle der Vitamine beim Kohlenhydratstoffwechsel.* Steigende Mengen von kohlenhydratreichen Nahrungsmitteln bewirken an Tauben eine Beschleunigung des Beriberiausbruchs; ebenso ein Zusatz von Stärke oder Zucker zu einer Standarddiät. Da Vf. die Entstehung der Beriberikrankheit durch Vitaminmangel erklärt, so folgt aus obigen Tatsachen, daß die Vitamine beim Kohlenhydratstoffwechsel (Stärke, Zucker) eine aktive Rolle spielen und offenbar für diese Körperklasse viel wichtiger sind, als für andere Nahrungsbestandteile. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 378—80. 28/2. London. Brompton. Physiol.-chem. Abt. d. Cancer Hospital Research Inst.) GUGGENHEIM.

Alfred Dorner, *Über Verteilungsgleichgewichte einiger indifferenter Narkotica.* Nach den Befunden von O. WARBURG ist anzunehmen, daß bei verschiedenen „Außenkonzentrationen" verschiedener Narkotica ihre Konzentrationen an den Wirkungsorten in der Zelle gleich oder ähnlich sind, wenn die gleiche Wrkg. in der Zelle zustande kommt (vgl. WARBURG, ASHER-SPIRO, Ergebnisse der Physiologie **14**. 253). Unterss. des Vf. über die Verteilungsgleichgewichte von *Aceton*, *Heptylalkohol* und *Octylalkohol* bei Anwendung von intakten Vogelerythrocyten u. der Stromata dieser Zellen führten zu folgenden Ergebnissen. Die entfetteten Stromata sind imstande reichliche Mengen Narkoticum zu binden, u. zwar binden sie von einem stärker wirksamen Narkoticum mehr als von einem schwächer wirksamen. Die nicht mit h. A. u. Ä. behandelten Stromata binden erheblich mehr Octylalkohol als die extrahierten Formelemente. Dieser Unterschied beruht entweder darauf, daß das Bindungs-

vermögen der fettartigen Stromatabestandteile erheblich in Betracht kommt, gegenüber dem Bindungsvermögen des Nucleohistons, oder darauf, daß das Nucleohiston durch h. A. und Ä. so verändert wird, daß es weniger Octylalkohol bindet. — Die Bindung der Narkotica an die Stromata beruht nicht auf einer chemischen Bindung. Man kann sagen, daß die an den Stromata gemessenen Gleichgewichte den Adsorptionsgleichgewichten näher stehen als den Verteilungsgleichgewichten im Sinne HENRYS. (Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissensch. Serie B. **1914**. 1—12. 6/3. 1914. [24/12. 1913]. Heidelberg. Med. Klinik.) RONA.

F. Rosenthal und **E. Stein**, *Zur experimentellen Chemotherapie der Pneumokokkeninfektion.* Die von den Vff. geschilderten Verss. beschäftigen sich mit der chemotherapeutischen Wrkg. des *Camphers* auf die experimentelle Pneumokokkeninfektion. Sie zeigen, daß die Campherempfänglichkeit der Pneumokokken keine konstante Eigenschaft der Gruppe darstellt. Je nach dem Verhalten der Pneumokokken gegenüber dem Campher kann man campherempfindliche, campherhalbfeste und campherfeste Pneumokokkenstämme unterscheiden. Im Gegensatz zum Campher entfaltete das *Äthylhydrocuprein* bei allen Pneumokokkenstämmen seine bewährte chemotherapeutische Wrkg. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **20**. 572—97. 10/3. 1914. [28/12. 1913.] Breslau. Mediz. Klin. d. Univ.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

O. Anselmino, *Der Arzneimittelverkehr des Jahres 1913.* (Vgl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **23**. 52; C. **1913**. I. 1453.) Von den vom Vf. besprochenen neuen Arzneimitteln sind folgende im C. noch nicht a. a. O. erwähnt worden. — *Amovin* ist ein mechanisch wirkendes Abführmittel, eine genußfähig gemachte Cellulose, desgl. *Laxogran*, in welchem Senfsamen vorliegen, die mit einem pflanzlichen Aperitivum überzogen sind. — *Synthalin* ist ein Gichtmittel aus der Atophanreihe. — *Agobilin*, ein neues Gallensteinmittel, enthält als Hauptbestandteil cholsaures Sr, $(C_{24}H_{39}O_5)_2Sr \cdot 10H_2O$. — *Gallena* ist ein den Geheimmitteln an die Seite zu stellendes Gallensteinmittel. — *Disotrin* ist ein kombiniertes galenisches Digitalis-Strophanthuspräparat. — *Jodoglobin* ist Dijodtyrosin. — *Jodmetaferrin* ist eine dem Jodtriferrin wesensverwandte Eiweißverb. mit festgebundenem Jod, ein „Ferrijodcaseosometaphosphat". — *Thiophysem* ist das Additionsprod. von Allylthioharnstoff u. Jodäthyl, $C_3H_5NH \cdot CS \cdot NH_2 \cdot C_2H_5J$, mit einem Jodgehalt von 46,6%. — *Lytinol* ist ein Antigonorrhoicum, welches als „Jodunterjodsauresnatrondioxybenzolaluminium" bezeichnet wird. — *Methylenblausilber* enthält 27% Ag, ist in W. kolloidal ll. und ein wenig giftiges, aber stark keimtötendes Mittel. — *Cuprase* ist kolloidales Kupferoxydhydrat, *Elektromartiol* kathodisch zerstäubtes Fe, *Oxinitrito* (Zambeletti) kolloidales Mangansuperoxydhydrat. — *Kalzine* ist Calciumchlorid, gel. in steriler Gelatine. — *Larosan* ist Caseincalcium. — *Tricalcol* ist Caseintricalciumphosphat. — *Romanxan* ist ein dem Tricalcol ähnlich zusammengesetztes Nährmittel; es wird aus Protalbumose des Milcheiweißes, Metaphosphorsäure u. Eisensalzen gewonnen u. mit so viel $NaHCO_3$ versetzt, als zur Lsg. erforderlich ist. — *Niveapräparate* sind in erster Linie Mittel zur Hautpflege. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **24**. 101—23. [5/2.*] Berlin.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Coagulen*-Kocher-Fonio ist ein aus den im Tierblut enthaltenen gerinnungsfördernden Substanzen hergestelltes Blutstillungsmittel, ein körniges, zuckersüß schmeckendes Pulver, welches in 10%ig. wss. Lsg. zur Anwendung gelangt. — *Hessalin* ist ein neuer

Name für das Eucalyptol, und *Hessol* ein solcher für das Eucalyptusöl der Firma Ernst Hess in Klingenthal. — *Hydrasenecion* (Zyma) ist ein titriertes Hydrastispräparat. — *Martol* und *Jecolein* sind zwei neue Lebertranemulsionen der Firma J. E. Stroschein, Berlin, welche 60% Lebertran enthalten. — *Transpirol* wird ein neues Mittel zur Beseitigung des Schweißgeruches genannt, welches aus Homologen der Benzoesäure (Zimtsäure etc.) bestehen soll. — *Digipoten* ist ein neues Digitalispräparat, welches die wirksamen Glucoside der Digitalis in l. Form enthält. — *Novotryposafrol* wird ein Derivat des Tryposafrols genannt, welches ebenso wie dieses Anwendung gegen Trypanosomeninfektion, sowie in der Tierheilkunde findet, die unangenehm abführende Wrkg. des Tryposafrols aber nicht besitzen soll. — *Perydal* ist ein neues, Perubalsam und Formaldehyd enthaltendes Streupulver. — *Apyron* ist (wie das Hydropyrin) acetylsalicylsaures Li. — *Asellomaltyl* ist Maltyl, dem 20% Lebertran und 3% Calciumglycerophosphat zugesetzt sind. — *Epithelogen* ist eine Handelsbezeichnung für Becks Wismutpaste. — *Hydraganit*-Pastillen enthalten 0,5 g Hydrarg. oxycyanat. Dr. Schulte mit oder ohne Zusatz von weinsauren Alkalien. — *Vascosan* ist eine Augensalbengrundlage. — *Ambrine* ist ein in der Anwendung dem Mastisol ähnliches Verbandmittel, welches angeblich aus Paraffin, Wachs u. Kautschuk besteht. — *Arsaferroptin* ist ein Arsen-Lecithin-Eiweißpräparat. — *Arsalyt* wird ein Ersatzpräparat des Salvarsans genannt, welches sich durch geringere Giftigkeit, Fehlen lokaler Rkk., größere Wirksamkeit u. einfachere Anwendungsform auszeichnen soll. — *Boroplasma* ist ein künstlicher Breiumschlag. — *Maltocrystol* ist trockenes Malzextrakt. — *Calcivit* sind Tabletten, die l. Milcheiweiß u. ein leicht verdauliches Eisenpräparat in Verbindung mit Calciumlactat, -phosphat und -carbonat enthalten. — *Dasran* ist ein nach Beintker in seiner Zus. dem Automors und Sanatol nahestehendes Desinfektionsmittel, eine schwarzbraune, trübe, dickliche, saurer reagierende, nach Teer riechende Fl. — *Diuren* ist der Gesamtextrakt der frischen Adonis vernalis. — *Fonabisit* ist eine 10%ig. Lsg. von Formaldehyddisulfit in physiologischer Kochsalzlsg. — *Strophena* (Zyma) enthält in 1‰ig. isotonischer Lsg. die wirksamen Bestandteile der Semen Strophanti Combé, aber weder Farbstoffe, Öle oder Harze. — *Tussilyt*-Klistiere sind gebrauchsfertige Klistiere, die Hydrochininchlorhydrat, zum Teil auch Veronal enthalten. (Pharmaz. Ztg. **59**. 8—9. 3/1. 83. 28/1. 92. 31/1. 146. 18/2. 164. 25/2. 188. 4/3. 215. 14/3. 227. 18/3. 246. 25/3.) Düsterbehn.

C. Mannich und **G. Leemhuis**, *Kodeintabletten.* Angeblich 0,05 g Kodeinphosphat enthaltende, zwischen 0,16 und 0,25 g schwere, aus einer Berliner Versandapotheke stammende Tabletten ergaben bei der Unters. einen Gehalt von nur 0,018 g dieses Alkaloidsalzes. (Apoth.-Ztg. **29**. 194. 7/3. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) Düsterbehn.

Mineralogische und geologische Chemie.

M. Henglein, *Über Kobaltnickelpyrit von Müsen im Siegenschen, ein neues Mineral der Kiesgruppe.* Flächenarm, regulär, pentagonal-hemiedrisch, regellos aggregiert. Nach den untenstehenden Analysen von Kessler, Varga u. A. Henglein wird die Formel $(Co, Ni, Fe)S_2$ geschrieben, Cu und As gelten also als Verunreinigungen, Co, Ni und Fe aber sind in wechselndem Verhältnis zugegen. Der Kobaltnickelpyrit ist l. in HNO_3, undurchsichtig, hat starken Metallglanz u. stahlgraue Farbe. Der Strich ist grauschwarz, der Bruch muschelig, die Spaltbarkeit nach dem Würfel deutlich. Härte 5—5,5, D. 4,716 ± 0,028. Möglicherweise ist das ganz reine, auf der Grube Victoria bei Müsen vorkommende Mineral eisenfrei, also ein Kobaltnickelsulfid.

Co	Ni	Fe	Cu	S	As	Unl.	Summe
9,33	4,37	25,92	0,27	53,37	1,11	—	94,37 [1])
6,61	17,50	21,15	—	53,70	—	1,04	100,00 [2])
10,60	11,70	22,80	—	53,90	—	0,70	99,70

[1]) Unvollständig, wohl infolge von Ni-Verlust. — [2]) Co a. d. Diff.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1914.** 129—34. 1/3. Karlsruhe.) ETZOLD.

Richard Nacken, *Über die chemische Zusammensetzung des Syenits aus dem Plauenschen Grund bei Dresden.* 2 neue Analysen (1 und 2) stimmen sehr gut mit der von WASHINGTON gegebenen (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **22.** 132; C. **1906.** II. 974) überein, so daß das Mittel aus allen dreien (3) ein genaues Bild des chemischen Bestandes des Gesteins gibt. MnO, BaO und SrO wurden in Spuren gefunden:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O (unter 120°)	H_2O (über 120°)	TiO_2	P_2O_5
1.	60,53	16,54	3,05	2,20	2,44	4,92	4,32	4,29	0,66	0,26	0,85	0,31
2.	60,44	16,61	3,10	2,08	2,37	4,82	4,58	4,31	0,65	0,30	0,90	0,28
3.	60,52	16,65	2,97	2,15	2,32	4,73	4,43	4,39	0,64	0,27	0,88	0,29

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1914.** 183—85. 15/3. Leipzig.) ETZOLD.

John Johnston und **H. Adams**, *Über Daubrées Experiment und die Capillarität in Beziehung auf gewisse geologische Probleme.* Die Durchdringlichkeit poröser Substanzen für W. kann man mit dem Atmometer (TAIT, Properties of matter) viel einfacher als mit DAUBRÉEs App. nachweisen, und zwar als Wrkg. capillarer Kräfte. Aus den Capillaritätsgesetzen kann man die Größe des sich unter verschiedenen Bedingungen ergebenden Effektes ableiten. Eine Capillarwrkg. tritt nur ein, wenn eine Trennungsfläche innerhalb der Poren vorhanden ist, sie nimmt mit steigender Temp. stetig ab u. verschwindet bei der kritischen Temp. Nach der Berechnung ist der erreichbare Effekt in irgend welcher beträchtlichen Tiefe im Vergleich zum hydrostatischen Druck der Wassersäule gering, ausgenommen bei Poren von solcher Feinheit, daß die Wassermenge, welche hindurchfließen kann, unendlich klein ist. Für jede Porenweite gibt es eine Tiefe, oberhalb deren hydrostatischer u. Capillaritätsdruck den Gebirgsdruck übertreffen, und unterhalb deren letzterer überwiegt. Bei einem Porendurchmesser von 0,01 μ u. dem normalen Temperaturgradienten (30 m = 1°) halten sich beide Drucke bei 1600 m das Gleichgewicht. Die Capillarität spielt nur eine Rolle, wenn die Poren sehr klein sind. Ist aber die Viscosität des W. 0,005 (entsprechend der Temp. von 30°), so können durch eine Pore von 1 μ Durchmesser jährlich höchstens $15 \cdot 10^{-6}$ ccm W. fließen, und macht das Porenvolumen dabei 10% des Gesteinsvolumens aus, so durchfließen 1 qcm Gestein im Jahr nur 15 ccm W. Sinkt der Porendurchmesser auf 0,01 μ, so erhält man nur 0,0015 ccm für 1 qcm im Jahr, dann würde eine Regenmenge von 1,5 cm Höhe in 1000 Jahren durch eine horizontale Ebene hindurchfließen. Die Zahlen und Ableitungen führen darauf, daß das W. fähig ist, in meßbaren Mengen bis etwa 500 und in kleinen Mengen bis zu etwa 1500 m in die Tiefe zu dringen. Es ergibt sich daraus, welche Schwierigkeiten die Annahme mit sich bringt, daß Magmen durch hinabsickerndes W. beeinflußt werden könnten. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1914.** 171—83. 15/3. Washington.) ETZOLD.

Otto Falkenberg, *Geologisch-petrographische Beschreibung einiger südnorwegischer Schwefelkiesvorkommen mit besonderer Berücksichtigung ihrer Genesis.* Die

Unters. führt dazu, einige Vorkommen als perimagmatische, andere als apomagmatische Gänge im Sinne BERGEATS (Fortschritte der Mineralogie **1912**) aufzufassen, für Guldberg und Östesö aber die Frage nach der Genesis (ob Sedimentation?) noch offen zu lassen. (Ztschr. f. prakt. Geologie **22**. 105—54. März. Kristiania.) ETZOLD.

Erwin Kittl, *Das Kiesvorkommen am Südosthang des Allochet (Monzoni) und einige Bemerkungen zur Entstehung der Kiese.* Nach einer geologisch-petrographischen Beschreibung der Lagerstätte spricht sich Vf. über die Bildungsbedingungen aus. Danach ist der aus Magnetkies und Kupferkies bestehende Teil als kontaktmagmatisch, der pyritische als kontaktpneumatolitisch zu bezeichnen. Für die B. aus dem Magma kommen in Betracht: Magnetkies u. Pyrit in gleichem Verhältnis, für pneumatolytische Entstehung hauptsächlich Pyrit (Magnetkies fraglich), für hydrothermale Pyrit (in weit geringerem Maße Magnetkies). (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **62**. 57—62. 31/1. 77—80. 7/2. Leoben.) ETZOLD.

H. Ochotzky und **Beda Sandkühler**, *Zur Frage der Entstehung des Pfahls im bayrischen Wald.* Vff. haben in Pfahlgesteinen mehrorts Kaolin beobachtet und sind daher der Meinung, daß die Auffassung des Pfahls als Prod. thermaler Tätigkeit mehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1914**. 190—92. 15/3. Würzburg.) ETZOLD.

Charles Moureu und **Adolphe Lepape**, *Helium der schlagenden Wetter und Radioaktivität der Steinkohle.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **153**. 847. 1043; C. **1912**. I. 161. 162.) Die schlagenden Wetter der Grube von Anzin, welche etwa 0,04% Helium enthalten, liefern 12 cbm He pro Tag und 4380 cbm pro Jahr, diejenigen der Grube von Frankenholz, welche 0,027% He enthalten, pro Tag 10 cbm und pro Jahr 3650 cbm He. Dieser großen Heliummenge steht ein solch geringer Radium- und Thoriumgehalt der Steinkohlen gegenüber, daß dieser, wenn überhaupt, nur zu einem sehr kleinen Teil an der B. des He, welches auch hier von Argon, Neon und Xenon begleitet ist, beteiligt sein kann. In 1 g Kohle von Liévin sind $< 0{,}02 \cdot 10^{-12}$ g Ra, in 1 g Kohle von Anzin $< 0{,}01 \cdot 10^{-12}$ g Ra und $< 0{,}01 \cdot 10^{-5}$ g Th, in 1 g Kohle von Lens $0{,}97 \cdot 10^{-12}$ g Ra und $0{,}33 \cdot 10^{-5}$ g Th, in 1 g Kohle von Frankenholz $0{,}04 \cdot 10^{-12}$ g Ra und $0{,}03 \cdot 10^{-5}$ g Th, in 1 g Kohle von Mons $< 0{,}01 \cdot 10^{-12}$ g Ra und $0{,}03 \cdot 10^{-5}$ g Th enthalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 598—603. [2/3.*].) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

Enrique Hauser, *Neue Methode zur Untersuchung und Bestimmung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, die in Mineralwässern gelöst sind.* Man füllt ein Glasgefäß, das mit zwei Hähnen versehen und mit reiner Luft beschickt ist, zu ungefähr 2—4 Fünftel mit dem zu untersuchenden W. an, schüttelt ca. 15 Min. energisch durch und verteilt so das zu untersuchende Gas zwischen W. und Luft. Wenn man dieses Gasgemisch dann verbrennt, hat man einen qualitativen Nachweis, ob ein KW-stoff vorhanden ist. Für eine quantitative Best. kommt aber noch die Gasmenge in Betracht, die im W. gel. geblieben ist. Dieses Volumen läßt sich bestimmen, wenn man mit demselben W. noch einen zweiten Ausschüttelvers. macht. Hat man das erste Mal das Gasvolumen w, das zweite Mal aber w' erhalten, so ist das Gasvolumen, welches beim ersten Male im W. geblieben war, gleich $\frac{w^2}{w - w'}$. Wenn die Löslichkeit des Gases sehr gering ist, so daß man

einen zweiten Ausschüttelvers. nicht mit Erfolg machen kann, so kann man die fehlende Gasmenge nach der Formel $w \frac{v}{v - \sqrt{v \cdot w}}$ berechnen, wo v das Volumen der beim Ausschütteln verwendeten Luftmenge ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 634—37. [2/3.*].) MEYER.

F. Malméjac, *Die Wichtigkeit der Chlorbestimmung für die Überwachung und Beurteilung der Trinkwässer.* Vf. zeigt an einer Reihe von Beispielen, daß die Schwankungen im Chloridgehalt eines Trinkwassers sehr oft von einer solchen der organischen Substanz tierischen Ursprungs und der Keime begleitet ist. Ein bestimmtes Verhältnis zwischen diesen beiden Grundlagen der Wertbest. war jedoch nicht festzustellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 650—52. [2/3.*].) DÜSTERBEHN.

H. Michel, *Beiträge zur Edelsteinkunde. I. Über synthetischen Rubin.* Vf. stellt die Unterscheidungsmerkmale künstlicher und natürlicher Rubine zusammen. An künstlichen Steinen läßt sich bisweilen schon im durchfallenden Licht, bisweilen auch erst nach Einbetten in eine stark lichtbrechende Fl. (Monobromnaphthalin) und bei Beobachtung in geeigneter Richtung eine von den Anwachsschichten des Schmelztropfens herrührende feine Streifung erkennen, die bei Feststellung der übrigen optischen Eigenschaften von der Zonenstruktur natürlicher Steine zu unterscheiden ist. Wenn auch mitunter recht spärlich, so sind doch in Kunststeinen stets Gasbläschen vorhanden, die von den Einschlüssen von Fl. usw. in natürlichen Steinen unterscheidbar sind. Meist gehen von den Facetten künstlicher Rubine feine Risse und Sprünge aus. Einen Anhalt zur Unterscheidung gibt auch der Umstand, daß bei den künstlichen Steinen die optische Achse meist schräg zur Tafelfläche, bei den natürlichen Rubinen aber senkrecht zu ihr steht, wodurch erstere selten die rein rote Farbe aufweisen, sondern gewöhnlich stark dichroitisch sind. Kunststeinen fehlt die „Seide" und der „Schmelz" der Natursteine, die wohl durch feine krystalline Einschlüsse hervorgerufen werden; jene weisen auch nie oder mindestens nur selten Zwillingsbildung auf. Über abweichendes Verhalten gegenüber Radium- und Kathodenstrahlen hat DOELTER berichtet. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1914**. 135—41. 1/3. Wien.) ETZOLD.

Charles Blarez, *Der Nachweis des Fluors im Wein.* Vf. weist darauf hin, daß die von A. GAUTIER vorgeschlagene Methode zum Nachweis des Fluors im Wein (S. 1017) bereits im Jahre 1904 von ihm veröffentlicht worden sei. (Ann. des Falsifications **7**. 65—67. Februar.) DÜSTERBEHN.

A. Quartaroli, *Über die Bestimmung der Nitrate mit Ameisensäure.* Bezugnehmend auf die Kritik MOLINARIS (vgl. S. 1221) an seiner Methode führt Vf. aus, daß bei genauer Innehaltung seiner Vorschrift sich nur N_2O und CO_2 bilden, und daß seine Methode Werte liefert, die von den theoretischen niemals mehr wie um 0,5% abweichen. (Staz. sperim. agrar. ital. **47**. 161—63. Februar. Pisa. Chem. Lab. des techn. Inst.) GRIMME.

Theod. Faber, *Bestimmung von Borsäure in Salbengemischen.* Zur Best. der Borsäure in Unguentum Acidi borici erwärmt man 5 g dieser Salbe mit 30 ccm Glycerin und 50 ccm W. gelinde bis zum Schmelzen des Fettes und titriert nach Zusatz von Phenolphthalein mit n. Kalilauge; 1 ccm der letzteren = 0,062 g Borsäure. Das gleiche Verf. läßt sich auch bei Borsäurelanolinsalben anwenden, da die vom Arzneibuch gestattete Acidität des Wollfettes so gering ist (bis zu 0,5 ccm

Kalilauge pro 100 g), daß der dadurch verursachte Fehler vernachlässigt werden kann. (Pharmaz. Ztg. **59**. 163—64. 25/2. Luxemburg.) DÜSTERBEHN.

André Kling, Victor Genin und **D. Florentin**, *Kritik in bezug auf die Bestimmung des freien Alkalis in der technischen Soda und den Seifen durch die Bariumchloridmethode.* Die bekannte Bariumchloridmethode zur Best. freien Alkalis in technischer Soda gibt keine genauen Resultate, wenn die Soda Salze schwacher SS., wie Na-Silicat, Na-Borat etc., enthält, deren Ba-Salze in W. beträchtlich l. sind und mit den Indicatoren reagieren, als ob BaO selbst vorläge. Die Resultate sind indessen genau, wenn man die Fällung in 50%ig. A. vornimmt. Dieselbe Methode ist anwendbar bei Seifen, welche Silicat und Borat enthalten. Enthält die Seife dagegen nur Fettsäureglyceride, und zwar in der Hauptsache Olein, so hat die Methode keinen sonderlichen Wert, denn das Bariumoleat ist in 50%ig. A., noch löslicher, als in W. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 200—5. 20/2.; Ann. des Falsifications **7**. 81—85. Februar. Paris. Städt. Lab.) DÜSTERBEHN.

Ernst Kratzmann, *Der mikrochemische Nachweis und die Verbreitung des Aluminiums im Pflanzenreich.* Als Reagens dient eine Mischung aus gleichen Teilen einer 2-mol. Lsg. von CsCl und einer 8-mol. H_2SO_4. Bringt man einen Tropfen einer Al-Salzlsg. mit einem gleichgroßen des Reagens durch Zusammenreiben auf einem Objektträger zusammen, so bemerkt man sofort oder in 5—10 Min. je nach der Konzentration B. von Cs-Alaunkrystallen, die eine sehr typische Form haben (Abbildung siehe Original!). Die Größe der Krystalle ist sehr verschieden, 8—10 μ bis 80—90 μ. Die Empfindlichkeit der Rk. erreicht ihre Grenze bei 0,3 μ g $Al(NO_3)_3$, resp. bei 1 μ g $KAl(SO_4)_2$. — Zum *Nachweis von Al-Verbb. in Pflanzenaschen* bringt man einen Teil der Asche auf dem Objektträger mit einem nicht zu kleinen Tropfen des Reagens zusammen. Al wird sich nach kurzer Zeit an den charakteristischen Krystallen zeigen. Ist in der Asche viel $CaCO_3$, so empfiehlt sich die Zugabe von etwas H_2SO_4. — *Nachweis von Al in Pflanzenschnitten.* Der Schnitt wird in das Reagens eingelegt und die Rk. u. Mk. beobachtet. Bei Anwesenheit von Al sieht man die B. der Krystalle zuerst am Schnittrande und auf dem Schnitte. Die Krystalle entstehen stets da, wo das Al lokalisiert ist. — Mit der angegebenen Rk. hat Vf. ca. 130 Pflanzen der verschiedensten Familien auf Al geprüft und kommt zu dem Ergebnis, daß Al als ein im Pflanzenreich weit verbreiteter Körper erklärt werden muß. Manche Pflanzen, z. B. Lycopodium, Vitis, Symplocos, Orites u. Anchusa, sind direkt als Al-Pflanzen zu bezeichnen. Die von RADLKOFER und WEHNERT beschriebenen „Tonerdekörper" in Blättern von Symplocosarten konnten nur bei S. polystachya und S. lanceolata auf diese Art nachgewiesen werden. (Pharm. Post **47**. 101—2. 11/3.; 109—13. 14/3. Wien. Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.) GRIMME.

André Kling und **E. Gelin**, *Neues Verfahren zur Trennung und Bestimmung des Berylliums.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß das *basische Berylliumacetat*, $Be_4O(CH_3COO)_3$ (URBAIN u. LACOMBE, C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 814; C. **1902**. I. 97) im Vakuum (von 19 mm) zwischen 160 und 170° sublimiert, während die Acetate des Al und Fe unter den gleichen Bedingungen unverändert zurückbleiben. Man fällt zunächst die Hydroxyde des Be, Al und Fe unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln durch NH_3 aus, verwandelt diese in Nitrate, glüht letztere bei mäßiger Hitze u. verwandelt die so erhaltenen Oxyde in die Acetate. Letztere werden unter vermindertem Druck in einer Essigsäureatmosphäre zuerst 4 Stdn. auf 160—170°, sodann langsam auf 250° erhitzt und dort 1 Stunde etwa belassen. Den im Schiffchen verbliebenen Rückstand von basischem Fe- u. Al-

Acetat behandelt man zweckmäßig nochmals mit Eg. u. unterwirft ihn einer zweiten Sublimation, um event. vorhandene Spuren von Be zu gewinnen. — Enthält das Oxydgemisch weniger als 50% Be, so empfiehlt es sich, dasselbe zuerst mit konz. Ammoniumcarbonatlsg. zu behandeln, wodurch das gesamte Be zusammen mit geringen Mengen der beiden anderen Oxyde gel. wird. Der Rückstand der Ammoniumcarbonatlsg. wird sodann der Analyse wie angegeben unterworfen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 205—10. 20/2. Paris. Städt. Lab.) DÜSTERBEHN.

Hans Gesell, *Die Prüfung von Zinkstearat.* Zinkstearat findet in der Medizin Anwendung als Antisepticum und Adstringens. Zur Feststellung der Identität scheidet man die S. ab und bestimmt ihren F. Er soll mindestens bei 55—56° liegen. Liegt er unter 55°, so ist die Ware als ölsäurehaltig zu beanstanden. Zur quantitativen Best. der beiden Komponenten verfährt Vf. wie folgt: 5 g Zinkstearat warm mit 10 ccm $^1/_2$-n. HCl zers., darauf titriert man mit $^1/_2$-n. NaOH (Indicator Dimethylorange). Gebundene ccm HCl × Faktor für ZnO, dividiert durch das Gew. des Stearats = ZnO. Die Stearinsäure wird in einem organischen Lösungsmittel aufgenommen u. mit $^1/_2$-n. NaOH titriert. (Amer. Journ. Pharm. **86**. 120—21. März.) GRIMME.

E. Dinslage, *Über Paniermehl.* Nach Besprechung der Untersuchungsergebnisse von 12 Proben verschiedener Paniermehle geht Vf. des näheren auf die Beurteilung ein. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. KÖNIG-Festschrift 173—76. 15/1. 1914. [24/5. 1913.] Münster i. W. Nahrungsmittelunters.-Amt. der Landw. Vers.-Stat.) RÜHLE.

G. Heuser und **C. Haßler**, *Über Rübenkraut.* Die Unters. erstreckte sich auf die Best. von Saccharose, Invertzucker, Mineralstoffen, Säure, Pentosanen und N nach den üblichen Verff., von P_2O_5 (Veraschen von 15 g Substanz mit 1,5 g MgO), der Polarisation (Klären mit Bleiessig und K_2SO_4-Lsg.) und der Alkalität. Der Nachweis eines Zusatzes von Melasse ist möglich, falls er in nicht zu geringer Menge erfolgt ist, an Hand der Werte für P_2O_5, Asche u. Pentosane. Vff. verweisen ferner darauf, daß als weiteres Beurteilungsmerkmal noch das Verhältnis der P_2O_5 zur Asche dienen kann; es betrug P_2O_5 in % der Asche bei Melasse (3 Proben) im Mittel 0,272, bei echtem Rübenkraut (5 Proben) 9,36. Von Rübenkräutern des Handels gaben dafür 3 Proben: 8,16, 10,08 und 11,26%, dagegen 6 Proben 2,68—3,28%. Auf den etwaigen Nutzen der Best. des Betaingehaltes wird verwiesen (vgl. nachfolg. Ref.). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. KÖNIG-Festschrift 177—83. 15/1. Oberhausen [Rhld.] Städt. Unters.-Amt.) RÜHLE.

W. Sutthoff und **J. Großfeld**, *Nachweise von Melasse in Obst- und Rübenkraut.* Nach KÖNIG (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **26**. 273; C. **1913**. II. 1700) lassen Obst- u. Rübenkraut von heute gegen früher einen Rückgang der übrigen Bestandteile zugunsten der Kohlenhydrate erkennen; als Ursache kann hierfür unter anderem die Art der Verarbeitung (Dämpfen unter Druck) des Rohmaterials in Frage kommen, wobei eine teilweise Hydrolyse der Hemicellulosen eintritt. Infolgedessen wird auch der Nachweis von Verfälschungen u. die Unterscheidung von Obst- und Rübenkraut erschwert. Für letzteren Zweck ist noch immer das optische Verhalten und das Verhältnis von Invertzucker zu Saccharose von Bedeutung; es ist auch für den Nachweis der Verfälschung von Obstkraut mit *Melasse* nicht zu entbehren, ist dagegen für die gleiche Verfälschung des Rübenkrautes nur von geringem Nutzen. Zur Ergänzung des vorliegenden spärlichen Analysenmateriales haben Vff. zunächst 14 Proben, darunter 6 Melassen (davon 1 Strontianmelasse), 5 Rübenkraute (davon 1 aus gekochten Rüben herge-

stellt, 2 aus gedämpften Rüben und im Vakuum eingedampft), sowie je 1 Apfel- und Birnenkraut und 1 Hildesheimer Sirup (aus Strontianmelasse) untersucht. Zur Best. des Zuckers u. des optischen Verhaltens wurde die Lsg. 1 : 10 mit Bleiessig und Na_2SO_4-Lsg. geklärt; bei Rübenkraut wurde zuvor, um klare Lsgg. zu erhalten, etwa $^1/_{10}$ vom Gewichte der Substanz an Tannin in Lsg. zugesetzt. Nach den Ergebnissen dieser Unterss. unterscheiden sich die Melassen von den Obst- u. Rübenkrauten durch ihre alkal. Rk., in Verb. mit der hohen Alkalität der Asche, die auch dort vorhanden ist, wo die Melasse neutral reagiert. Weitere Unterscheidungsmerkmale der Melassen von Krauten sind, nach HEUSER u. HASZLER (vgl. vorsteh. Ref.), der Gehalt an P_2O_5, berechnet auf 100 Tle. Asche, und der Gehalt an Pentosanen. Vff. fügen dem noch die Best. des *Betain*-Stickstoffs hinzu; dazu wird wie folgt verfahren: 30 g Substanz löst man in 150 ccm W., schüttelt in einem 300 ccm-Kölbchen nach Zusatz von 30 ccm 10%ig. Tanninlsg. mit 30 ccm Bleiessig und füllt mit gesättigter Na_2SO_4-Lsg. zur Marke auf. 100 ccm des Filtrates fällt man mit dem gleichen Raumteile Phosphorwolframsäure (200 g Na-Wolframat, 120 g Na-Phosphat und 160 ccm konz. H_2SO_4 zu 2 l gel.); nach 48 Stdn. ist die Ausfällung des Basenstickstoffs (Betain neben Cholin u. wenig Xanthin u. Arginin) beendet. Bei 5 Melassen wurden danach im Mittel gefunden (%), *Xanthin*, 0,036, *Arginin* 0,019, *Cholin* 0,111 und *Betain* 0,554. Vergleichende Verss. mit verschiedenen Eiweißfällungsmitteln ließen Bleiessig und Tannin als am geeignetsten für vorliegenden Zweck erkennen. Danach wurde an Basenstickstoff (Fällung nach 3-tägigem Stehen) gefunden (%):

	Gesamt-N	Basen-N
Melasse (4 Proben)	1,996	0,912
Rübenkraut (3 Proben)	0,546	0,109
Apfelkraut	0,285	0,107
Birnenkraut	0,106	0,023
Strontianmelasse	0,471	0,211

Für den Nachweis von (Kalk)-Melasse in Rüben- und Obstkraut ist also am wichtigsten der Gehalt der Probe an P_2O_5 im Verhältnis zur Gesamtasche, an Pentosanen und an Basen-N; für den Nachweis der Strontianmelasse der P_2O_5-Gehalt der Asche, der Sr-Nachweis, sowie die schwache Rechtsdrehung des invertierten Zuckers, was in der Hauptsache auf hohen Raffinosegehalt der Strontianmelasse zurückzuführen ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. KÖNIG-Festschrift 183—91. 15/1. Münster i. W. Landw. Vers.-Stat.) RÜHLE.

Karl Alpers, *Beiträge zur Beurteilung des Schweineschmalzes.* Es wurden selbst ausgelassene Schmalze und Talge, selbst hergestellte schmalzähnliche Fettmischungen, sowie Handelsschmalze untersucht unter besonderer Berücksichtigung des POLENSKEschen (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **29**. 272; C. **1908**. II. 1472) u. des BÖRNERschen Verf. (S. 299) untersucht als Beitrag zur Beurteilung des von einheimischen Tieren gewonnenen Schmalzes. Als Vorprobe wird die Wulstprobe empfohlen; die Krystallisationsprobe bietet ein wertvolles Hilfsmittel für die Beurteilung. Das BÖMERsche Verf., das nur bei einer kleinen Zahl der Proben geprüft werden konnte, hat sich bewährt, und erscheint geeignet, das POLENSKEsche Verf. zu verdrängen. Zusätze von Öl und Cocosfett stören das BÖMERsche Verf. nicht. Die Ergebnisse der Unterss. sind in Tabellen zusammengefaßt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. KÖNIG-Festschrift. 142—52. 15/1. Tübingen. Hyg. Inst. d. Univ. [Vorstand: WOLF.].) RÜHLE.

A. Bömer, *Beiträge zur Kenntnis der Glyceride der Fette und Öle. VIII. Weitere Anwendungen der Schmelzpunktsdifferenz in der Fettanalyse.* Das bereits

früher (S. 299) beschriebene Verf. ist an weiteren Fettmischungen, sowie bei gehärteten Ölen und Gemischen solcher mit Schweinefett, sowie bei anormalen Schweinefetten geprüft worden; außerdem sind einige Verss. der Anwendung dieses Verf. zum Nachweise von Schweinefett in Butter und Gänsefett angestellt worden.

I. Weitere Untersuchungen über den Nachweis von Talgen in Schweinefetten. Nach mit **R. Krönig** ausgeführten Unterss. 1. Nachweis von Talg in Gemischen von Schweinefett mit Pflanzenfetten und -ölen. Es handelte sich hier um die Feststellung, ob der Nachweis von Talg auch möglich ist, wenn daneben noch Pflanzenfette und -öle im Schweinefette vorhanden sind. Da Unterss. über die Art der schwerlöslichsten Glyceride der gebräuchlichsten Pflanzenfette und -öle langwierig sind, wurden einstweilen praktische Verss. an selbst hergestellten Gemischen gleicher Teile Schweinefett und Cocosfett, Erdnuß-, Sesam- u. Baumwollsamenöl ausgeführt, u. an diesen Gemischen nach Zusatz von 2,5 u. 5% Rinds-, Hammel- u. Preßtalg. Es ergab sich, daß bei den Gemischen der ersten Art die gleichen Schmelzpunktsdifferenzen auftreten ($Sg + 2d$ war 74,3 bis 77,1) wie bei dem reinen Schweinefette, und daß bei den Gemischen der zweiten Art zwar nicht 2,5% Talgzusatz, wohl aber bereits 5% erkannt werden konnten ($Sg + 2d$ war bei Rindstalg 69,9—70,4, Hammeltalg 61,3 u. 62,6, Preßtalg 62,1). Da nach den früheren Unterss. (l. c.) in Schweinefett-Talggemischen selbst 10% Talg noch nicht nachweisbar waren, so hängt die Nachweisbarkeit des Talges in solchen Pflanzenöl enthaltenden Gemischen offenbar von dem Verhältnisse des Talges zu dem in dem Gemische vorhandenen Schweinefette ab. Ggw. der genannten Pflanzenfette und -öle stört also das neue Verf. nicht; wahrscheinlich werden sich wohl alle Pflanzenöle ähnlich verhalten, dagegen erscheint dies bei den natürlichen festen Pflanzenfetten, wie Mowrah- und Sheabutter, sehr fraglich. In letzteren Fällen kann aber bei etwaigen abweichenden Schmelzpunktsdifferenzen die Phytosterinacetatprobe Aufklärung schaffen. — 2. Schmelzpunktsdifferenzen von gehärteten Ölen und über deren Nachweis in Schweinefett. Es wurde je eine Probe gehärtetes Baumwollsamen-, Erdnuß- u. Sesamöl untersucht. Die FF. der schwerlöslichsten Glyceride des gehärteten Erdnuß- und Sesamöles liegen bei 70,6 und 71,5, die der entsprechenden Fettsäuren 68,6 und 68,5; sie sind sehr hoch, so daß *Tristearin* vorzuliegen scheint. Die Schmelzpunktsdifferenzen sind in dem Intervall 61—65° sehr niedrig (0—0,6° und 0,4—0,8°) und entsprechen denen der Talge. Bei dem Baumwollsamenöl war die Schmelzpunktsdifferenz etwas größer (2,8°), aber noch wesentlich kleiner als beim Schweinefett gleichen F. Unterss. von Gemischen gleicher Teile Schweinefett u. der genannten gehärteten Öle, sowie außerdem mit gehärtetem Tran u. gehärtetem Cocosfett ergaben, daß derartige Mischungen sich wie Mischungen von Schweinefetten mit Talgen verhalten, u. daß diese gehärteten Fette die Schmelzpunktsdifferenzen anscheinend stärker herabdrücken als Talg. Bei der Prüfung von Schweinefett auf fremde Fette mittels vorstehendem Verf. sind somit folgende Fälle zu unterscheiden: I. Die Schmelzpunktsdifferenz ist normal; es liegt entweder reines Schweinefett vor oder ein Gemisch solchen mit pflanzlichen Fetten oder Ölen, worüber die Phytosterinacetatprobe entscheidet. II. Die Schmelzpunktsdifferenz ist erniedrigt. ($Sg + 2d < 71$.) 1. Die Phytosterinacetatprobe ist negativ. Es liegt Schweinefett mit Zusatz von Talg, gehärtetem Tran oder von beiden vor. 2. Die Phytosterinacetatprobe ist positiv. Dann sind 3 Möglichkeiten gegeben: a) Zusatz von gehärteten Pflanzenfetten oder -ölen. b) Zusatz von Talg- und Pflanzenfetten oder -ölen. c) Zusatz von Talg und gehärteten Pflanzenfetten oder -ölen. — 3. Schmelzpunktsdifferenzen bei sogenannten anormalen Schweinefetten. Es konnte festgestellt werden, daß selbst durch die einseitigste Fütterung von Schweinen mit

Mais, Cocoskuchen, Baumwollsamenmehl und Sesamöl das Schweinefett nicht derartig verändert wird, daß nach dem neuen Verf. ein Talggehalt vorgetäuscht werden könnte.

II. Nachweis von Schweinefett und Talg in Cocosfett. Nach mit **R. Krönig** ausgeführten Unterss. Verss. an selbsthergestellten Gemischen von Cocosfett mit Schweinefett (5 und 10%) und mit Rindstalg (10%) ergaben weit höhere Glyceridschmelzpunkte der letzten Krystallisationen als die des reinen Cocosfettes (*Sg* 47,3°, *Sf* 44,3°), so daß hieran erkannt werden konnte, daß das Cocosfett nicht rein war. Die Schmelzpunktsdifferenzen der 3 Gemische waren für die mit Schweinefett hergestellten Gemische viel größer (5,2 bis 8,3°) als bei den rindstalghaltigen Gemischen (0,1 bis 1,0°); sie stimmten gut mit den entsprechenden Werten der Schweinefette u. Rindstalge selbst überein, und es wird daher innerhalb gewisser Grenzen möglich sein, nachzuweisen, ob in einer angeblich aus Cocosfett oder Palmkernfett hergestellten Margarine Schweinefett, Talge oder Gemische beider vorhanden sind. Bei Palmkernfett wurde gefunden bei der dritten Krystallisation: *Sg* 46,6°, *Sf* 45,6°, *d* 1,0°. Bei Mowrahfett des Handels wurde gefunden *Sg* 61,3—66,3° und Schmelzpunktsdifferenzen —0,7 bis +2,1°.

III. Anwendung der Schmelzpunktsdifferenz zum Nachweise von Schweinefett in Butterfett. Nach mit **R. Ley** ausgeführten Unterss. An 4 Butterfetten und Gemischen mit Schweinfett angestellte Unterss. berechtigen zu der Hoffnung, daß es mit der Schmelzpunktsdifferenz der unlöslichsten Glyceride gelingt, Zusätze von Schweinefett zu Butterfett nachzuweisen.

IV. Versuche über den Nachweis von Schweinefett in Gänsefett. Nach mit **H. Merten** ausgeführten Unterss. Die vorläufigen Verss. ergaben, daß die unlöslichsten Glyceride in den Gemischen mit 20 u. 30% Schweinefett einen wesentlich höheren F. aufweisen, als die reinen Gänsefette, dagegen zeigen die Schmelzpunktsdifferenzen bei reinen Gänsefetten und Gemischen mit Schweinefett keine großen Unterschiede. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. König-Festschrift 153—72. Münster i. W.) Rühle.

C. Mensio und **E. Garino-Canina**, *Chemisch-physikalische Analysen zweier Weine und Auslegung deren Ergebnisse.* Eine kritische Nachprüfung der neuesten physikalisch-chemischen und chemisch-analytischen Weinuntersuchungsmethoden an zwei typischen Weinen der Jahre 1912 und 1913. Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Staz. sperim. agrar. ital. **47**. 119—57. Asti. Weinversuchsstation.) Grimme.

G. Heuser u. **C. Haßler**, *Ein Beitrag zum Nachweise von extrahiertem Paprika.* Die Best. des alkoh. Extrakts versagt bei solchem Paprika, sobald die Extraktion nicht zu weit getrieben wird. Zur Erkennung von Paprikaverfälschungen, insbesondere der Extraktion haben Vff. nach dem Vorgange Arragons (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **49**. 46; C. **1911**. I. 593) die direkte Jodzahlbest. als sehr geeignet erkannt. Es werden 1 g des gepulverten Paprika in etwa 20 ccm Chlf. gel., wie üblich mit 25 ccm Hüblscher Jodlsg. versetzt und nach 6 Stdn. mit Thiosulfat zurücktitriert. Bis weiteres Material vorliegt, schlagen Vff. vor, Paprika mit einer direkten Jodzahl von 25 an abwärts als verdächtig und von 20 an als verfälscht anzusehen. Für den Ätherextrakt werden die entsprechenden Grenzen zu 12% und zu 8% vorgeschlagen. Entgegen v. Sigmond u. Vuk (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **22**. 599; C. **1912**. I. 369) genügt bei Best. des Extraktes eine Extraktionsdauer von 16 Stdn. völlig. Zur Veinfachung u. schnelleren Best. des Ätherextrakts, der eine bessere Grundlage für die Beurteilung bietet als der Alkoholextrakt,

empfehlen Vff. die abgeänderte Ausführung nach GOTTLIEB-RÖSE. Es werden dazu 2 g mit 15—20 ccm verd. HCl versetzt und 5—10 Minuten gekocht (im Erlenmeyer von 200 ccm, mit Glasbirne bedeckt). Dann wird mit h. W. in einen 100 ccm fassenden Schüttelzylinder gespült bis die Fl. etwa 45 ccm beträgt; nach dem Abkühlen auf etwa 25° wird zunächst mit 25 ccm Ä. nachgespült u. geschüttelt u. dann ebenso mit 25 ccm PAe. Nach dem Absitzen spült man etwa an den Wänden haftende Paprikateilchen tropfenweise mit absolutem A. ab u. kann nach 5—6 Stdn. einen gewissen Anteil abpipettieren, verdunsten und den Rückstand wägen.

Vff. schlagen vor, an Stelle des Alkoholextrakts den Ätherextrakt zu setzen, der im wesentlichen nur die Stoffe enthält, an die die Wertschätzung des Paprikas als Gewürz gebunden ist, nämlich Capsaicin, die fettartigen Stoffe u. das Capsicumrot. Ferner bleibt der Ätherextrakt im allgemeinen konstant, während der Gesamtextrakt nach 14—21 Monaten Lagerung nach BEYTHIEN u. ATENSTÄDT (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 363; C. **1910**. I. 1802) um 8,7—17% des Gesamtextrakts abnimmt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. KÖNIG-Festschrift 201—9. 15/1. Oberhausen. Städt. Unters.-Amt.) RÜHLE.

Otto Frey, *Über die Prüfung des Spiritus camphoratus und Oleum camphoratum nach Pharm. Austr. VIII.* Die Angaben der Pharm. Austr. VIII hinsichtlich der D. des Campherspiritus sind auch nach der amtlichen Korrektur noch ungenau. Das gleiche ist der Fall mit der zur Wertbest. des Campherspiritus vorgeschriebenen Wassermenge. Die Vorschrift zur Best. des Camphergehaltes im Campheröl ist unbrauchbar. Vf. empfiehlt die Best. der VZ. des Campheröles, die zwischen 140 u. 145 — vorgeschrieben ist Sesamöl als Lösungsmittel des Camphers — liegt. Die Berechnung kann unter Zugrundelegung von 142,5 als mittlere VZ. des Campheröles und 190 als mittlere VZ. des reinen Sesamöles vorgenommen werden. Eine gleichzeitige polarimetrische Prüfung ist angebracht. (Pharm. Post **47**. 85—86. 4/3.) DÜSTERBEHN.

R. Wasicky, *Der mikrochemische Nachweis von Strychnin und Brucin im Samen von Strychnos nux vomica L.* Die Arbeit des Vfs. bringt eine Nachprüfung der vielen Mitteilungen der Literatur. Es lassen sich folgende Schlüsse daraus ziehen: Alkaloidreagenzien anorganischer Natur sind zum Nachweis von Brucin neben Strychnin in pflanzlichen Präparaten im allgemeinen wenig geeignet. Die Reagenzien von MAYER und MARMÉ zeigen nur Strychnin an. Jodjodkalium gibt Mischkrystalle beider Alkaloide, Goldchlorid läßt eine gewisse Unterscheidung zu. Ferrocyankalium gestattet vorzüglich den Nachweis der Lokalisation von Strychnin. Das beste Reagens zum Nachweis von Brucin neben Strychnin im Lösungstropfen ist unzweifelhaft Pikrolonsäure. Sie gibt mit Strychnin kleine, schlanke, doppelbrechende Nadeln, die sich zu schwach gelblich gefärbten, zierlich dendritisch verzweigten Gebilden auswachsen. Schwaches Erwärmen verändert die Krystallform nicht. Brucin gibt unter gleichen Umständen einen flockigen Nd., der bei gelindem Erwärmen in stark polarisierende, zu Rosetten oder Sternen vereinigte, rhombische oder deltoidähnliche Krystalle übergeht. Die Rk. ist so scharf, daß der Nachweis beider Alkaloide in minimalen Spuren der gepulverten Droge oder im Abdampfrückstand von fl. Strychnospräparaten gelingt. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **52**. 35. 14/2. 41—42. 21/2. 53—55. 28/2. 67—69. 7/3. Wien. Pharmakognost. Inst. d. Univ.) GRIMME.

J. Rühle, *Über den Nachweis von Saponin.* III. Mitteilung. (II. vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **23**. 566; C. **1912**. II. 387.) I. Bei Unters. von mit Teerfarbstoffen gefärbten Brauselimonaden gelangen diese Farbstoffe mit

in die saponinhaltigen Rückstände, die zum Nachweise des Saponins auf ihre hämolytischen Eigenschaften geprüft werden. Es war deshalb wichtig, zu wissen, ob diese Farbstoffe etwa selbst hämolytisch wirken. Bei Prüfung von 8 solchen, roten, gelben u. grünen Farbstoffen, die sämtlich zur Herst. von Brauselimonaden dienten, ließ sich in keinem Falle, weder im Glase, noch u. Mk. eine hämolytische Wirksamkeit der Farbstoffe nachweisen. Gleichzeitig wurden auch 6 Grundstoffe zur Herstellung von Brauselimonaden auf Gehalt an Saponin geprüft; die Grundstoffe waren tiefgefärbte (grün, gelb, rot) Fll. von, namentlich nach entsprechender Verdünnung, ausgesprochenem Fruchtgeruch. Sämtliche 6 Grundstoffe enthielten Saponin, ein Zeichen der anscheinend in weitem Umfange stattfindenden Verwendung des Saponins bei der Herst. von Brauselimonaden. — II. Weiterhin werden einige neuere Arbeiten von SORMANI (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **23.** 561; C. **1912.** II. 386), HALBERKANN (Deutsche Mineralwasserfabrikanten-Ztg. **1912.** Nr. 25—30; C. **1913.** I. 852) u. ROSENTHALER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **25.** 154; C. **1913.** I. 1142) kurz besprochen. Gegenüber ersterem wird darauf hingewiesen, daß GADAMER bereits 1909 (Lehrbuch der chemischen Toxikologie) die Hämolyse zum Nachweise des Saponins verwendet, spätestens von da ab also diesbezügliche Prioritätsansprüche entfallen und es sich nur mehr noch um die Durcharbeitung dieses Nachweises handeln kann. Die Löslichkeit verschiedener *Saponine* und *Sapogenine* in Äther (D.A.B. V. D. 0,720) wurde bestimmt für:

1.	Saponin	RIEDEL	aus Seifenwurzel	zu	0,16 : 1000
2.	„	MERCK	„ „	„	0,30 : 1000
3.	„	STHAMER	„ Quillajarinde	„	0,25 : 1000
4.	„	MERCK	„ Guajacrinde	„	0,18 : 1000
5.	Sapogenin aus Saponin 1.			„	1,63 : 1000
6.	„ „ „ 3.			„	1,00 : 1000.

Es ist also Sapogenin bedeutend löslicher in Ä. als Saponin, und es ist deshalb bei der Darst. des letzteren möglichst jede Anwendung von Wärme zu vermeiden, um der B. von Sapogenin vorzubeugen, das nach dem Ausschütteln mit Phenol bei seiner Unlöslichkeit in W. in den Ä. übergehen u. sich dem Nachweise entziehen würde.

III. Prüfung von Sapogeninen auf hämolytische Wirksamkeit. Zur Darst. von Sapogenin wurden 10 g Saponin in 250 ccm W. gel., 250 ccm 5%ig. HCl zugefügt und auf dem sd. Wasserbade erhitzt. Das Sapogenin entsteht ziemlich plötzlich als flockiger Nd., der durch zweimaliges Ausschütteln mit je 250 ccm Essigester in diesen übergeht; diese Lsg. wird mit wenig W. frei von HCl gewaschen, durch ein trockenes Filter filtriert u. eingedampft. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. Aus Saponin MERCK und STHAMER erhaltene Sapogenine waren weiße, in W. unl., in Sodalsg. ll. und darin schaumerregende Körper. Ein aus Guajacrindensaponin MERCK gewonnenes war noch sehr unrein. Unter „Sapogenin" sollen lediglich die Stoffe kurz bezeichnet werden, die aus Saponinen durch hydrolytische Spaltung mit 2,5%ig. HCl in der Wärme entstehen, ohne daß ein Urteil über den Umfang der Hydrolyse abgegeben werden soll. Zur Prüfung auf hämolytische Wirksamkeit wurden die 3 Sapogenine in W. aufgeschwemmt, Sodalsg. (1 : 10) bis zur Lsg. zugefügt, dann nach ROSENTHALER (l. c.) eingedampft, der Rückstand mit 70%ig. A. ausgezogen, die Lsg. eingedampft und der Rückstand im Verhältnisse 0,5 : 1000 in W. gel. Eine solche Lsg. jedes der 3 Sapogenine ließ sowohl im Glase als auch u. Mk. eine schwache aber deutliche hämolytische Wirksamkeit erkennen.

IV. Untersuchung des Guajacrindensaponins auf hämolytische Wirksamkeit. KOBERT (Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen, Stuttgart,

FERD. ENKE, 1904, S. 100) empfiehlt das neutrale Guajacrindensaponin wegen seiner fast völligen Ungiftigkeit als Ersatz der Quillaja- und Seifenwurzelsaponine. Das vom Vf. verwendete Guajacrindensaponin wirkte schwach aber deutlich hämolytisch, was auf einen Gehalt an *Guajacrindensaponinsäure* neben dem *neutralen Guajacrindensaponin* zurückgeführt werden konnte. Deswegen führte Vf. an seinem Präparat die Trennung beider nach KOBERT (l. c., S. 7) durch, die auf der Fällung des sauren Anteiles durch neutrales, des neutralen durch basisches Bleiacetat beruht. Aus 10 g Saponin wurden danach erhalten 1,51 g des sauren und 4,81 g des neutralen Anteiles; beide Saponine waren weiße, pulverige, zum Husten reizende Stoffe, die in wss. Lsg. stark schäumten. Es zeigte sich nun — Einzelheiten der Verss. vgl. Original —, daß beide Saponine noch in Verdünnungen 1 : 1000 vollvollkommene, und in Verdünnungen 1 : 5000 teilweise Hämolyse ausüben, u. zwar das saure Saponin in etwas stärkerem Maße als das neutrale. — V. Die weiteren Ausführungen betreffen die Beurteilung eines Zusatzes von Saponin zu schäumenden Getränken. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. KÖNIG-Festschrift 192—200. 15/1. 1914. [1/10. 1913.] Stettin. Chem. Unters.-Amt d. Kgl. Auslandfleischbeschaustelle.) RÜHLE.

Technische Chemie.

Die Elektrometallurgie *des Stahls.* Es werden die gebräuchlichen *elektrischen Öfen* kurz beschrieben: der STASSANO-, HÉROULT-, GIROD-, GIFFRE-, KJELLIN-, FRICK- u. RÖCHLING-RODENHAUSERsche Ofen. Dann werden einige Bemerkungen über die Verbreitung der verschiedenen Öfen gemacht, sowie einige Zahlen über den Energieverbrauch u. die thermische Aufwendung gegeben. (Elektrochem. Ztschr. **20**. 218—21. Nov. 245—49. Dez. 1913.) MEYER.

A. N. Talbot und **W. G. Stromquist**, *Versuche zur Enteisenung des Wassers.* Vff. teilen Versuche mit, ein Wasser mit 2 mg Eisen im Liter zu enteisenen. Es gelang dies durch Lüftung und Filtration am besten (s. nachstehendes Referat). Sedimentierungsverfahren erwiesen sich nicht als praktisch. Sand- und Kiesfilter halten das Eisen genügend zurück. (University of Illinois Bulletin **9**. 121—25. 25/3. 1912.) PROSKAUER.

Arthur N. Talbot, *Enteisenung eines Tiefbrunnenwassers.* Illinois bezieht sein Wasser aus 140—150 m tiefen Brunnen, welche ein Wasser liefern mit 2 mg Eisen und 40 mg CO_2. Unterwegs nimmt das W. Sauerstoff auf, läßt dabei Eisen fallen und gibt zum Wachstum der Crenothrix Veranlassung, wobei alle Mißstände eines eisenhaltigen Wassers zum Vorschein kommen, namentlich in den toten Strängen der Rohrleitung. Es wurden daher Verss. angestellt, das Wasser auf alle mögliche Weise zu enteisenen, wobei sich Lüftung und Filtration als die besten Verfahren erwiesen. Die Verss. wurden auch in der Weise betrieben, daß das Wasser von einem Gefäß in ein anderes fallen gelassen wurde, worauf es eine Reihe von Kies- und Sandfiltern passierte, und zwar von unten nach oben u. schließlich von oben nach unten. Dabei wurde festgestellt, welchen Anteil die verschiedenen Filter bei verschiedener Geschwindigkeit an der Enteisenung hatten. Bei einer Reihe von Verss. gelang die Enteisenung nicht, u. zwar aus dem Grunde, weil sich schleimige Mikroorganismen ansiedelten, die den zugeführten Sauerstoff wieder verzehrten. (University of Illinois Bulletin **9**. 126—32. 25/3. 1912.) PROSKAUER.

R. Murdfield, *Über ein Verfahren zur künstlichen Alterung von Wein.* Das Verf. beruht nach den Angaben der Vertriebsgesellschaft darin, daß Sauerstoff in

feinster Verteilung in die zu behandelnde Fl. eingeleitet und durch dunkle elektrische Entladung hochgespannter u. hochfrequenter Wechselströme in Ozon übergeführt wird. Diese Ozonisierung soll junge oder frisch verschnittene Weine in möglichst kurzer Zeit reif und verbrauchsfähig machen. Gegenüber diesen Angaben erhebt Vf. Bedenken, die bereits durch rein theoretische Betrachtung entstehen; denn das Reifen und Altern des Weines wird nicht nur durch Oxydationsvorgänge bedingt, sondern ebenso auch durch Wrkgg. bakteriellen und enzymatischen Ursprunges, die durch die Einw. des Ozons aus wissenschaftlichen Gründen eher benachteiligt als gefördert werden müssen. In der Tat haben Verss. des Vfs., derentwegen auf das Original verwiesen werden muß, dargetan, daß das beschriebene Verf. die natürliche Reifung von Wein in wissenschaftlich u. technisch einwandfreier Weise nicht ersetzen oder beschleunigen kann. Es steht aber auch mit § 4 des Weingesetzes vom 7/4. 1909 im Widerspruche und ist somit für Wein auch als gesetzlich unzulässig anzusehen. Dagegen ist es für die Veredelung und Alterung von Spirituosen gesetzlich nicht verboten, und es ist nicht ausgeschlossen, daß es hier zu praktisch brauchbaren Ergebnissen führt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. König-Festschrift 236—43. 15/1. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) Rühle.

Wislicenus, *Die Verwendung der Sprengstoffe in der Forstwirtschaft.* Orientierender Vortrag. (Bericht über die 57. Versammlung des Sächsischen Forstvereins 9—14. 20/3. Tharandt.) Höhn.

Patente.

Kl. 8a. Nr. 272525 vom 15/12. 1912. [3/4. 1914].

Emil Gminder, Reutlingen, *Verfahren zum Behandeln von Faserstoffen für Bleichzwecke mit Ozon.* In eine zur Behandlung der Faserstoffe dienende Schleuder wird während des Schleuderprozesses ozonisierter Wasserstaub eingeführt, welcher durch Zerstäuben von W. durch einen ozonisierten Luftstrom erzeugt wird.

Kl. 12d. Nr. 272383 vom 22/7. 1913. [30/3. 1914].

Gesellschaft für Elektroosmose m. b. G., Frankfurt a/M., *Verfahren und Einrichtung zur Durchführung elektroosmotischer Prozesse.* Es wurde gefunden, daß man den elektroosmotischen Vorgang in seiner Wirksamkeit steigern kann, wenn man der Suspension Gelegenheit gibt, bei ihrem Hinströmen nach der Anode eine im Verhältnis zur Anodenfläche möglichst große Kathodenfläche zu bestreichen, so daß die Suspension auf einem möglichst langen Weg der Kathodenwrkg. ausgesetzt wird, und dadurch eine stärkere Fraktionierung erfolgt. Man kann z. B. die Kathode aus zahlreichen, nach der Anode zu offenen Röhren, Kammern o. dgl. zusammensetzen, sie in Form von Rippenkörnern oder lamellenartig ausbilden usw., in welchen Fällen der Suspensionsstrom in durch kathodische Flächen begrenzte Einzelströme aufgelöst erscheint.

Kl. 12g. Nr. 272385 vom 10/12. 1912. [30/3. 1914].

Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft, Neuhausen, Schweiz, *Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung von Reaktionen zwischen festen Körpern und Gasen bei hoher Temperatur ohne Änderung des Aggregatzustandes der Substanzen*, gekennzeichnet durch die Verwendung eines trichterförmigen Herdes, über dessen Mitte sich eine Wärmequelle befindet, und an welchem Vorrichtungen angebracht sind, mittels deren die zu behandelnden festen Stoffe spiralförmig von der äußeren

Aufgabestelle nach der Mitte des Herdes wandern, wobei sie sich an den von innen nach außen über den Herd abströmenden h. Gasen vorwärmen und durch die im tiefsten Punkt des Herdes angebrachte, dem Gaseintritt dienende Öffnung abgeführt werden.

Kl. 12i. Nr. 272474 vom 31/12. 1911. [2/4. 1914].

Walther Feld, Linz a/Rhein, *Verfahren zur Gewinnung von Schwefel durch Einwirkenlassen von Schwefeldioxyd auf Schwefelwasserstoff.* Es hat sich gezeigt, daß *Schwefelwasserstoff* und *schweflige Säure* in Ggw. eines Thiosulfats sich schnell umsetzen, ohne daß sich vorher ein Sulfid bildet. Zur Erzielung der vollständigen Oxydation des Schwefelwasserstoffs ist es notwendig, daß auf 2 Mol. Schwefelwasserstoff wenigstens 1 Mol. schwefliger S., bezw. auf 1 Gewichtsteil Schwefelwasserstoff wenigstens 1 Gewichtsteil schwefliger S. vorhanden sind. Ein Überschuß an schwefliger S. schadet nichts. Der Überschuß an schwefliger S. wird dabei durch das Thiosulfat vollständig, und zwar hauptsächlich unter B. von Polythionat und gelegentlich etwas Sulfat gebunden. Die Anwendung eines Überschusses von schwefliger S. wird durch die Verwendung von Thiosulfaten solcher Metalle ermöglicht, welche keine unl. Sulfide bilden, weil bei diesen die Gefahr einer ungenügenden Bindung der schwefligen S. nicht eintritt. Die Vollständigkeit der Rk. wird nicht gestört, wenn neben Schwefelwasserstoff auch Ammoniak im Gase vorhanden ist. Die Zufuhr an schwefliger S. muß in diesem Falle entsprechend dem Ammoniakgehalte gesteigert werden, u. zwar um mindestens 2 Gewichtsteile schwefliger S. auf 1 Gewichtsteil Ammoniak.

Kl. 12i. Nr. 272475 vom 8/3. 1912. [3/4. 1914].

Walther Feld, Linz a/Rhein, *Verfahren zur Gewinnung von Schwefel und schwefelsauren Salzen aus Polythionatlösungen durch abwechselnde Behandlung derselben mit Gasen, Dämpfen oder Flüssigkeiten, welche Reduktionsmittel (Ammoniak oder Schwefelwasserstoff oder beide gemeinsam) enthalten, und mit schwefliger Säure,* dadurch gekennzeichnet, daß man eine zur vollständigen Oxydation des vorhandenen Thiosulfats zu Polythionat ungenügende Menge schwefliger S. zuführt, so daß sowohl während der Aufnahme der Reduktionsmittel und der B. von Thiosulfaten, als auch während der Zurückbildung der Thiosulfate in Polythionat unverändertes Thiosulfat vorhanden ist.

Kl. 12k. Nr. 272601 vom 11/4. 1911. [4/4. 1914].

Heinrich Koppers, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak aus ammoniakhaltigen Gasen oder Dämpfen mit Abstumpfung der freien Säure durch Ammoniak.* Es wird ein Teil der ammoniakhaltigen Gase oder Dämpfe in den oberen Teil der Absorptionsflüssigkeit, der andere dagegen am Boden des Sättigungskastens in unmittelbarer Nähe der Entnahmestelle für das Salz eingeleitet.

Kl. 12k. Nr. 272637 vom 30/8. 1912. [4/4. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 223408; C. 1910. II. 347.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Ammoniak durch katalytische Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff bei erhöhter Temperatur mittels Osmium als Katalysator.* Es hat sich gezeigt, daß sich *Osmium* in besonders einfacher und vorteilhafter Weise auf die Träger aufbringen läßt, wenn man dasselbe in Form der Alkalisalze seiner Sauerstoffverbb. anwendet. Zweckmäßig geht man von einer Lsg. der Osmate aus. Es wird bei der nachfolgenden Reduktion das Metall mit sehr großer Oberflächenentwicklung

erhalten, und das anwesende Alkali erhöht noch die katalytische Wrkg. Unter Umständen können weitere Aktivatoren zugefügt werden.

Kl. 12i. Nr. 272476 vom 8/7. 1913. [31/3. 1914].

Lauritz Thorkild Schouboe Madsen, Kopenhagen, *Verfahren zur elektrolytischen Alkaliherstellung unter Anwendung einer Kathode aus Quecksilber.* Um eine größere Konzentration des Alkaliamalgams zu erreichen, wird als Elektrolyt eine Salze von mehreren Alkalimetallen enthaltende Lsg. benutzt. Bei einem Vers. wurde eine Lsg. von 3 Gewichtsteilen Chlorkalium u. 4 Gewichtsteilen Chlornatrium elektrolysiert, wobei das Amalgam 0,8% Alkalimetall enthielt, in welchem auf 1 Gewichtsteil Kalium etwa 5 Gewichtsteile Natrium kamen.

Kl. 12m. Nr. 272429 vom 7/9. 1913. [30/3. 1914].

Fritz Glaser, Wiesbaden, *Verfahren zur Abscheidung von Mesothorium und Thorium X aus thoriumhaltigen Materialien.* Monazitsand wird in bekannter Weise mit technischer Schwefelsäure aufgeschlossen. Das erkaltete Reaktionsprod. wird unter Umrühren u. unter Vermeidung von Erwärmung in W. eingetragen. Nachdem sich das Thorium usw. aufgelöst hat, gibt man zu der milchigen Fl. unter lebhaftem Umrühren Bleiacetat hinzu und filtriert nach 24 Stdn. ab. Die radioaktiven Körper *Mesothorium* und *Thorium X* befinden sich dann in dem unl. Anteil und werden von dem Thorium und Radiothorium durch Abfiltrieren, von Blei durch Schwefelwasserstoff getrennt.

Kl. 12o. Nr. 272289 vom 30/1. 1913. [28/3. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung aromatischer Quecksilberverbindungen*, darin bestehend, daß man aromatische Arsenverbb., welche dreiwertiges Arsen enthalten, mit Quecksilberoxyd oder Quecksilbersalzen behandelt. — Die Lsg. von *Phenylarsenoxyd* in Natronlauge gibt mit Quecksilberchlorid *Quecksilberdiphenyl*, glänzende Nädelchen, F. 121—122°. — Die Lsg. von *p-Aminophenylarsenoxyd* in Natronlauge liefert mit Quecksilberoxyd *Quecksilberanilin*, $Hg(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$, Nadeln (aus Chlf.), F. 174°. — Das aus *3-Nitro-4-oxyphenylarsenoxyd*, Natronlauge und Quecksilberchlorid dargestellte *Quecksilberbisnitrophenol* bildet Nädelchen (aus Aceton oder aus der Pyridinlsg. durch A.), schm. noch nicht bei 270°; in Natronlauge ll. — Das aus *Aminooxyphenylarsinsäure*, Eg., Salzsäure, Jodwasserstoff u. schwefliger S. dargestellte salzsaure *3-Amino-4-oxyphenylarsenchlorid* liefert mit Natronlauge u. Quecksilberchlorid eine Quecksilberverb., die beim Ansäuern mit Essigsäure als weißer Nd. erhalten wird, sie bildet kleine Nädelchen (aus Pyridin durch A.). — Die Quecksilberverb. aus Arsenophenylglycinnatrium u. Quecksilberoxyd ist in Sodalsg. l. — Das Prod. aus salzsaurem *Phenylglycinarsenchlorid* und Quecksilberchlorid ist ein weißer Nd., in Alkalien ll.; es ist wahrscheinlich ein *p-Phenylglycinquecksilberchlorid*, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$, u. gibt mit Zinnoxydulnatrium sofort eine starke Fällung. — Die Prodd. sollen therapeutischen Zwecken dienen.

Kl. 12o. Nr. 272337 vom 26/7. 1912. [27/3. 1914].

Adolf Grün, Krammel b. Aussig a. E., *Verfahren zur Darstellung von Glycerinhalogenhydrinen und Polyoxyfettsäureestern*, dadurch gekennzeichnet, daß die Triglyceride von Oxyfettsäuren unverdünnt oder in Lsg. mit der berechneten Menge oder einem Überschuß von Halogenwasserstoffsäuren in Gasform oder gelöst in A. unter Druck zur Rk. gebracht werden. Es verlaufen mehrere chemische Rkk. nebeneinander, bezw. nacheinander, so z. B. im Falle der Einw. alkoh. Salzsäure auf *Ricinusöl* die folgenden: 1. Das Triglycerid wird durch den Chlorwasserstoff in

freie *Ricinolsäure* und in Ricinolsäureester der Chlorhydrine zerlegt. 2. Die Chlorhydrin-Ricinolsäureester werden weiterhin gespalten in freie *Chlorhydrine* u. Ricinolsäure. 3. Die Ricinolsäure wird durch die wasserentziehende Wrkg. des Chlorwasserstoffes kondensiert, und zwar bildet sich unter Abspaltung von 1 Mol. W. aus 2 Mol. Ricinolsäure die *Diricinolsäure* und durch Austritt von 2 Mol. W. aus 3 Mol. Ricinolsäure *Triricinolsäure*. 4. Die so entstandenen Polyricinolsäuren werden durch den A., bei Ggw. des verbleibenden Überschusses von Chlorwasserstoff, in ihre Äthyl- (bezw. Methylester) verwandelt. Die Hauptprodd. der Rkk. sind *Glycerinmonochlorhydrin*, *Glycerindichlorhydrin* und *Polyricinolsäureester*, doch enthält das Rohprod. auch noch geringe Mengen von Glycerin und freier Di- u. Triricinolsäure. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *Ricinusöl* und von oxydiertem *Leinöl*. — Die Polyoxyfettsäureester sind gelb bis braun gefärbte Öle; sie unterscheiden sich von den Oxysäuren und deren Glyceriden durch die Löslichkeit in Benzin, Petroleum usw. Besonders charakteristisch ist der Unterschied in der Konsistenz gegenüber den Ausgangsprodd. bei den Polyestern aus gesättigten Oxyfettsäureglyceriden. Während z. B. das Glycerid der 12-Oxystearinsäure (gehärtetes Ricinusöl) eine feste, sehr harte Krystallmasse bildet, die erst bei etwa 80° schmilzt, sind die daraus dargestellten Polyoxystearinsäureester (z. B. Di-12-oxystearinsäuremethylester, Di-12-oxystearinsäureäthylester, Tri-12-oxystearinsäureäthylester u. a. m.) Fll., die beim längeren Stehen bloß gallertartig erstarren oder nur eine relativ geringe Ausscheidung weicher Krystalle geben. Die Polyoxyfettsäureester bilden den Ausgangsstoff für die Herst. technischer Kunststoffe, z. B. der Textilindustrie.

Kl. 12o. Nr. 272530 vom 15/5. 1913. [3/4. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Acetessiganilid-p-carbonsäure.* Es wurde gefunden, daß man die *Acetessiganilid-p-carbonsäureester*, die man durch Erhitzen von p-Aminobenzoesäureester mit Acetessigester für sich oder in Ggw. eines geeigneten Verdünnungsmittels erhält, durch Behandeln mit Ätzalkalien in die freie Carbonsäure überführen kann, ohne daß auffallenderweise eine weitere Aufspaltung des Moleküls stattfindet. Die *Acetessiganilid-p-carbonsäure* schm. unter Zers. bei 185°, sie hat sich als wertvolle Komponente für die Darst. von Azofarbstoffen erwiesen.

Kl. 12p. Nr. 272516 vom 7/7. 1912. [31/3. 1914].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von auch nach dem Eindampfen in Wasser löslichen Aluminiumacetatverbindungen*, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Aluminiumacetatlsg. Hexamethylentetramin mit oder ohne Zusatz von die Löslichkeit des Aluminiumacetats in W. erhöhenden Verbb., wie Glycerin, Mannit, Citronensäure, Milchsäure oder Weinsäure, ohne besondere Wärmezufuhr einwirken läßt u. die so erhaltene Lsg. gegebenenfalls zur Trockne eindampft. Versetzt man die offizinelle *Aluminiumacetatlösung* mit Hexamethylentetramin und Citronensäure und dampft ein, so erhält man eine weiße, gut pulverisierbare Krystallmasse von süßlichem Geschmack; unl. in Ä., nicht völlig l. in absol. A., Bzl., l. in verd. A., verd. HCl, verd. H_2SO_4, Essigsäure, Eg., sll. in W.; die wss. Lsg. gerinnt nicht beim Kochen und scheidet keine Tonerde ab. Verwendet man an Stelle der Citronensäure Milchsäure oder Weinsäure, so erhält man Verbb. von ähnlichen Eigenschaften.

Kl. 12p. Nr. 272517 vom 18/7. 1912. [2/4. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 253839; C. **1913**. I. 83.)

Walther Wolff & Co., G. m. b. H., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung alkalilöslicher Erdalkali- und Schwermetallphosphat-, -sulfat- und -silicat-Eiweißverbin-*

dungen. Es wurde gefanden, daß man in dem Verf. des Hauptpat. die wasserlöslichen Kalksalze durch wasserlösliche Salze anderer Erdalkalimetalle, wie Barium, Strontium u. Magnesium, sowie des Aluminiums u. der Schwermetalle, wie Chrom, Zink, Blei, Wismut, Kupfer, Silber und Zinn, sowie die Alkaliphosphate durch Alkalisulfate und Alkalisilicate ersetzen kann. Man gelangt so ebenfalls zu alkalilöslichen Verbb. der Eiweißstoffe mit den betreffenden Erdalkali-, Erd- u. Schwermetallphosphaten, -sulfaten und -silicaten. Die Abscheidung der neuen, Phosphate, Sulfate oder Silicate enthaltenden Eiweißverbb. aus der Reaktionsfl. wird, soweit sich diese bei der Herst. nicht von selbst ausscheiden, durch Zusatz geringer Mengen von SS. bis zur neutralen Rk., durch Zugabe von Chlornatrium, Ammoniumsulfat oder durch Fällung mit A., Aceton oder ähnlichen Fällungsmitteln bewirkt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. von Verbb. aus *Casein* mit *Calciumsulfat, Calciumsilicat, Bariumsulfat, Bleisulfat, Silberphosphat, Magnesiumphosphat, Chromphosphat, Wismutphosphat, Zinksilicat, Kupfersilicat, Zinnsilicat, Chromsilicat, Eisenphosphat, Eisensilicat* aus *Caseinproalbumose-* und *Aluminiumphosphat* und *Zinnphosphat*, aus *Hühnereiweiß* u. *Zinkphosphat* aus *Blutalbumin* u. *Kupferphosphat.* Die neuen Verbb. sind unl. in W., lösen sich dagegen auf Zusatz geringer Mengen Alkalihydroxyd, Ammoniak oder Alkalicarbonaten. Die Lsgg. zeigen Opalescenz in der Aufsicht, während sie in der Durchsicht klar und schwach rötlich gefärbt erscheinen. Die neuen Prodd. sollen teils zu pharmazeutischen, teils zu technischen Zwecken, wie zur Herst. von platischen Massen oder Klebstoffen, Verwendung finden.

Kl. 12p. Nr. 272611 vom 27/11. 1912. [3/4. 1914].

Alfred Einhorn, München, *Verfahren zur Darstellung von halogenierten C,C-Dialkylbarbitursäuren.* Es wurde gefunden, daß die C,C-Dialkylbarbitursäuren beim Erhitzen mit Halogenen unter Druck, gegebenenfalls unter Zusatz indifferenter organischer Verdünnungsmittel, in halogenierte Dialkylbarbitursäuren übergehen, welche das Halogen in den Alkylresten enthalten. Die halogenierten C,C-Dialkylbarbitursäuren sind in verd. kohlensauren Alkalien und in Ammoniak l. und lassen sich mit SS. wieder unverändert ausfällen. Sie sollen als Ausgangsstoffe für die Darst. neuer Schlafmittel dienen. — *Monobromdiäthylbarbitursäure*, aus C,C-Diäthylbarbitursäure und Brom bei 175—185° in 16 Stdn., zu Warzen vereinigte Nädelchen aus Methylalkohol, Bzl., Toluol, F. 172—174°. — *Dibromdipropylbarbitursäure*, aus C,C-Dipropylbarbitursäure und Brom bei 150—155° in 8 Stdn., Nadeln aus Methylalkohol, F. 176°. — *Monochlordiäthylbarbitursäure*, aus Diäthylbarbitursäure beim Erhitzen mit einer Lsg. von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff oder Trichloressigsäure auf 155—160° in 16 Stdn., glasglänzende Prismen aus Methylalkohol, F. 199—200°.

Kl. 12q. Nr. 272290 vom 13/11. 1912. [28/3. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln, *Verfahren zur Darstellung von Polymethylenbisiminosäuren und ihren Salzen*, darin bestehend, daß man auf Polymethylendiamine oder deren Homologen Cyanide und Aldehyde, bezw. Ketone einwirken läßt, die so erhaltenen Dinitrile nach den üblichen Methoden in die zugehörigen SS. überführt u. gegebenenfalls diese in ihre Salze, insbesondere die Kupfersalze, verwandelt. Die Kupfersalze werden sehr schnell und vollständig resorbiert. Sie sind wertvolle Mittel zur Bekämpfung von Infektionskrankheiten, insbesondere der Tuberkulose. Das *Nitril* der *Tetramethylenbisiminoessigsäure*, aus dem Chlorhydrat des Tetramethylendiamins und Cyankalium in W. beim Zutropfen von Formaldehyd, weiße Krystallmasse aus A., F. 57°, liefert beim Verseifen mit Bariumhydrat die *Tetramethylenbisiminoessigsäure.* Cu-Salz, aus der S. beim Kochen mit Kupfercarbonat, hellblaue Krystalle. Das *Nitril* der *β-Methyltetramethylenbis-*

iminoessigsäure, aus β-Methyltetramethylendiamin, ist ein hellgelbes Öl, das beim Verseifen mit Bariumhydrat die *β-Methyltetramethylenbisiminoessigsäure*, honiggelber, nicht krystallisierender Sirup, liefert. — *Tetramethylenbisiminophenylessigsäurenitril*, aus dem Chlorhydrat des Tetramethylendiamins und Cyankalium in W. beim Zutropfen von Benzaldehyd in A., liefert beim Verseifen mit einer Mischung von H_2SO_4 und Salzsäure die *Tetramethylenbisiminophenylessigsäure*, weißes, amorphes Pulver aus der Lsg. in Soda mit verd. Essigsäure, F. 297° (unscharf); Cu-Salz, dunkelblaue Krystalle. — Das *Tetramethylenbis-α-iminoisobuttersäurenitril*, aus dem Chlorhydrat des Tetramethylendiamins und Cyankalium in W. beim Zutropfen von Aceton, Krystalle aus A., F. 81°, liefert beim Verseifen mit H_2SO_4 und Salzsäure die *Tetramethylenbis-α-iminoisobuttersäure*, weiße Krystalle.

Kl. 16. Nr. 272531 vom 26/6. 1913. [3/4. 1914].

Julius Friedrich Sacher, Düsseldorf, *Verfahren zur Herstellung eines streu- und kehrbaren Ammoniakbindemittels für Viehställe, Aborte u. dgl.* durch Behandeln von Sägemehl, bezw. anderen cellulosehaltigen Stoffen im feuchten oder getrockneten Zustande mit oder ohne Zusatz von Asche, Sand, Schlacke o. dgl. mit Bisulfaten, bezw. Abfallschwefelsäure, gekennzeichnet durch den Zusatz organischer, in W. unlöslicher Stoffe, wie Öle, Fette, Harze, Teer o. dgl.

Kl. 18b. Nr. 272418 vom 12/8. 1911. [30/3. 1914].

Ferdinand Heberlein, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Frischen von Eisen im Martinofen o. dgl. mittels zu Stücken geformter Erze*, gekennzeichnet durch die Verwendung des nach dem Verf. des Pat. 210742 (C. **1909**. II. 163) hergestellten Erzagglomerats als Frischmittel. Das Agglomerat wird in der Weise erhalten, daß durch ein Gemisch des feinen Erzes mit Kohle ein Luftstrom hindurchgeblasen wird.

Kl. 21g. Nr. 272239 vom 18/8. 1912. [27/3. 1914].

Georg Rupprecht, Hamburg, *Normaleinheit zum Messen der Röntgenstrahlenintensität und Verfahren zum Messen mittels derselben.* Es wird eine Fläche mit einem Gemisch überzogen, das aus einer fluorescierenden (am besten mit der Vergleichsschirmmasse identischen) M. und einem die Fluorescenz erregenden, z. B. radioaktiven Material besteht.

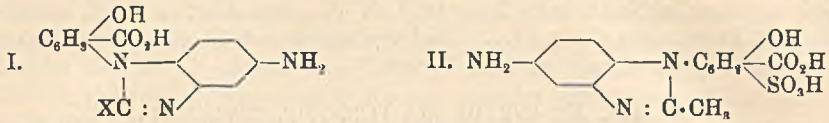
Kl. 22a. Nr. 271445 vom 19/1. 1913. [31/3. 1914].

J. R. Geigy, Akt.-Ges., Basel, *Verfahren zur Darstellung von beizenziehenden Disazafarbstoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß man Disulfosäuren des Thioanilins oder des p-Diaminophenyläthers diazotiert und mit Salicylsäure, o- oder m-Kresotinsäure kombiniert. Die Farbstoffe können für die Wollechtfärberei benutzt werden, indem sie durch Behandlung mit Chromsalzen walk- und pottingechte Färbungen liefern. Wegen ihrer leichten Löslichkeit, wegen der raschen Fixation und den Echtheitseigenschaften ihrer Chromlacke sind sie besonders für den Baumwolldruck geeignet. Es ergeben die Farbstoffe aus sulfuriertem Diaminophenyläther und Salicylsäure ein lebhaftes Gelb, während die entsprechenden Farbstoffe aus Thioanilinsulfosäuren in ihrer Nuance der Färbung des Chromlacks aus Kreuzbeerenextrakt nahekommen. Die Drucke sind durch Wasch- und Chlorechtheit ausgezeichnet.

Kl. 22a. Nr. 272437 vom 16/10. 1912. [1/4. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 268791; C. **1914**. I. 436.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß man

die Aminoacidylverbb. der *Aminosalicylsäuren*, ihrer Homologen und Substitutionsprodd. durch die *Aminobenzimidazol-* oder *p-Aminophenylaziminoverbb.* derselben ersetzt. Zur Darst. der Aminobenzimidazolderivate der allgemeinen Formel I. (X = H, Alkyl, Aryl) behandelt man die durch Kondensation von Aminosalicylsäuren mit Dinitrochlorbenzol u. nachfolgender Reduktion erhältlichen *2,4-Diaminophenyl-*



aminosalicylsäuren nacheinander mit acidylierenden und verseifenden Mitteln. Die Prodd. sind in W. swl. Pulver, in ätzenden und kohlensauren Alkalien l. unter B. der entsprechenden Salze. Soweit sie keine Sulfogruppe enthalten, bilden sie auch mit Mineralsäuren ll. Salze. Die *p-Aminophenylaziminoderivate* der Aminosalicylsäuren werden aus den 2,4-Dinitrophenylaminosalicylsäuren in analoger Weise erhalten, wie die entsprechenden Derivate der *2-Naphthylamin-5,7-disulfosäure* (vgl. Patentschrift 214658; C. **1909**. II. 1512). Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *5-Amino-1,2'-oxy-3'-carboxyphenylbenzimidazol* (aus 2,4-Diaminophenyl-o-aminosalicylsäure), von *5-Amino-1,4'-oxy-3'-carboxy-5'-sulfophenyl-2-methylbenzimidazol* (II.), aus 2,4-Diaminophenyl-p-aminosulfosalicylsäure, u. von *5-Amino-1,4'-oxy-3'-carboxy-5'-sulfophenylaziminobenzol* aus 2,4-Dinitrophenyl-p-aminosulfosalicylsäure.

Kl. 22b. Nr. 272296 vom 17/1. 1913. [28/3. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von halogenhaltigen Anthracridonen.* Es hat sich gezeigt, daß 1-Arylamino-2-methylanthrachinone beim Behandeln mit Halogen in geeigneten Lösungsmitteln, wie Nitrobenzol oder Trichlorbenzol, in Anthracridone übergehen, die je nach den Reaktionsbedingungen mehr oder weniger halogenhaltig sind. Die entstandenen Prodd. liefern intensiv gefärbte Küpen, aus denen die vegetabilische Faser in lebhaften und leuchtenden Tönen von vorzüglicher Echtheit angefärbt wird. Das Anthracridon, aus *1-Anilido-2-methylanthrachinon* und etwas Jod in Nitrobenzol oder Trichlorbenzol beim Einleiten von Chlor, violettbraune Blättchen, l. in Nitrobenzol mit roter, in H_2SO_4 mit rotgelber Farbe, färbt Baumwolle in violetten, nach dem Waschen und Trocknen in ein violettstichiges Rot übergehenden Tönen. Das gleiche Prod. erhält man bei der Einw. von Chlor auf *1-p-Chloranilido-2-methylanthrachinon*, darstellbar aus p-Chloranilin und 1-Nitro-2-methylanthrachinon. Ähnliche Farbstoffe erhält man aus *1-Naphthalido-2-methylanthrachinon*, *1-p-Toluido-2-methylanthrachinon*, *1-o-Methoxyanilido-2-methylanthrachinon*, darstellbar aus 1-Nitro-2-methylanthrachinon und o-Anisidin.

Kl. 22b. Nr. 272300 vom 6/12. 1912. [27/3. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung saurer Wollfarbstoffe.* Es wurde gefunden, daß man Wollfarbstoffe von ausgezeichneten Echtheitseigenschaften erhält, wenn man Anthrachinonmercaptane oder deren Sulfosäuren mit den Sulfosäuren halogenierter Anthrachinonderivate oder im Falle der Verwendung von Anthrachinonmercaptansulfosäuren auch mit Halogenanthrachinonen in wss. Lsg. kondensiert. Der Farbstoff aus *Anthrachinon-2-mercaptan* und *1-Chloranthrachinon-5-sulfosäure* in NaOH beim Erhitzen auf 120°, gelbes Pulver, l. in W. mit gelber, in H_2SO_4 mit violetter Farbe, färbt Wolle grünstichig gelb. Der Farbstoff aus *1-Methylamino-4-bromanthrachinon-8-sulfosäure* und *4-Aminoanthrachinon-1-mercaptan-5-sulfosäure* in NaOH beim Er-

hitzen, schwarzes Pulver, l. in W. mit violetter, in H_2SO_4 mit oranger Farbe, färbt Wolle dunkelviolett. Das Prod. aus *Anthrachinon-1-mercaptan-4-amino-8-sulfosäure* in *2-Chloranthrachinon-6-sulfosäure* in NaOH beim Erhitzen, l. in W. mit roter, in H_2SO_4 mit brauner Farbe, färbt Wolle braunrot. Das Prod. aus *1-Amino-2-brom-4-p-tolylaminoanthrachinonsulfosäure* und *1-Amino-2-mercapto-4-tolylaminoanthrachinonsulfosäure* in NaOH beim Erhitzen, l. in W. mit blauer, in H_2SO_4 mit grünlichblauer Farbe, färbt Wolle blau. Die Patentschrift enthält eine Tabelle mit den Eigenschaften einer Anzahl weiterer Farbstoffe.

Kl. 22b. Nr. 272301 vom 11/3. 1913. [28/3. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 260765; C. **1913**. II. 108.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Purpurincarbonsäure*, darin bestehend, daß man 1,4-Dioxyanthrachinon-3-carbonsäure oxydiert. Hierbei entsteht zunächst die *Anthradichinon-3-carbonsäure*, die bei weiterer Oxydation in *2-Oxyanthradichinon-3-carbonsäure* übergeht, letztere wird bei längerem Stehen der Schmelze, besser bei Zusatz von Reduktionsmitteln oder Eingießen in wss. Bisulfitlsg. in die *1,2,4-Trioxyanthrachinon-3-carbonsäure* verwandelt.

Kl. 22h. Nr. 272465 vom 17/12. 1910. [1/4. 1914].

Ernst Ferd. Waentig, Großenhain i. S., *Verfahren zur Gewinnung eines Leinölfirnisersatzes.* Es werden tierische Öle, wie *Fischöle*, *Tran* u. dgl., in der Destillierblase während einer kurzen Zeit auf eine Temp. von 235—240° erhitzt, worauf Wasserdampf von 375—400° während einer Zeitdauer von 25—30 Stdn. durch die Ölmasse hindurchgeblasen wird, wobei eine fraktionierte Fettspaltung in der Richtung eintritt, daß die Glyceride der gesättigten Fettsäuren gespalten u. die Spaltungsprodd. abgeführt werden, während die Glyceride der ungesättigten Fettsäuren in polymerisiertem Zustande zurückbleiben.

Kl. 40a. Nr. 272537 vom 8/12. 1912. [3/4. 1914].

Roman von Zelewski, Engis, Belgien, *Verfahren zur Gewinnung von Zink oder sonstigen leicht flüchtigen Metallen.* In großen oder gemauerten Muffeln gleich denen der Leuchtgasfabrikation oder der bekannten Koksöfen, insbesondere für elektrothermische Erhitzung wird eine Mischung von *Schwefelzinkerz* und *Calciumcarbid* erhitzt.

Kl. 40b. Nr. 272492 vom 19/8. 1913. [3/4. 1914].
(Die Priorität der britischen Anmeldung vom 24/8. 1912 ist anerkannt.)

Thomas Abraham Bayliss, Warwick, und **Byron George Clark**, North Kensington, London, *Aluminiumlegierungen.* Die Legierungen aus mindestens 80% *Aluminium*, 0,001—19,999% *Zink* und 0,001—10% *Cadmium* sind schmiedbar.

Kl. 40c. Nr. 272447 vom 20/11. 1912. [1/4. 1914].

Bernard Loisel und **André Nacivet**, Grenoble, Isère, Frankr., *Verfahren zur Herstellung von alkalischen Metallen durch Elektrolyse aus ihren geschmolzenen Salzen oder Oxyden*, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Benutzung gleicher Elektroden in regelmäßigen Zwischenräumen, etwa von einer Stunde, die Stromrichtung abwechselnd umkehrt, wobei die Elektroden abwechselnd die Stellung der Kathode und der Anode annehmen und ein automatisches Säubern der Kathode erreicht wird.

Kl. 42i. Nr. 272449 vom 23/3. 1913. [1/4. 1914].

Eduard Rekate, Hannover-Linden, *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Fleischsaftproben für bakteriologische und biologische Zwecke.* Das Verf. besteht

darin, daß in das Fleisch, dessen Saft gewonnen werden soll, ein mit Öffnungen versehener Hohlkörper eingeführt und sodann durch Druck auf das Fleisch der Fleischsaft in den Hohlkörper hineingedrückt wird.

Kl. 48d. **Nr. 272451** vom 21/1. 1913. [1/4. 1914].

Karl Kaiser, Charlottenburg, *Verfahren zum Schutz von Metallen oder Metalllegierungen, im besonderen von Eisen, gegen Oxydation*, dadurch gekennzeichnet, daß man das Metall mit der Lsg. eines Metallsalzes, insbesondere eines Nitrats, überzieht und erhitzt, zweckmäßig bis zur Rotglut oder höher. Dabei geht das Salz in das betreffende Oxyd über und haftet der Metalloberfläche so fest an, daß der Überzug selbst beim Erhitzen auf Hellrotglut, bezw. Weißglut und auch beim Wiedererkalten nicht abspringt. Am geeignetsten ist das Verf. für Eisen in allen seinen Modifikationen, doch eignet sich das Verfahren auch für Kupfer, Nickel, Messing usw. Man wählt die Salze solcher Metalle (Aluminium, Thorium, Magnesium, Zirkon, Chrom usw.), deren Oxyde am widerstandsfähigsten sind.

Kl. 53i. **Nr. 272255** vom 17/11. 1911. [27/3. 1914].

Albert H. Rasche, Charlottenburg, *Verfahren zur Beseitigung der nachteiligen Eigenschaften von durch Erhitzen koagulierten Eiweißstoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß die koagulierten Eiweißstoffe in einer Fl. emulgiert werden, die Mischung erwärmt u. in warmem Zustande mittels überschüssiger indifferenter Gase bei einem Druck von etwa 6 Atmosphären zerstäubt wird.

Kl. 57b. **Nr. 272162** vom 1/1. 1913. [24/3. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 271041; C. **1914**. I. 1132.)

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin, *Tellur-Tonbad für photographische Silberbilder*. Es wurde gefunden, daß auch eine Lösung von *Tellur* in *Sulfiden* ein gutes Tonbad für Silberbilder gibt. Mit einer solchen Lsg. erhält man bei Verwendung von entwickelten und fixierten Gaslichtbildern einen blaugrauen Ton.

Kl. 58b. **Nr. 271667** vom 20/8. 1912. [18/3. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 270229.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Vorrichtung zum Pressen pulverförmiger Stoffe*. Um ein Ankleben des Preßgutes an den Preßstempeln zu vermeiden, erhalten diese eine Drehung gegen den Preßling.

Kl. 85a. **Nr. 271936** vom 19/1. 1911. [20/3. 1914].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren und Einrichtung zur Sterilisation von Wasser oder anderen Flüssigkeiten mittels in einer Quarzlampe mit gekühlten Elektrodengefäßen erzeugter ultravioletter Strahlen*. Das gesamte Elektrodenmaterial wird derart gekühlt, daß der Dampfdruck in der Lampe andauernd sehr niedrig bleibt.

Kl. 85a. **Nr. 272271** vom 30/4. 1913. [27/3. 1914].

Maximilian Riegel, Berlin, *Verfahren zum Keimfreimachen von Wasser mittels Broms*, dadurch gekennzeichnet, daß das *Wasser* vor oder beim Zusatz einer Lsg. von Brom in Bromkali mit Salzsäure vermischt wird, worauf die Entfernung der freien S. und des freien Broms mit der berechneten Menge von Natriumsulfit und Natriumcarbonat oder einem anderen Alkali erfolgt.

Bibliographie.

Beutel, E., Bewährte Arbeitsweisen der Metallfärbung. Wien und Leipzig. 8. VIII u. 88 SS. geb. Mark 1,80.

Bortkiewicz, L. v., Die radioaktive Strahlung als Gegenstand wahrscheinlichkeitstheoretischer Untersuchungen. Berlin 1913. gr. 8. V u. 84 SS. mit 5 Figuren. Mark 4.

Chablay, E., Sur l'emploi des Métaux Ammoniums en Chimie organique. Laval 1913. gr. in-8. 157 pg. av. 9 figures.

Cornet, J., La formation des Charbons et des Pétroles. (Extrait de l'ouvrage: Géologie, tome III.) Mons 1913. gr. in-8. 103 pg. Mark 2,40.

Dannemann, F., Die Naturwissenschaften in ihrer Entwicklung und in ihrem Zusammenhange. Band IV. Leipzig 1913. gr. 8. X und 509 SS. m. 1 Bildnis (v. HELMHOLTZ) und 70 Figuren. Mark 13.

Das jetzt vollständige Werk, 4 Bände, 1910—13. 380, 433, 406 u. 519 SS. m. 4 Bildn. und 296 Fig. M. 41.

Dingler, H., Die Grundlagen der Naturphilosophie. Leipzig 1913. 8. X und 262 SS. Mark 6.

Ehrenfest, P., Zur Krise der Lichtäther-Hypothese. Berlin 1913. 8. 23 SS. Mark 0,60.

Lorentz, H. A., **Einstein, A.**, und **Minkowski, H.**, Das Relativitätsprinzip. Sammlung von Abhandlungen, mit Anmerkungen von **A. Sommerfeld**. Leipzig 1913. gr. 8. IV u. 87 SS. mit 1 Bildnis u. 6 Figuren. Mark 3.

Makower, W., and **Geiger, H.**, Practical Measurements in Radio-Activity. London 1912. 8. IX and 151 pg. with 60 figures. cloth. Mark 5,20.

Molisch, H., Mikrochemie der Pflanze. Jena 1913. gr. 8. X und 395 SS. mit 116 Figuren. Mark 13.

Neuberg, C., Die Gärungsvorgänge und der Zuckerumsatz der Zelle. Jena 1913. gr. 8. 42 SS. Mark 1,50.

Perlick, A., Die Luftstickstoffindustrie in ihrer volkswirtschaftlichen Bedeutung. Leipzig 1913. 8. VI u. 140 SS. Mark 5.

Poincaré, H., Letzte Gedanken. Übersetzt von **Lichtenecker**. Leipzig 1913. 8. VII u. 261 SS. mit 1 Bildnis. Mark 4,50.

Inhalt: Sind die Naturgesetze veränderlich? Raum u. Zeit. Warum der Raum dreidimensional ist. Logik des Unendlichen. Mathematik und Logik. Quantenhypothese. Materie u. Weltäther. Moral u. Wissenschaft u. s. w.

Sandqvist, H., Tabellarische Übersicht der in den Jahren 1902—12 in der Literatur erwähnten Phenanthrenderivate. Leipzig 1913. Lex. 8. VII u. 106 SS. Mark 6.

Schmidt, O., Chemie für Techniker. 3., vermehrte Auflage. Stuttgart 1913. 8. 168 SS. mit 38 Figuren. Leinenband. Mark 2,85.

Sedgwick, T., und **Wilson, E. B.**, Einführung in die allgemeine Biologie. Übersetzt nach der 2. Auflage von **R. Thesing**. Leipzig 1913. 8. X u. 302 SS. mit 126 Figuren. Mark 6.

Weinland, R., und **Beck, Chr.**, Darstellung anorganischer Präparate zur Einführung in die präparative anorganische Chemie. Tübingen 1913. gr. 8. 140 SS. Mark 3,20.

Wichelhaus, H., Der Stärkezucker. Chemisch u. technologisch behandelt. Leipzig 1913. gr. 8. VIII u. 232 SS. mit 57 Figuren. Mark 11.

Schluß der Redaktion: den 30. März 1914.