Chemisches Zentralblatt.

1914 Band I. Nr. 17. 29. April.

Apparate.

Gregory Torossian, *Ein wirksamer Kochstab.* Vf. schlägt als *Kochstab* einen mit kleinen Alundumstücken an der Spitze verschmolzenen Glasstab vor. Den Kochstab soll man nicht vor dem Erreichen des Kp. einführen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 513—14. März. Cleveland, Ohio.) STEINHORST.

H. Wüstenfeld und **Ch. Foehr**, *Die Pyknometerspindel, ein neues Instrument zur Alkoholbestimmung.* Die unvollkommene Wulstbildung beim Eintauchen der üblichen Aräometer (Lutterprober) erschwert die Handhabung dieser App. und beeinträchtigt die Genauigkeit der *Alkoholbest.* KLEMANN hat in der Glasbläserei des Inst. für Gärungsgewerbe ein Aräometer konstruiert, das mit dem Destillat selbst gefüllt wird und in Toluol schwimmt; es besitzt nicht den Übelstand der unvollkommenen Wulstbildung. Die Konstruktion der Spindel ist aus der Zeichnung (vgl. Fig. 29) ersichtlich. In *a* wird die zu prüfende Fl. eingefüllt; der Stand derselben wird an dem graduierten Stengel *b*, der Zehntelteilung trägt, abgelesen; *c* ist ein hohler Glaskörper, der zur Erhöhung der Schwimmfähigkeit der Spindel dient. An der graduierten Röhre wird der Füllpunkt und der Schwimmpunkt abgelesen. Das Vol. der Fl. in der Spindel wird durch Auswägen mit dest. W., das Gewicht durch Eintauchen in Toluol ermittelt. Aus dem Verhältnis Gewicht : Vol. berechnet man die D. Gegenüber dem Gewichtspyknometer hat diese *Pyknometerspindel* den Vorzug, daß man bei gleichem Effekt ohne Wage auskommen kann. Zur Füllung der Spindel genügen 50 ccm Destillat. Das Einstellen des Inhalts auf eine bestimmte Marke und auf Normaltemp. ist bei Anwendung von Temperatur-Korrektionstabellen nicht notwendig. Mit einem Instrument lassen sich Alkoholsgg. von 0—12% ermitteln. — Da in der Literatur keine Angaben über die *Wärmeausdehnung des Toluols* zu finden waren, wurde die D. von Toluol bei verschiedenen Tempp. ermittelt; dieselben sind auf W. von 15° bezogen: 12,5°: 0,87228; 15°: 0,87005; 17,5°: 0,86774 (0,86773); 20,0°: 0,86550 (0,86549); 22,5°: 0,86314; 25,0°: 0,86089. (Dtsch. Essigind. **18**. 114—16. 6/3.; 125—27. 13/3.) SCHÖNFELD.

Fig. 29.

F. Paschen, *Ultrarot-Monochromatfilter.* Mehrere Spektra besitzen starke Linien im Ultrarot bei etwa 1 μ, die zur Untersuchung monochromatischer Strahlung sehr geeignet sind, falls man alle übrigen Spektrallinien durch geeignete Filter abschirmen kann. Als geeignete Filter erwiesen sich die von WRATTEN u. WAINWRIGHT gelieferten Filter *F* Nr. 28 u. H Nr. 45 in Kombination mit einer Wasserschicht von 1 cm. Einige spektralbolometrische Messungen zeigen die Brauchbarkeit dieser Filter. (Ann. der Physik [4] **43**. 858—60. 20/3. [8/1.].) SACKUR.

Sigmund Neumann, *Wasserbäder mit Etagen.* Die einzelnen Ringe des *Wasserbades* sind durch einen Ring aus einem Stück ersetzt, dessen Durchmesser durch eine stufenförmige Ausbildung variiert ist. Durch Zusammenstecken zweier Ringe oder Anwendung eines Hohlkegels kann in mehreren Etagen verdampft werden. Die Aufsätze, die von der Firma PAUL ALTMANN, Berlin NW 6, vertrieben werden, ermöglichen auch die Herst. eines einfachen Luftbades. (Chem.-Ztg. **38**. 373. 19/3. Budapest.) JUNG.

Clemens Grimme, *Ein neuer Ammoniakdestillationsapparat.* Der an der Hand einer Abbildung beschriebene App. vermeidet die übliche allgemeine Kühltrommel, die durch Einzelkühler ersetzt ist. Hierdurch läßt sich der Destillationsvorgang vollständig beobachten, auch kann im Falle eines Kühlrohrbruches dasselbe unbeschadet der Weiterbenutzung der anderen Kühler ausgewechselt werden. Die Trage- und Haltevorrichtung der Kühler sind in der Höhe und seitlich verschiebbar, so daß sich die verschiedenartigsten Kühler und Destillationsaufsätze verwenden lassen. Zwischen Brenner- u. Kühlerseite befindet sich eine dicke Asbestzwischenwand als Wärmeschutz. Sämtliche Glasteile sind aus Jenaer Glas angefertigt. Herstellung u. Vertrieb des App. (D.R.G.M. 593458) bei ALBERT DARGATZ, Hamburg 1, Pferdemarkt 66. (Chem.-Ztg. **38**. 404. 26/3. Hamburg. Inst. für angew. Botanik.) GRIMME.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Wien, *Über die Frage, ob die Kanalstrahlen bei der Lichterregung Bewegungsenergie übertragen.* Bisher konnten auf dem Wege der Kanalstrahlen keine Geschwindigkeitsänderungen festgestellt werden. Diese Tatsache wird durch neue Beobachtungen mittels des DOPPLERschen Effektes sicher gestellt. Bei der Lichterregung eines ruhenden Gases durch Kanalstrahlen sind also solche Stöße wirksam, welche keine erhebliche Geschwindigkeitsänderung bedingen. Wahrscheinlich tritt also die Lichtemission bei der Umladung der Atome ein. (Ann. der Physik [4] **43**. 955—64. 20/3. [23/1.].) SACKUR.

Irving Langmuir, *Thermionenströme im hohen Vakuum. I. Wirkung der Raumladung.* (Vgl. S. 227. 1160.) Werden in eine ausgepumpte Lampe zwei W-Fäden gegeneinander isoliert eingeschmolzen u. der eine von ihnen als Kathode benutzte erhitzt, so geht ein Thermionenstrom zwischen ihnen über, der bis zu 2000° einer von RICHARDSON (Physikal. Ztschr. **14**. 793; C. **1913**. II. 1113) aufgestellten Gleichung folgt. Oberhalb dieser Temp. nahm der Strom mit der Temp. weniger schnell zu, als die Theorie erfordert, und oberhalb 2200° trat überhaupt keine Erhöhung der Thermionenstromstärke mehr ein, wenigstens für die angelegte Spannung von 125 Volt. Steigerung des Anodenpotentials auf 250 Volt brachte die Stromstärke bei hoher Temp. indes auf das Dreifache, während bei tiefen Tempp. die Stromstärke vom Anodenpotential unabhängig ist. Diese Temperatursättigung der Stromstärke erklärt sich durch die von den Elektronen zwischen der Kathode und Anode erzeugte Raumladung. Vf. leitet theoretisch den Maximalwert der Stromstärke für eine gegebene Spannung her im Falle zweier paralleler Ebenen, zwischen konzentrischen Zylindern und zwischen beliebig gestalteten Elektroden, wobei sich die maximale Elektronenstromstärke mit der Spannung V wie $V^{3/2}$ ändern soll. Dies wird zwischen 30 und 1200 Volt bestätigt. Solange auch nur Spuren von Gas in der Lampe zurückbleiben, sind die erhaltenen Stromstärken weit höher als die berechneten, und zwar infolge der Anwesenheit positiver Ionen.

(Physikal. Ztschr. **15**. 348—53. 1/4. [1/3.] Research Laboratory, General Electric Co., Schenectady, N. Y.) BYK.

H. Deslandres und **A. Perot**, *Entwurf eines Elektromagnets, der imstande ist, ein magnetisches Feld von 100000 Gauß zu erzeugen.* Die früher (S. 940) beschriebenen Verss. zur Steigerung der Wrkg. von *Elektromagneten* wurden fortgesetzt. Vff. zeigen, daß man durch Vergrößerung der Dimensionen des bisher benutzten App. und durch günstigere Anordnung der Konduktoren eine Verdopplung der zuletzt erreichten magnetischen Feldstärke (51500 Gauß) erzielen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 658—64. [9/3.*].) BUGGE.

Pierre Weiß, *Über die Natur des molekularen Feldes.* (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **37**. 105—16. 15/2. 201—13. 15/3. — C. **1914**. I. 1327.) BUGGE.

G. Gouy, *Über die Einwirkung der Schwere auf Gasgemische, besonders in der Erdatmosphäre.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 186—91; C. **1913**. II. 1078.) Vf. untersucht den variablen Zustand, in dem sich ein der Schwerkraft unterworfenes *Gasgemisch* befindet, bevor es den aus der Wrkg. der Schwere nach der kinetischen Gastheorie resultierenden Gleichgewichtszustand erreicht hat. In bezug auf die *Atmosphäre* führt die Unters. zu dem Schluß, daß die Wrkg. der Schwere auf die Zus. der Luft zu langsam erfolgt, um merkliche Beeinflussungen zu ergeben; diese Konstatierung gilt nicht für die unzugängliche Gegend, in welcher der Druck von der Größenordnung des CROOKESschen Vakuums ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 664—68. [9/3.*].) BUGGE.

Walter Küpper, *Einfluß von Röntgen-, ultravioletten, Becquerelstrahlen und des elektrischen Wechselfeldes auf die Schallgeschwindigkeit in Gasen.* Von ROHLF und KÜSTER (Dissertation, Marburg 1909 und 1911) wurde gefunden, daß in ionisiertem *Sauerstoff* die Schallgeschwindigkeit und daher das Verhältnis der spezifischen Wärmen c_p/c_v größer ist als in gewöhnlichem Sauerstoff. Zur Unters. dieser Erscheinung hat der Vf. Versuche mit *Luft, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff* ausgeführt u. als Ionisierungsquelle Röntgen- u. Radiumstrahlen, ferner ultraviolettes Licht u. elektrische Wechselfelder benutzt. Während die verwendeten Ra-Strahlen, vielleicht wegen der geringen Intensität, ohne Einfluß waren, riefen Röntgenstrahlen bei Luft, N_2 und O_2 eine beträchtliche Vermehrung der Schallgeschwindigkeit hervor. Ähnlich, aber in geringerem Grade wirkte ultraviolettes Licht auf O-freie Gase, bei denen keine Ozonbildung eintreten kann, in Sauerstoff trat wegen der O_3-Bildung eine Erniedrigung ein. Ein Einfluß des Wechselfeldes konnte nicht konstatiert werden. Die beobachtete Erscheinung ist wahrscheinlich durch eine Lockerung des Molekülverbandes, die der Ionisierung vorhergeht, zu erklären. (Ann. der Physik [4] **43**. 905—28. 20/3. 1914. [31/12. 1913.] Marburg. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

G. Rümelin, *Über die Wiedervereinigung von Gasionen.* Die zur Messung des Wiedervereinigungskoeffizienten von Gasionen verwendete Methode besteht in folgendem: Es wird das Gas eine Zeitlang ionisiert; dann wird ein elektrisches Feld eingeschaltet, welches die Ionen zu den Elektroden führt. Dieser Prozeß wird automatisch sehr häufig wiederholt, und es wird die insgesamt zu den Elektroden geführte Elektrizitätsmenge gemessen. Durch die ausführlich entwickelte Theorie wird es ermöglicht, den Wiedervereinigungskoeffizienten zu berechnen. Als Ionisierungsquelle dienten α-, β- und γ-Strahlen von Ur u. Ra. Die übliche Vorstellung, daß die Wiedervereinigung eine bimolekulare ist, wurde in keinem Falle exakt bestätigt; die Differenz ist bei α-Strahlen wesentlich größer als bei

β- und γ-Strahlen. Der Sinn der Abweichung ist stets derjenige, daß Ionen von kurzem Alter scheinbar eine höhere Wiedervereinigungsgeschwindigkeit zukommt, als solchen, die schon älter sind. Es scheint also noch eine bisher unbekannte Erscheinung vorzuliegen. Mit sinkendem Druck nimmt der Wiedervereinigungskoeffizient etwas ab. (Ann. der Physik [4] **43**. 821—57. 20/3. 1914. [22/12. 1913].) SACKUR.

The Svedberg, *Wellenstromlichtbogen in Flüssigkeiten.* Vf. ersetzt die Wasserstoff-, bezw. Alkohol-Dampfatmosphäre der *Poulsenlampe* durch eine Fl. Ä. erwies sich am vorteilhaftesten. Betreffs des Elektrodenmaterials trat ein deutlicher Parallelismus zwischen dem Wärmeleitungsvermögen desselben und dem Umfang des Bereiches, innerhalb dessen ein Wellenstromlichtbogen zu erhalten war, hervor. (Physikal. Ztschr. **15**. 361—62. 1/4. [Februar.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.) BYK.

George Jaffé, *Über die Sättigungskurve bei Ionisation mit α-Strahlen.* (Vgl. Ann. der Physik [4] **42**. 303; C. **1913**. II. 1644.) Die vom Vf. früher aufgestellte Theorie der Ionisation in Kolonnen gibt die Beobachtungen auch für den Fall quantitativ wieder, daß Feld und Kolonnen möglichst genau parallel sind. Dies wurde an eigenen Verss. des Vfs. mit Luft bei verschiedenem Elektrodenabstand und an Verss. von OGDEN (Philos. Magazine **26**. 991) mit verschiedenen anderen Gasen nachgewiesen. Die früher vom Vf. aufgestellte Beziehung, daß der Kolonnenparameter in verschiedenen Medien der Reichweite der α-Strahlen proportional ist, bestätigt sich an den Messungen von OGDEN. (Physikal. Ztschr. **15**. 353—60. 1/4. [6/3.] Leipzig. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Fr. v. Hauer und **J. v. Kowalski**, *Zur Photometrie der Luminescenzerscheinungen.* Um das luminescierende Präparat monochromatisch mit ultraviolettem Licht zu beleuchten, wird aus dem durch ein Compoundquarzprisma entworfenen Spektrum einer Lichtquelle ein enger Spektralbezirk herausgeblendet, und die schmale Linie durch zwei Zylinderlinsen in ein Rechteck verwandelt. Die Kalibrierung der Wellenlänge erfolgt mit Hilfe einer fluorescierenden Uranglasplatte und visuell bekannten Spektrallinien. Bei Konstruktion des Spektralphotometers wurde darauf geachtet, das in den App. gelangende Licht möglichst vollständig in die Augenpupille des Beobachters fallen zu lassen. Die mit diesem Photometer untersuchte Luminescenz des *Phenanthrens* zeigte, daß die Erregungsverteilung der momentanen Banden der Phosphorescenz von der Erregungsverteilung der Dauerbanden getrennt werden kann. Diese letzteren klingen nur an, wenn die Erregung in das Gebiet der selektiven Absorption fällt. Das Maximum der Erregung der Fluorescenz des Li-K-Pt-Cyanürs liegt bei etwa 390 $\mu\mu$ und nimmt gegen das ultraviolette Ende des Spektrums zu ab. Verschiedene Erregungen der Fluorescenz des *Ru-Pt-Cyanürs* entsprechen verschiedenen Lagen des Maximums der Intensität der Fluorescenzbande. Es wurden Temperatureigenschaften der Phosphorescenzdauerbanden bei einem *Samarium-Calciumphosphor* untersucht. Die Erscheinungen konnten mit dem Photometer bis auf etwa 6% quantitativ verfolgt werden. (Physikal. Ztschr. **15**. 322 bis 327. 1/4. [Febr.] Freiburg [Schweiz]. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Rudolf Arnolds, *Das Bogen- und Funkenspektrum von Zinn in I. A.* Als Untersuchungsmaterial für das Funkenspektrum dienten reine Zinnstäbe, für das Bogenspektrum mit Sn gefüllte Homogenkohlen. Die Aufnahmeplatten sensibilisierte Vf. selbst. Die gefundenen Linien wurden tabelliert und mit früheren Messungen verglichen. Die von KAYSER und RUNGE (Ann. der Physik **52**. 93) im Bogenspektrum des Sn entdeckte gesetzmäßige Lagerung wird bestätigt, nicht dagegen die Serienformel von LOHUIZEN (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik

u. Photochemie **11**. 397; C. **1913**. I. 1093). (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **13**. 313—32. März. Bonn. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Bernhard Reismann, *Die Unterschiede der Polspektra verschiedener Elemente im Geißlerrohr.* Vf. gibt ein neues Verf. an, um lichtstarke Spektra des negativen Glimmlichtes bei Gleichstrom zu erhalten. Er stellte polare Unterschiede der Emission von Br_2, Cl_2, J_2, O_2, N_2 und der Metalldämpfe von *Bi*, *Sb*, *Cd*, *Zn*, *Hg*, *Ag*, *Pb* bei Verwendung von reinem Gleichstrom fest. Die Halogene zeigen an der Kathode das Linienspektrum. In der positiven Säule und an der Anode sind nur wenige Linien vorhanden. Dagegen ist in diesen Teilen der Entladungsbahn das kontinuierliche Spektrum besonders stark entwickelt. Für Br_2 wird gezeigt, daß das Kathodenlicht das Funkenspektrum emittiert. Bei O_2 erscheint an der positiven Säule nur das Linienspektrum, an der Kathode aber das Serienspektrum, sowie auch elementares Linien- u. Bandenspektrum. H_2 weist an der Kathode und Anode nur Intensitätsunterschiede auf. Die CO-Banden haben, wenn sie als Verunreinigungen von O_2 und H_2 auftreten, das Bestreben, sich an der positiven Säule zu konzentrieren. N_2 besitzt an der Kathode ein besonderes negatives Bandenspektrum. Die Farbenunterschiede der Strombahn erklären sich durch das Verhalten der roten u. gelben Banden. Bei hohen Stromstärken (bis 2,8 Amp.) können Metalle an der Anode leicht verdampft werden. Die Entladung zeigt vor allem ein Bandenspektrum, das, von der Anode ausgehend, die ganze Strombahn erfüllt. Die Bogenlinien der Elemente sind in allen Teilen des Bogens gleichmäßig sichtbar. Funkenlinien erscheinen an der Kathode. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **13**. 269—300. 301—12. März. Münster. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

R. Seeliger, *Moderne Anschauungen über die Entstehung der Spektrallinien und der Serienspektren.* An eine Theorie stellt Vf. folgende 5 Forderungen: Die ausgesandte Energie muß lokalisiert sein in einem durch Interferenzvers. bekannten, außerordentlich schmalen Frequenzbereich. Die Lage dieses Bereiches muß in hohem Maße unabhängig sein von der Art und Intensität der Leuchterregung. Die in diesem Frequenzbereich von einem Atom pro Sekunde ausgestrahlte Energie darf nicht unterhalb eines wenigstens der Größenordnung nach aus direkten Messungen bekannten Minimalwerts liegen. Die magnetische Aufspaltung (ZEEMAN-Effekt) u. die elektrische (STARK-Effekt) müssen aus dem Modell verständlich werden. Die elastische u. die NEWTONsche Kraft sind nicht imstande, allen 5 Forderungen auf einmal gerecht zu werden. Weiter bespricht Vf. das Verhältnis der Theorie von N. BOHR (Philos. Magazine [6] **26**. 1; C. **1913**. II. 1006) zu den obigen Forderungen. In der Theorie der Spektralserien kann man entweder Emission der einzelnen Linien der Serie durch den gleichen Oszillator oder durch verschiedene Oszillatoren annehmen. Im ersteren Falle hat man es mit elastisch schwingenden Kontinua oder mit Gleichgewichtsanordnungen von Elektronen zu tun. Doch besteht hier die von RAYLEIGH hervorgehobene Schwierigkeit, daß nicht, wie es nach den Serienformeln sein muß, die Schwingungszahlen selbst, sondern ihre Quadrate durch einfache Beziehungen miteinander verbunden erscheinen. Zum Schluß geht Vf. auf die Verss. ein, die unter Verzicht auf mechanische, bezw. elektrodynamische Modelle im gewöhnlichen Sinne die Serienspektren wie BOHR durch quantentheoretische Annahmen erklären wollen. (Die Naturwissenschaften **2**. 285—90. 309—14. 20/3. 27/3. Charlottenburg.) BYK.

M. v. Laue und **J. Steph. van der Lingen**, *Beobachtungen über Röntgenstrahlinterferenzen. Silicium* gibt trotz seiner niedrigen Atomwärme keine Inter-

ferenzmaxima unter stumpfen Winkeln gegen den einfallenden Strahl, wie es der Diamant tut. Erwärmt man Si von —110 auf +520°, so verschwinden die schwächeren Interferenzpunkte vollständig, die stärkeren zeigen eine erhebliche Abnahme der Intensität. Die von FRIEDRICH (Physikal. Ztschr. **14.** 1079; C. **1913.** II. 2082) beschriebenen Kreuzgitterspektren, die neben den Interferenzpunkten auftreten, sind nicht dem Raumgitter des Krystalles, sondern den dessen Regelmäßigkeit störenden Spaltflächen zuzuschreiben. Dafür spricht auch, daß bei trigonalem *Magnesiumhydroxyd* die Kreuzgitterspektren nur bei höheren Tempp. auftreten. (Die Naturwissenschaften **2.** 328—29. 27/3. Zürich. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

J. Laub, *Charakteristische Erscheinungen bei der Bestrahlung von Rändern mit Röntgenstrahlen.* (Vgl. SS. 104, 942.) Ein Röntgenstrahlbündel fällt auf ein Zn-Blech in der Art, daß es etwas über die Ränder des Blechs herausragt. Die auf einer photographischen Platte hierbei entstehenden Bilder werden beschrieben. (Physikal. Ztschr. **15.** 342—344. 1/4. [15/3.] Buenos-Aires. Departemento de Fisica del Instituto Nacional del Profesorado Secundario und Zürich. Polytechnikum.) BYK.

Küspert, *Unterrichtsversuche zur Umwandlung des gelben Phosphors in die rote Modifikation.* Man läßt bei 45° gelben P in Capillarröhrchen 3—4 mm hoch aufsteigen und schm. diese Röhrchen in enge, dickwandige Glasröhren von 8—10 cm Länge ein. Beim Erhitzen auf dem Sandbade kann man die Umwandlung in roten P beobachten. Um die Wärmetönung der photochemischen Umwandlung des gelben P mit Hilfe eines mkr. Kondensors im Projektionsapp. zu zeigen, bettet man ein Körnchen gelben P in leicht schm. Kerzenmaterial u. kann dann bei der sich ausbreitenden Umfärbung deutliche Zeichen der Schmelzung beobachten. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **27.** 102—3. März. Nürnberg.) FRANZ.

Anorganische Chemie.

J. de Kowalski, *Über eine explosionsartige Leuchterscheinung in verdünntem Stickstoff.* Vf. konnte mit einem vollständig von Sauerstoff befreiten *Stickstoff* das Auftreten der von STRUTT beobachteten und von ihm auf die Ggw. von *aktivem* Stickstoff zurückgeführten Leuchterscheinungen bestätigen. Der durch Erhitzen von Chlorammoniumlsg. mit Kaliumnitrit erhaltene Stickstoff wurde mehrmals mit KOH behandelt, dann mit Kupferspänen, die auf Rotglut erhitzt waren, in Berührung gelassen, und schließlich mittels H_2SO_4 u. P_2O_5 getrocknet; eine weitere Reinigung erfolgte in einer vorher evakuierten Röhre durch Erhitzen auf 200° und Erzeugung einer elektrischen Entladung, bei der Pt als Anode und destilliertes Kalium als Kathode diente. Der so gereinigte Stickstoff zeigt, wenn man den Glasballon, in dem er enthalten ist, mit einer Kupferspirale umgibt und in dieser starke elektrische Ströme von hoher Frequenz erzeugt, eine ringförmige Lumineszenz. Wenn der Druck, unter dem die oszillierende Entladung im Stickstoff vor sich geht, kleiner als 5×10^{-4} mm ist, hängt das Aussehen der Leuchterscheinungen von der Intensität des induzierten elektrischen Feldes ab. Bei relativ schwachem Feld erhält man eine ringförmige Entladung, deren Spektrum außer dem Spektrum des Stickstoffs noch die schwache Quecksilberlinie λ 546 zeigt. Wendet man ein starkes elektrisches Feld an, so erhält man mehrere konzentrische Lichtringe von verschiedener Färbung u. verschiedenem Spektrum; auch hier tritt deutlich das Hg-Spektrum auf. Unterbricht man im ersteren Falle den Strom, so beobachtet man die von STRUTT etc. beschriebene orangefarbene Phosphorescenz des Gases, deren Spektrum dem des aktiven Stickstoffs entspricht. Bei Anwen-

dung eines sehr starken Stromes finden bei Stromunterbrechung in dem Gase kleine, unter Aufleuchten vor sich gehende Explosionen statt; das Spektrum der Luminescenz ist das des Quecksilbers. Wahrscheinlich bildet sich hier unter der Wrkg. des aktiven Stickstoffs ein explosibles Nitrid. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 625—27. [2/3.*].) BUGGE.

Hans Meyer, *Zur Frage nach der Konstitution des Kohlenstoffmoleküls.* Kohlenstoff bildet in Gasform normale, einfach zusammengesetzte Moleküle, die sich bei tieferer Temp. sofort polymerisieren; die dabei entstehenden Partikel sind bei Krystallisation zu Diamant als gleichgroß anzunehmen, dagegen gibt es möglicherweise verschiedene Arten von Graphitpartikeln und sicher unbegrenzt viele Partikelformen, -größen und -anordnungen im amorphen Kohlenstoff, der demnach je nach seiner Vorgeschichte bei chemischen Reaktionen ein sehr verschiedenartiges Verhalten zeigen kann. — Verss. des Vfs., zum großen Teil mit **Karl Steiner**, ergaben, daß die Menge an *Mellithsäure*, die aus den verschiedenen Arten *amorphen Kohlenstoffs* bei der ergiebigsten Ausführungsform der Oxydation, mit HNO_3, erhalten werden kann, außerordentlich variiert; die Ausbeuten schwanken bei amorphem Kohlenstoff verschiedenster Provenienz zwischen 0 und 40%, wobei weder Reinigungsart, noch Verteilung die Resultate wesentlich zu beeinflussen scheinen. Selbst so ähnliche Kohlenstoffarten, wie es die verschiedenen *Holzkohlensorten* sind, liefern quantitativ völlig verschiedene Resultate; die besten Ausbeuten, bis zu 40%, wurden mit Coniferen-, namentlich Fichten- und Föhrenholzkohle erzielt.

Diese Resultate sprechen sehr gegen die Annahme, daß im Kohlenstoffmolekül nebenstehende Gruppierung vorgebildet sei (vgl. DIMROTH, KERKOVIUS, LIEBIGS Ann. **399**. 120; C. **1913**. II. 845). Wahrscheinlicher ist es, daß die wahren Moleküle des C, wie sie sich im Gaszustand finden, bei ihrer Polymerisation nicht durch gerichtete Einzelkräfte zusammengehalten werden, wie die Atome in den ketten- und ringförmig verknüpften Kohlenstoffverbb., sondern durch Molekularattraktion. Erst durch den Oxydationsprozeß werden danach Affinitäten an den einzelnen Kohlenstoffatomen frei, und es erfolgt unter Eintritt von O und H B. von ringförmigen Verbb., wie sie unter anderen Bedingungen aus Acetylen oder CO entstehen. Holzkohle und ähnliche Prodd., die durch fortschreitende Wasserentziehung u. Kondensation aus Cellulose etc. hervorgegangen sind, müssen als Gemische von sehr wasserstoffarmen KW-stoffverbb. angesehen werden. Ihre Zus. nähert sich asymptotisch der des reinen C; ob jemals solcher aus Holz erhalten worden ist, erscheint zweifelhaft. Schon Prodd., die noch relativ viel H und O enthalten, zeigen die Eigenschaften, die gewöhnlich dem amorphen C zugeschrieben werden. Je weniger H, bezw. O solcher „Pseudokohlenstoff" enthält, je mehr mithin diese Elemente von den ausschließlich aus C aufgebauten zentralen Teilen der Moleküle entfernt stehen, desto lockerer wird der Zusammenhang des Moleküls, bis schließlich nur mehr ein Pseudomolekül übrig bleibt, das noch die Anordnung der Atome der Verb. besitzt, aus der es hervorgegangen, in dem aber der Zusammenhalt nicht mehr durch die gleichen Valenzkräfte erfolgt; bei sehr starkem Erhitzen verändert dann ein derartiges Gebilde seine Struktur. So wird Holzkohle durch Erhitzen auf Weißglut gewissermaßen totgebrannt, u. die Ausbeute an Mellithsäure wird sehr herabgedrückt oder verschwindet vollständig.

Graphit gibt, entgegen den Literaturangaben, Mellithsäure direkt überhaupt nicht oder höchstens spurenweise; dagegen konnte die Oxydierbarkeit der verschiedenen, als Graphitoxyde oder *Graphitsäure* bezeichneten Substanzen zu Mellithsäure mit Sicherheit nachgewiesen werden. Oxydation des *Diamanten* auf nassem

Wege (mit stärkster HNO_3, $HClO_3$, $KMnO_4$ etc.) gelang auf keine Weise. — *Braunkohle, Steinkohle* und *Schungit* liefern wenig oder gar keine Mellithsäure, letzterer noch am meisten (nach F. FRIEDL ca. 10%). — Wahrscheinlicher als die Vermutung von V. MEYER, daß der *Mellith* in Braun- und Steinkohlenlagern durch Oxydation des C entstanden sei, ist die Annahme, daß sich dieses Mineral gleichzeitig mit der Kohle oder vor ihr gebildet hat, ähnlich wie in den Mooren Fichtelit, Reten etc. aus den Harzen der mineralisierten Hölzer hervorgehen. (Monatshefte f. Chemie 35. 163—70. 28/2. 1914. [4/12.* 1913.] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HÖHN.

Alfred Stock und **Ernst Kuss**, *Borwasserstoffe.* IV. *Aus gasförmigen Borwasserstoffen und Basen entstehende Hypoborate.* (III.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46.** 3353; C. **1913.** II. 2027.) Die Rk. von B_4H_{10} und B_2H_6 mit Alkali führt zu denselben Substanzen. Wegen der großen Empfindlichkeit des B_2H_6 gegen W. wurde für die Verss. meist B_4H_{10} verwendet. Zur Darst. der verbrauchten 800 ccm B_4H_{10} mußte über 1 kg Mg-Borid durch S. zers. werden; die früher gegebenen Vorschriften konnten in einigen Punkten verbessert werden, so daß die Ausbeute an reinem B_4H_{10} aus 100 g Borid von 50 auf 70 ccm gesteigert wurde. — B_4H_{10} wird von Alkalilauge niemals restlos absorbiert, sondern es bildet sich sofort etwas H. Dies ist zum Teil dadurch zu erklären, daß das Gas immer kleine Mengen höhermolekularer Borwasserstoffe enthält, welche durch W. augenblicklich unter Entw. von sehr viel H ($B_6H_{12} + 9H_2O = 3B_2O_3 + 15H_2$) zers. werden. — Durch O_2 wird die Alkalilsg. des B_4H_{10} nicht verändert; man kann Hypoboratlsgg. unbedenklich der Luft aussetzen.

Das stöchiometrische Verhältnis, in welchem B_4H_{10} mit Basen reagiert, ließ sich ermitteln, indem man überschüssiges B_4H_{10} mit Basenlsgg. von bekanntem Gehalt zusammenbrachte und feststellte, wie viel B_4H_{10} von den letzteren aufgenommen wurde. Aus den Unterss. geht hervor, daß sich die Hypoboratbildung zwischen 1 Mol. B_4H_{10} und 4 Mol. einwertiger, bezw. 2 Mol. zweiwertiger Base vollzieht. Auch in W. aufgeschlämmtes MgO reagiert mit B_4H_{10}. Es geht reichlich Mg in Lsg. unter B. einer Fl., die mit SS. H_2 entwickelt. Während Hypoboratlsgg. bei 0° stundenlang fast unzers. bleiben, geben sie beim Kochen schon in kurzer Zeit allen nach der Gleichung:

$$B_4H_{10} + 4KOH + 4H_2O = 4KBO_2 + 11H_2$$

zu erwartenden H_2 ab. Desgleichen reagieren alkoh. Lsgg. von Alkalihydroxyd oder -äthylat mit B_4H_{10} unter B. alkohollöslicher Hypoborate. Je mehr freies Alkali die wss. Hypoboratlsgg. enthalten, desto beständiger sind sie. Am leichtesten zers. sich Lsgg., welche aus überschüssigem B_4H_{10} und Alkali hergestellt wurden, und zwar um so schneller, je konzentrierter sie sind.

In den Versuchsergebnissen sich zeigende Unterschiede hörten auf, als man B_4H_{10} mit festem, oberflächlich etwas feucht gewordenem Ätzkali oder mit sehr konz. Kalilauge reagieren ließ. Bei letzterer Arbeitsweise konnte unter Anwendung von überschüssigem B_4H_{10} u. bei guter Kühlung das entstehende Hypoborat in krystallinischer Form isoliert werden. Die Rk. verläuft unter diesen Umständen immer so, daß genau so viel H_2 frei wird, wie B_4H_{10} verschwindet:

$$B_4H_{10} + 4KOH = 4KOBH_3 + H_2.$$

In der Tat entspricht die Zus. des isolierten Kaliumhypoborats der Formel $KOBH_3$. Dasselbe Salz entsteht auch aus B_2H_6 und KOH:

$$B_2H_6 + 2KOH = 2KOBH_3 + H_2.$$

Eine Stange KOH, in B_4H_{10} gebracht, überzog sich in kurzer Zeit mit einem

lockeren, weißen Pelz des festen Hypoborats. Das Volumen des Gases ging anfangs etwas zurück, erreichte aber schnell wieder den alten Wert; es bestand nach wenigen Minuten aus reinem H_2. — An Hand einer Skizze beschreiben Vff. die von ihnen angewendete Apparatur und Arbeitsweise, die sich ziemlich umständlich gestaltete.

Durch die Analysen und die quantitativ durchgeführten Darstst. wird die Formel $KOBH_3$ für das *Kaliumhypoborat* bewiesen; an Verunreinigungen enthielt es etwas Carbonat u. B_4H_{10}. $KOBH_3$ ist hygroskopisch; kleine Mengen zerfließen bei Zimmertemp. an der Luft zu einer langsam H_2 abspaltenden Fl. Von 0,1 g Hypoborat zers. sich dabei in 24 Stdn. einige %. Bei Ausschluß von Feuchtigkeit scheint das Salz unbegrenzt haltbar zu sein. K. W. nimmt es mit alkal. Rk. auf; die Lsgg. halten sich bei 0° stundenlang fast unverändert, zerfallen aber schon bei Zimmerwärme unter andauernder H_2-Entw.: $KOBH_3 + H_2O = KBO_2 + 5H$. — Alkohol löst teilweise unter Zers.; SS., selbst Essigsäure, zers. das Salz oder seine Lsgg. augenblicklich, z. B.:

$$KOBH_3 + HCl + 2H_2O = H_3BO_3 + KCl + 5H.$$

Hierbei entwickelt 1 g Hypoborat 810 ccm H_2. Der H_2 enthält etwas B_4H_{10}, welches mit W. nur langsam unter Entw. seines 11-fachen Volumens H_2 reagiert. — In der Messung der sofort mit SS. entwickelten H_2-Menge hat man ein einfaches Mittel, die Reinheit, bezw. den $KOBH_3$-Gehalt eines Präparates zu prüfen.

Die wss. Lsg. des Hypoborats wirkt einerseits infolge der Hydrolyse wie Alkali, andererseits außerordentlich stark reduzierend. Sie gibt mit Ba-, Ca-, Mg-, Al-, Zn-, Mn-Salzlsgg., besonders in der Hitze, weiße Ndd. von Hydroxyden und Boraten und fällt aus Ag-, Bi-, Hg-, As-, Sb-Salzlsgg. dunkle Ndd., augenscheinlich die freien Elemente. Am charakteristischsten ist die Rk. mit Cu- und Ni-Salzlsgg. Mit $CuSO_4$-Lsg. entsteht unter starker H_2-Entw. ein dunkelbrauner Nd. von *Kupferwasserstoff*, der in der Kälte langsam, beim Kochen sehr schnell Hg abspaltet und in braunes Cu übergeht. Die Reduktionswrkg. übertrifft beträchtlich diejenige des K-Hypophosphits. — Sehr merkwürdig reagiert die Hypoboratlsg. mit Ni-Salzlsgg.; es entsteht schwarzes, unl. *Nickelborid*, Ni_2B. Die lockere, sametschwarze, wie Ruß färbende Substanz ist im trocknen Zustande so oxydierbar, daß sie an der Luft sogleich ins Glühen gerät und daher in CO_2 verarbeitet werden muß; HNO_3 greift leicht, w. HCl nur langsam an. Geht bei 600° im Vakuum in eine metallischgraue, stark magnetische Form über; die gleiche Umwandlung erfährt das Borid, wenn es an der Luft von selbst ins Glühen gerät. Das magnetische Prod. ist gegen Lösungsmittel sehr widerstandsfähig und wird nur von h. Königswasser langsam angegriffen. Die B. des schwarzen Ni_2B ist eine äußerst charakteristische und sehr empfindliche Rk. auf die Hypoborate vom Typus $KOBH_3$. Diese scheinen mit Co- u. Fe-Salzlsgg. in entsprechender Weise zu reagieren; Ferriverbb. werden dabei zunächst in die Ferroform übergeführt.

Ähnlich wie das K-Salz erhält man aus konz. NaOH und B_4H_{10} das *Natriumhypoborat*, $NaOBH_3$; weiße Kruste beim Eindampfen der Lsg.; leichter l. als das K-Salz, gleicht diesem sonst vollständig. — Die Isolierung des Magnesiumhypoborats scheiterte an seiner Unbeständigkeit. — Aus B_2H_6 u. KOH entsteht ebenfalls $KOBH_3$, doch ist die Ausbeute nicht quantitativ, da B_2H_6 zu empfindlich gegen W. ist, durch welches es schon in wenigen Sekunden größtenteils zers. wird. Die Rk. verläuft nach: $B_2H_6 + 2KOH = 2KOBH_3 + H_2$. Festes KOH, in B_2H_6 gebracht, überzieht sich augenblicklich mit lockerem, weißem Hypoborat. — Beim Erhitzen im Hochvakuum auf 500° verliert Kaliumhypoborat einen großen Teil seines Kaliums in metallischer Form; dabei entweicht reiner H_2. Nach einiger Zeit hört das Entweichen von K u H auf, u. der feste, hell bräunlichgraue Rück-

stand verändert sich bei fernerem Erhitzen nicht weiter; $^2/_5$ des in $KOBH_3$ enthaltenen K destillieren ab; der Rückstand (Zus. etwa $K_3B_5O_3$) dürfte kaum einheitlich sein. Die Zers. ist zu formulieren:

$$5KOBH_3 = K_3B_5O_3 + 2K + 2H_2O + 11H;$$

doch sind die wahren Vorgänge hierdurch nicht wiedergegeben.

Der Rückstand war etwas hygroskopisch; die wss., alkal. reagierende Lsg. entwickelt beim Ansäuern mit H_2SO_4 stark nach B_4H_{10} riechenden H u. reduziert $KMnO_4$ stärker als vorher. Beim Erwärmen mit der Lsg. HNO_3 erscheint eine gelbe bis braunrote Färbung; dampft man ein, laugt den Rückstand mit schwach wasserhaltigem A. aus und dunstet die alkoh. Lsg. ein, so explodiert die zurückbleibende, borhaltige Substanz bei schwachem Erwärmen außerordentlich heftig unter Feuererscheinung (Geruch nach Stickstoffoxyden). Weitere Unterss. deuten darauf hin, daß sich gelegentlich neuartige, durch Chlor nicht zu Borsäure zu oxydierende Borverbb. bilden. — Dem Salz $KOBH_3$ dürfte die S. $HO \cdot B : H_3$ zugrunde liegen, die in dieselbe Klasse gehört, wie die unterphosphorige S. $HOP(H_2)O$; die Salze beider SS. besitzen überaus starke Reduktionskraft. Im Hypoborat $KOBH_3$ wie in Ni_2B ist das Bor offenbar vierwertig. O und Halogenen gegenüber ist die Maxivalenz des Bors 3; aus B_2H_6 und Cl entsteht quantitativ die *Verb.* BCl_3. — Im $KOBH_3$ schwächt das stark positive K den Einfluß des negativen O so sehr, daß diese Verb. beständig ist. Die freie S. $HO \cdot BH_3$ ist nicht existenzfähig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 810—26. 28/3. [27/2.] Breslau. Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) JOST.

George W. Morey, *Neue krystallisierte Silicate von Kalium und Natrium. Darstellung und allgemeine Eigenschaften.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **86**. 305—24. — C. **1914**. I. 1244.) JUNG.

George W. Morey, *Über neue krystallinische Kalium- und Natriumsilicate* (vgl. S. 1244). Druckfehlerberichtigung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 514. März.) STEINHORST.

Paul Niggli, *Gleichgewichtserscheinungen zwischen Alkalicarbonaten und Kieselsäure.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **75**. 161; **77**. 321; C. **1912**. II. 279; **1913**. I. 206 und S. 1367.) Vf. teilt Unterss. der *Gleichgewichte zwischen Alkali* (K_2O, Na_2O, Li_2O), *Kieselsäure, Kohlensäure im Schmelzfluß* bei 900—1000° und einem CO_2-Druck von 1 Atmosphäre mit. Die Schmelzen wurden aus krystallisiertem SiO_2 u. Carbonat in Platintiegeln durch Erhitzen unter CO_2 im elektrischen Platinwiderstandsofen hergestellt, wobei die Temp. der Schmelze mit einem Potentiometer gemessen wurde, und zur Analyse in einem CO_2-freien Exsiccator erstarren gelassen.

Gleichgewichte zwischen K_2CO_3 und SiO_2. Der CO_2-Verlust ist stets geringer als dem Verhältnis 1 Mol. SiO_2 : 1 Mol. CO_2 entspricht. Je größer (bei gleicher Temp.) die SiO_2-Konzentration ist, um so weniger CO_2 wird durch 1 Mol. SiO_2 ersetzt. Die Gesamtmenge CO_2 wird erst durch etwa 2 Mol. SiO_2 auf 1 Mol. CO_2 ausgetrieben. Es bildet sich in der Schmelze ein Gleichgewicht:

$$K_2CO_3 + K_2Si_2O_5 \rightleftharpoons 2K_2SiO_3 + CO_2.$$

Mit steigender Temp. nimmt der CO_2-Verlust zu, und wird die B. von K_2SiO_3 begünstigt. F. von *Kaliumcarbonat*, K_2CO_3, 891°; Kaliumdisilicat, $K_2Si_2O_5$, 1015° ± 10°. — Die erhaltenen Resultate veranlassen Vf. weiter zu theoretischen Erörterungen über die Gaslöslichkeit und über den Einfluß des Druckes, bezüglich welcher auf das Original verwiesen werden muß.

Gleichgewichte zwischen Na_2CO_3 und SiO_2. Auch hier sinkt mit zunehmendem

SiO_2-Zusatz die durch 1 Mol. SiO_2 ausgetriebene CO_2-Menge. Der CO_2-Verlust ist jedoch stets größer als dem Verhältnis 1 Mol. SiO_2 : 1 Mol. CO_2 entspricht. Die Gesamtmenge CO_2 wird durch etwa 1 Mol. SiO_2 auf 1 Mol. CO_2 ausgetrieben. In der Schmelze bildet sich das Gleichgewicht:

$$Na_2CO_3 + Na_2SiO_3 \rightleftharpoons Na_4SiO_4 + CO_2.$$

Mit zunehmender Temperatur wird dasselbe von *Natriummetasilicat* nach dem *Natriumorthosilicat* hin verschoben. — *System Lithiumcarbonat-Siliciumdioxyd.* Die Unters. wird durch stärkere Verdampfung des Carbonats und stärkerem Angriff des Platintiegels erschwert. Doch ließ sich feststellen, daß das SiO_2-reichste Silicat *Lithiumorthosilicat*, Li_4SiO_4, ist. Außerdem bildet sich in der Schmelze ein SiO_2-ärmeres Silicat, wahrscheinlich ein *Lithiumsubsilicat*, Li_8SiO_6, so daß in der Schmelze sich wohl ein Gleichgewicht $2Li_2CO_3 + Li_4SiO_4 \rightleftharpoons Li_8SiO_6 + 2CO_2$ bildet.

Zum Schluß weist Vf. darauf hin, daß Systeme leichtflüchtiger und schwerflüchtiger Komponenten, wie $HgBr_2$-HgJ_2-SO_2 und Alkalioxyd-SiO_2-CO_2 als Prototypen des *Magmas* anzusehen sind. Die *Rolle der Gasmineralisatoren* ist größtenteils auf zwei Faktoren, erhöhter Druck und B. von schwererflüchtigen Verbb., zurückführen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **84**. 229—72. 5/12. [6/10.] 1913; Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1693—1727. November. [22/9.] 1913. Washington D. C. Geophysik. Lab. d. CARNEGIE-Inst.) GROSCHUFF.

W. Oertel, *Über den Einfluß ultravioletten Lichtes auf halogensauerstoffsaure Alkalien.* Vf. gibt folgende Zusammenfassung seiner Resultate. In Quarzgefäßen befindliche Lsgg. der Alkalichlorate, -bromate, -jodate (bezw. -bijodate) und -perjodate werden durch kräftige Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (Quecksilberquarzlampe) weitgehend in Halogenid u. Sauerstoff gespalten; bei genügend langer Bestrahlung wird die Zers. quantitativ. Bei den Perchloraten wurde nur eine sehr geringe Spaltung festgestellt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist bei den Bromaten weit größer als bei den Jodaten, bei letzteren wieder größer als bei den Chloraten. Die in gleichen Zeiten gebildeten Mengen der Reaktionsprodd. nehmen mit der Konzentration der belichteten Lsg. zu, die Natur des Kations ist ohne Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit. Die Prüfung der festen Halogenate ergab, daß die Chlorate durch die ultravioletten Strahlen kräftig zerlegt werden, schwächer die Bromate und Perchlorate, unmerklich die Jodate. (Biochem. Ztschr. **60**. 480 bis 490. 21/3. [9/2.] Berlin-Dahlem. Chem. Abt. d. Kaiser Wilhelm-Inst. für experim. Therapie.) RIESSER.

K. Kleinhanns, *Die Abhängigkeit der Plastizität des Steinsalzes vom umgebenden Medium.* (*Vorläufige Mitteilung.*) (Vgl. Milch, N. Jahrb. f. Mineral. **1909**. I. 60; C. **1909**. II. 306.) NaCl wird nur unter solchen Fll. biegsam, die es auflösen wie W., nicht aber unterhalb Öl bei der gleichen Temp. (Physikal. Ztschr. **15**. 362—63. 1/4. [17/2.] Greifswald. Geol.-Mineral. Inst.) BYK.

Th. Dieckmann und **O. Hanf**, *Über einige Arsenide und Phosphide des Chroms.* Durch Erhitzen von feinverteiltem Chrom mit Arsen, bezw. Phosphor im zugeschmolzenen Rohre wurden die *Verbb.* Cr_2As_3 und Cr_2P_3 erhalten. Aus diesen Verbb. wurden durch Abdestillieren des Metalloids die weiteren *Verbb.* $CrAs$ und CrP dargestellt. (Ztschr. f. anorg. Ch. **86**. 291—95. 27/3. [29/1.] Eisenhüttenmännisches Lab. d. K. Techn. Hochschule Berlin.) JUNG.

Th. Dieckmann und **O. Hanf**, *Notiz über das Chromoxydul.* Verss. über die Darst. von Chromoxydul ergaben, daß *Chromoxyd* sowohl im CO-, als auch im

H-Strom vollkommen unreduzierbar ist. Die Angaben von FÉRÉE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 617; C. **1901**. II. 169) wurden bestätigt. Rascher darstellbar ist *Chromoxydul* aus *Chromamalgam* und verd. HNO_3 bei gelindem Erwärmen. CrO ist unl. in verd. HNO_3 und H_2SO_4. Verd. HCl löst es unter H-Entw. zu einer blaugrünen Lsg., die nach Zugabe von HNO_3 rein grün wird. Beim Überleiten von CO bei 400° ist keine Einw. wahrzunehmen, dagegen findet bei höherer Temp. (etwa 1000°) Carbidbildung statt. Es entsteht möglicherweise ein Gemisch des Carbids Cr_3C_2 und des Chromoxyds Cr_2O_3. Reines Carbid konnte auf diesem Wege nicht erhalten werden. Beim Überleiten von Wasserstoff bei Tempp. von etwa 1000° wird Chromoxydul zu Metall reduziert. (Ztschr. f. anorg. Ch. **86**. 301—4. 27/3. [12/2.] Eisenhüttenmänn. Lab. d. K. Techn. Hochschule Berlin.) JUNG.

A. Colani, *Metaphosphate des Eisen- und Chromoxyduls.* (Vgl. S. 1247.) Das Ferrometaphosphat läßt sich leicht nach der Methode von HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET darstellen, indem man in einem ROSEschen Tiegel im CO_2-Strom geschmolzene Metaphosphorsäure auf metallisches Fe oder ein Ferrosalz (ausgenommen Ferrosulfat u. MOHRsches Salz) bei mäßiger Dunkelrotglut zur Einw. bringt. Am besten verwendet man als Ausgangsmaterial Ferrophosphat, welches man durch Fällen einer Ferrosalzlsg. mit Natriumphosphat, Trocknen des Nd. an der Luft und Erhitzen desselben im H-Strom bis zur gleichmäßig weißen Farbe erhält. Es empfiehlt sich, auf 1 Teil Ferrophosphat 4 Tle. Metaphosphorsäure zu verwenden. Weißes, in dicker Schicht schwach grünliches, undeutlich krystallinisches Pulver von der Zus. $Fe(PO_3)_2$, opt.-akt., unl. in HCl und HNO_3, wird von H_2SO_4 unterhalb ihres Kp. unter Entw. von SO_2 angegriffen. — Die Darst. eines Chromometaphosphats gelang nicht, weil das Chromophosphat durch das W. der Metaphosphorsäure unter Entw. von H zum Chromimetaphosphat oxydiert wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 794—96. [16/3.*].) DÜSTERBEHN.

I. Bellucci und **R. Corelli**, *Verbindungen des einwertigen Nickels.* Zusammenfassung der bereits in Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. I. 603. 703; **22**. II. 485; C. **1913**. II. 486. 847; **1914**. I. 857 publizierten Arbeiten. (Ztschr. f. anorg. Ch. **86**. 88—104. 27/2. 1914. [4/12. 1913.] Rom. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

Spencer Umfreville Pickering, *Die Farbenintensität von Eisen- und Kupferverbindungen.* Von acht untersuchten Eisenverbb. (vgl. Journ. Chem. Soc. London **103**. 1359; C. **1913**. II. 1464) haben 4 eine molekulare Farbintensität von etwa 20,2 u. 4 eine solche von 10, wenn man die Farbe einer $FeCl_3$-Lsg. mit 100 g Fe im l als Einheit annimmt. Diese Fe-Verbb. sind viel beständiger als die entsprechenden Cu-Verbb., da die Vierwertigkeit für das Fe kein anormaler Zustand ist; ihre Farbintensität ändert sich meist bei ziemlich starker Verdünnung oder bei Zusatz ihrer S. nicht. Die zwei verschiedenen Farbintensitäten im angegebenen Größenverhältnis waren zu erwarten, da die Fe-Verbb. stets 2Fe enthalten, die in gleicher oder verschiedener Form vorhanden sein können. Überschüssige S. nimmt den Lsgg. die gelbe Farbe fast ganz u. ersetzt sie durch eine schwache Amethystfärbung, die dem elektropositiven Fe zukommt; die gelbe Farbe ist dem negativen Fe zuzuschreiben, das direkt mit dem Säurerest verbunden ist. Durch einen großen Überschuß von S. erhalten anorganische Fe-Salze eine citronengelbe Farbe. Bei zunehmender Verdünnung werden alle Lsgg. annähernd gleichzeitig unbeständig u. nehmen nach einigen Tagen die Farbintensität 137 an, die dem kolloiden Hydroxyd gehört, das noch in einer zweiten l. Form mit der Intensität von ca. 280 existiert, die man durch Hydrolyse in der Hitze unter geeigneten Bedingungen erhält. Lsgg. des Formats, Acetats und Propionats verhalten sich zunächst wie sehr

verd. anorganische Verbb., werden aber bei längerem Erhitzen auf 100° in Fe-Verbb. mit der Intensität 20 verwandelt, die dann beständig sind. Die normalen Ferrisalze, die den Fe-Verbb. metamer sind, können außer dem Oxalat nicht in fester Form erhalten werden, können aber bei längerem Erhitzen von konz. Lsgg. der Salze einiger Oxysäuren entstehen, wobei die Intensität der anorganischen Salze eintritt; diese Lsgg. sind jedoch unbeständig und gehen langsam wieder in Fe-Verbb. über. Bei einer Reihe von Fe-Salzen treten Farben auf, die mit den anderen nicht vergleichbar sind.

Die Intensität anorganischer Cu-Salze wird durch Säurezusatz nicht verändert, solange die Farbe selbst bestehen bleibt; für organische Salze gilt dies nur, wenn hauptsächlich normales Cu-Salz vorliegt. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 464—83. Februar. Harpenden.) FRANZ.

Arthur Stähler, *Zur Reduktion des fünfwertigen Niobs.* Vf. hat sich mit der elektrolytischen Reduktion des fünfwertigen Niobs bereits vor mehreren Jahren beschäftigt und macht daher zu der Arbeit von OTT (Ztschr. f. Elektrochem. **18**. 349; C. **1912** II. 97) einige ergänzende Bemerkungen. Es wurden Tantalrückstände auf Niobsäure verarbeitet. Bei Reduktion der HCl- und H_2SO_4-Lsg. von Niobsäure an Pt-Elektroden trat intensive Blaufärbung ein; mit Bleiamalgamelektroden wurde die Fl. erst graublau, dann olivgrün bis braun; sie lieferte einige denen des dreiwertigen Titans ähnliche Rkk. — Wird Niobsäure mit Zn reduziert, so fällt die indigoblaue Lsg. aus $CuSO_4$-Lsg. metallisches Cu. Die blaue, durch Elektrolyse erhaltene Nioblsg. liefert mit $AuCl_3$-Lsg. eine purpurfarbige Fl., beim Kochen einen Nd.; dieser *Niobpurpur* ist voraussichtlich an Niobsäure adsorbiertes Gold; er färbt Glasfluß violettrot. — Die erwähnte blaue Reduktionslsg. hat kolloiden Charakter; das ausgeflockte Niobblau hat äußerlich Ähnlichkeit mit Molybdänblau. — Demnach folgen die niederen Oxydationsstufen des Niobs hinsichtlich ihrer Salzbildung weniger dem Vanadin u. Titan, als den Elementen der sechsten Gruppe, wenn sie auch in den Reduktionswrkgg. dem dreiwertigen Titan und Vanadin auffallend ähneln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 841—43. 28/3. [4/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Maurice de Broglie, *Über die Spektren der von Antikathoden aus Kupfer, Eisen und Gold emittierten Röntgenstrahlen.* (Vgl. S. 942.) Die von *Kupfer-*, *Eisen-* und *Goldantikathoden* herrührenden Linien wurden nach der früher beschriebenen Methode des sich drehenden Krystalls (Steinsalz) photographiert. Die erhaltenen numerischen Ergebnisse, aus denen Schlüsse auf die Verunreinigungen der betreffenden Metalle gezogen werden können, müssen im Original eingesehen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 623—25. [2/3.*].) BUGGE.

Oskar v. Fraenkel, *Über einige neue Verbindungen des Iridiums und Rhodiums.* Die *Methyl-* und *Äthylamine* bilden mit *Rhodium-* und *Iridiumchlorwasserstoffsäure* Salze, welche größtenteils den Alkalisalzen der beiden SS. analog sind. — Die Iridiumchlorwasserstoffsäure liefert ausschließlich Verbb. der Zus. X_2IrCl_6. — Die Rhodiumchlorwasserstoffsäure liefert normale Salze der Zus. X_3RhCl_6, außerdem in Übereinstimmung mit bekannten Alkalisalzen Verbb. der Formel X_4RhCl_7. Der Typus X_2RhCl_5, dessen Existenz in wasserfreiem Zustande wiederholt angezweifelt worden ist, kam bei der Verb. mit Methylamin wieder zum Vorschein; endlich zeigten sich auch zweikernige Salze von dem bisher unbekannten Typus $X_3Rh_2Cl_9$. Alle diese Typen entstehen durch Einlagerung entweder von HCl oder von H_2O in die Koordinationssphäre des Rhodiumatoms im Rhodiumchloridtrihydrat. In

Übereinstimmung mit der Auffassung der Salze als Komplexverbb. fällt beim Versetzen der Lsg. irgendeines der Körper mit $AgNO_3$ entweder ein rhodiumhaltiges Silbersalz oder ein Gemisch eines solchen mit AgCl aus, nie aber AgCl allein. — Bei den Analysen wurde die Best. des Gehaltes von Metall und Cl stets in einer Probe durchgeführt; das Prinzip der vom Vf. dafür ausgearbeiteten Methode besteht im wesentlichen darin, daß die Verbb. durch Hitze in Metall, Cl — das durch übergeleiteten H sofort in HCl übergeführt wird — und flüchtiges Chlorid zersetzt werden, wovon das im Schiffchen zurückbleibende Metall einerseits als solches, die durch Dest., bezw. Sublimation erhaltenen chlorhaltigen Bestandteile andererseits als AgCl bestimmt werden.

Verbindungen des Iridiums. *Iridiumchlorwasserstoffsäure* wird aus reinem Iridiumsalmiak durch Zerstörung des NH_4Cl mittels Königswasser u. vorsichtiges Eindunsten der Lsg. erhalten; ihre 10%ig. Lsgg. in H_2O und absol. A. sind völlig haltbar. Die Aminsalze sind krystallinisch, teilweise lebhaft gefärbt, wl. bis unl. in A., viel leichter in W. Löslichkeit und Farbintensität nehmen mit der Zahl der Alkylgruppen ab; die Äthylverbb. sind heller gefärbt und leichter l. als die entsprechenden Methylaminsalze. Zur Darst. mischt man alkoh. oder wss. Lsgg. der Komponenten in berechneten Mengen. Die wss. Lsgg. der Verbb. sind durchweg braun, die aus alkoh. Lsg. gewonnenen Krystalle mitunter gelb oder rot. Beim Erhitzen färben sich die Salze dunkel, schm. unter starkem Aufblähen und verkohlen schließlich. — *Tetramethylammoniumiridiumchlorid*, $[(CH_3)_4N]_2IrCl_6$, grobkrystallinisches, braunrotes Pulver, wl. in W., praktisch unl. in A. — $(C_2H_5NH_3)_2 \cdot IrCl_6$, bräunlich dunkelrote Täfelchen (aus A.) oder fast schwarze Körner (aus W.), wl. in A., zll. in W., hygroskopisch. Gibt beim Erhitzen ohne Verkohlung ein weißes Sublimat. — $[(C_2H_5)_2NH_2]_2IrCl_6$, mkr., purpurrote, anscheinend monokline Spieße (aus A.) oder dunkelrote Doppelpyramiden (aus W.), zll. in W. mit rotbrauner Farbe, weniger in A.; luftbeständig. — $[(C_2H_5)_3NH]_2IrCl_6$, luftbeständige, violettstichig braune Schuppen mit $2H_2O$ (aus W.), das im Vakuum bei 85° entweicht; entwässert braunes, hygroskopisches Pulver; wl. in W., in A. weniger l. als das Monoäthylaminsalz. — $[(C_2H_5)_4N]_2IrCl_6$, orangefarbiges, feines Krystallmehl (aus A.) oder braune, durchsichtige Nadeln (aus W.), zll. in W., swl. in A.

Verbindungen des Rhodiums. Die Komplexsalze des $RhCl_3$ mit den Chlorhydraten der Methyl- und Äthylamine sind krystallisierte, rote Substanz, sll. in W.; auch unschwer in A. mit Ausnahme der Salze quartärer Basen, die aus A. fast quantitativ ausfallen; die Löslichkeit nimmt mit steigender Anzahl der Substituenten ab. — Alkoh. Lsg. von Rhodiumchlorwasserstoffsäure und salzsaurem Methylamin liefern das Salz $(CH_3NH_3)_2RhCl_5$, kleine, vierseitige, rosenrote Prismen (aus A.); zers. sich beim Lösen in W. unter Abscheidung von Metall und B. des Salzes $(CH_3NH_3)_4RhCl_7$. — $[(CH_3)_2NH_2]_3RhCl_6$, aus alkoh. Lsgg. der Komponenten, ebenso das Salz $[(CH_3)_3NH]_3RhCl_6$. — $[(CH_3)_3N]_3Rh_2Cl_9$, braune und mkr. sechsseitige Täfelchen (mit W.), zll. in W. mit rein purpurroter Farbe, praktisch unl. in A. — $(C_2H_5NH_3)_3RhCl_6$, aus den Komponenten in W., granatrote Prismen; in alkoh. Lsg. entsteht ein amorphes, unl., nicht konstant zus. Nd., der beim Lösen in W. unter Metallabscheidung in das erstere Salz übergeht. — $[(C_2H_5)_2NH_2]_3RhCl_6$ fällt aus A. langsam als fast schwarzes, allmählich granatrot und krystallinisch erstarrendes Öl aus; kurze Prismen (mit W.) mit $3H_2O$, das im Vakuum bei 90° entweicht. — Etwas heller und in W. schwerer löslich ist das Triäthylaminsalz $[(C_2H_5)_3NH]_3RhCl_6$; leicht verwitternde Krystalle mit $9H_2O$. — Tetraäthylammoniumchlorid liefert in A. das als hellbraunes Öl ausfallende und nach langem Stehen krystallinisch werdende Salz $[(C_2H_5)_4N]_4RhCl_7$; heller gefärbt und in W. leichter l. als das Tetramethylaminsalz, praktisch unl. in A. Gibt beim Umkrystallisieren aus W. das aus wss. Lsgg. der Komponenten direkt entstehende Salz $[(C_2H_5)_4N]_3 \cdot$

Rh_2Cl_9; lichtbraune, sechseckige Blättchen. (Monatshefte f. Chemie **35**. 119—35. 28/2. 1914. [20/11.* 1913.] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

Organische Chemie.

Alfred Charles Dunningham, *Das System Äthyläther-Wasser-Kaliumjodid-Mercurijodid.* Teil I. *Die zugrundeliegenden Dreikomponentensysteme.* Im Original findet man die Diagramme der Systeme: $KJ\text{-}HgJ_2\text{-}W.$, $KJ\text{-}W.\text{-}Ä.$ und $KJ\text{-}HgJ_2\text{-}Ä.$ (Journ. Chem. Soc. London **105**. 368—79. Februar. Northwich, Cheshire. Sir JOHN DEANE's Grammar School.) FRANZ.

Alfred Charles Dunningham, *Das System Äthyläther-Wasser-Kaliumjodid-Mercurijodid.* Teil II. *Lösungen im Vierkomponentensystem, welche bezüglich der festen Phasen gesättigt sind.* (Vgl. vorst. Ref.) Ableitung des Diagramms für ein *Vierkomponentensystem* mit zwei fl. Komponenten und Diskussion des Diagramms des untersuchten Systems (vgl. MARSH, Journ. Chem. Soc. London **97**. 2297; C. **1911**. I. 200). (Journ. Chem. Soc. London **105**. 724—33. März. Northwich, Cheshire. Sir JOHN DEANE's Grammar School.) FRANZ.

Fréd. Swarts, *Über Monofluoralkohol und Äthylenfluoracetin.* Fluoräthylalkohol wurde durch Verseifung des Fluoracetins, $F\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$, dargestellt. Letzteres wurde durch Ersatz des Br im entsprechenden Bromacetin erhalten. Durch Einw. von AgF, bezw. HgF_2 auf Äthylenbrom-, bezw. -jodhydrin erhält man nicht Monofluoralkohol; es entsteht Acetaldehyd. Das *Fluoracetin* wurde nach einer Modifikation der HENRYschen Methode (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1901**. 236; C. **1901**. I. 1356) erhalten. Äthylenbromid (1 kg) wurde mit 90%ig. Essigsäure ($1^1/_2$ kg) auf 130° erhitzt. Das Reaktionsprod. wurde in einem SYDNEY-JOUNGschen App. rektifiziert, Ausbeute 620 g. Das erhaltene *Diacetin* wurde mittels HBr in *Bromacetin* übergeführt; Kp. 162,2°. Zur Darst. des *Fluoracetins*, $F\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$, wurde Bromacetin in einem Pt-Ballon mit trocknem AgF (Darst. siehe im Original) auf 140° während 20 Stdn. erhitzt. Bessere Ausbeute erhält man bei Anwendung von HgF_2 u. gleicher Arbeitsweise. Das rohe Fluoracetin reagiert stark sauer, bedingt durch die leichte Verseifbarkeit der Verb.; farblose Fl.; riecht nach Äthylacetat; $Kp._{763}$ 119,3° (korr.); $D.^{20}$ 1,0982; n_D^{10} = 1,377 92. Gegen W. ist die Verb. sehr unbeständig; durch Dest. und Aufbewahren über geschmolzenem Na-Acetat kann man die Verb. neutral reagierend erhalten; nach kurzem Stehen an feuchter Luft kehrt die saure Rk. zurück; zl. in W., mit $CaCl_2$ verbindet sie sich. — Durch Verseifung von Fluoracetin entsteht *Monofluoräthylalkohol*, $F\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$; die alkal. Verseifung liefert schlechte Ausbeuten; bessere Resultate erhält man bei der Verseifung mit HCl oder H_2SO_4: 1 g-Mol. Fluoracetin wird mit 200 ccm $^1/_1$-n. S. während 80 Stdn. erhitzt; der gebildete Fluoralkohol wird mit Ä. ausgezogen und getrocknet; farblose Fl., riecht nach A.; $D.^0$ 1,2972; $D.^{18,3}$ 1,111 24; $n_D^{18,4}$ = 1,364 70; mit W. mischbar in allen Verhältnissen; CaO greift in der Kälte nicht an, wohl aber in der Wärme, wobei vermutlich zunächst Aldehyd u. dann Crotonaldehyd u. CaF_2 entsteht. Während sich Difluoralkohol wie ein einwertiger A. verhält, zeigt Monofluoralkohol die Rkk. eines Fluorhydrins. Mit konz. Na_2CO_3-Lsg. bildet sich *Äthylenoxyd.* Mit PBr_3 B. von *Bromfluoräthan*, $BrCH_2\cdot CH_2F$. In einer späteren Arbeit soll über die an den Verbb. vorgenommenen calorimetrischen Messungen berichtet werden. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1914**. 7—17. 1/4. [5/1.] Gent. Lab. der Univ.) SCHÖNFELD.

W. Will, *Über das Hexanitroäthan.* Da einer sprengtechnischen Verwendung des Tetranitromethans seine große Flüchtigkeit im Wege steht, wandte sich der Vf. (mit **G. Knöffler** und **M. Beetz**) der Darst. des voraussichtlich weniger flüchtigen, nächsthöheren völlig nitrierten Homologen, des Hexanitroäthans, zu. — Durch Einw. von Nitroformjodid auf Nitroformsilber ist die Verb. nicht zu erhalten; wohl aber liefert das Kaliumsalz des Tetranitroäthans in reinem Zustand mit $H_2SO_4 + HNO_3$ Hexanitroäthan in guter Ausbeute, während es in nicht völlig reinem Zustand beim Eintragen in H_2SO_4 sofort verpufft. — Man läßt eine Calciumpikratlsg. aus 10 g Pikrinsäure, 100 ccm W. u. 1,3 g CaO in eine aus 60 g CaO, 300 ccm W. und 77 g Br unter Kühlung dargestellte Lauge tropfen und dest.; Ausbeute an *Brompikrin* 95 % der Theorie. — Beim Eintragen einer Lsg. von 750 g KCN und 375 g KNO_2 in 1300 ccm W. in eine Lsg. von 1500 g Brompikrin in 750 ccm CH_2OH unter Kühlung (nicht über 30°) fällt ein Gemisch von KBr und *Tetranitroäthankalium* aus; letzteres bildet gelbe Kryställchen (aus h., mit KOH schwach alkal. gemachtem W.), Ausbeute ca. 250 g; steht bezüglich Stoßempfindlichkeit etwa auf derselben Stufe wie Kaliumpikrat. — Man trägt 100 g Tetranitroäthankalium in 500 g konz. H_2SO_4 unter Kühlung (nicht über 5°) ein, läßt allmählich ein Gemisch von 150 ccm konz. H_2SO_4 u. 150 ccm HNO_3 (D. 1,52) einlaufen, erwärmt schließlich 10 Min. auf 60—70° u. kühlt ab oder gießt in W. Ausbeute 90 % der Theorie an *Hexanitroäthan*, farblose Krystalle (aus verdunstendem Ä.), schm. bei 142° unter Entw. roter Dämpfe u. gleichzeitiger lebhafter Dest., bezw. Sublimation der unzers. Verb. Die Verb. riecht eigentümlich nitros, an Campher erinnernd, u. schwächer als Tetranitromethan, ist mit Wasserdampf leicht, aber nicht völlig unzers. destillierbar, unl. in W. u. starker Mischsäure, ll. in Ä., PAe., Bzl., Chlf., wl. in k. A. Auch frisch dargestelltes, von SS. durch Schütteln mit Schlämmkreide befreites Hexanitroäthan reagiert sauer auf Lackmus. — An der Luft verflüchtigten sich in 18 Stdn. bei 20—22° von Tetranitromethan 100 %, Campher 4 %, Hexanitroäthan 1,5—1,8 %.

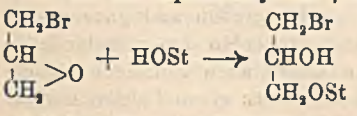
Mit Naphthalin bildet Hexanitroäthan eine leicht wieder in ihre Komponenten zerfallende, rote Doppelverb.; auch die gelb gefärbten Lsgg. in Bzl. und Toluol enthalten wahrscheinlich analoge Doppelverbb. Eine äth. Lsg. von Anilin scheidet auf Zusatz von Hexanitroäthan harzige Flocken ab; Phenol, Resorcin etc. werden in rote Verbb. verwandelt, o-Nitroanilin gibt ein äußerst explosibles Prod. Hydrochinon wird durch Hexanitroäthan glatt u. viel rascher als durch Tetranitromethan zu Chinhydron oxydiert. Während Tetranitromethan selbst bei mehrstdg. Kochen der Lsg. in Aceton anscheinend unverändert bleibt, gibt Hexanitroäthan mit Aceton schon bei gewöhnlicher Temp. ein in W. l., beim Verdunsten sich ausscheidendes und nach einiger Zeit teilweise erstarrendes Öl. — Auf Diphenylamin u. Dimethyldiphenylharnstoff wirkt Hexanitroäthan sofort unter lebhafter Rk., mit alkoh. KOH zers. es sich leicht unter B. von Tetranitroäthankalium, vielleicht auch etwas Dinitromethankalium; durch konz. Mischsäure erfolgt Rückbildung der Hexanitroverb. — Verss., durch Reduktion die Hexaaminoverb. zu erhalten, führten nicht zum Ziel; mit $SnCl_2$ u. HCl in Ä. erfolgt Spaltung in Methylamin u. Hydroxylamin. — Plötzliches Erhitzen bewirkt schwache Verpuffung, bei 75° spalten sich nach ca. $^1/_2$ Stde., bei 50° nach 20 Stdn. gelbe Dämpfe ab. Gegen Stoß, Schlag und Reibung ist die Verb. sehr unempfindlich. — Durch Vermischung von Hexanitroäthan mit wasserstoffhaltigen, organischen Substanzen gewinnt man je nach Mischungsverhältnis u. Art der Bestandteile sehr kräftige Sprengmittel oder wirksame Zündmittel. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 961—65. 28/3. [9/2.*] Neubabelsberg. Zentralstelle f. wissensch.-techn. Unterss.) HÖHN.

L. P. Kyriakides, *Einige organische Präparate.* Aldolkondensationen können

mit Alkalihydroxyden ausgeführt werden, doch darf nicht zuviel Alkali verwendet, auch muß bei niederen Tempp. (5—10°) gearbeitet werden, und sind stets frisch destillierte Aldehyde zu verwenden. Bei der Kondensation ist darauf zu achten, daß die Lsg. farblos bleibt; tritt Gelbfärbung ein — die durch höhere Kondensationen, bezw. Verharzungen hervorgerufen wird —, so ist die Rk. zu unterbrechen. *Acetbutyraldol*, $C_6H_{12}O_2$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CHO$. Eine Lsg. von 160 g Acetaldehyd und 250 g Butyraldehyd in 600 ccm Ä. wird langsam (45 Min.) mit 70 ccm 10%ig. KOH versetzt (vgl. GRIGNARD, ABELMANN, Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 638; C. **1910**. II. 967). — *Acetaldol.* Analog herstellbar. — *Crotonaldehyd.* Das aus 2500 g Acetaldehyd erhaltene rohe Aldol wird mit 10 g Aluminiumphosphat aus einem mit einer Achtkugel-Youngkolonne versehenen Kolben destilliert. Kp. 98—102°, 60% Ausbeute. — *Äthylidenaceton.* Durch Dest. von Hydracetylaceton (Methylacetonylcarbinol) mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 durch eine Kolonne. Kp. 122°. — Auf gleiche Weise wird *Mesityloxyd* aus Diacetonalkohol erhalten. — *Diacetonalkohol* wird am besten durch Kochen von Aceton mit $Ba(OH)_2$ an Stelle von $Ca(OH)_2$ hergestellt.

Glykole sind leicht durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lsg. an einer Bleikathode herstellbar. Aldole können auch nach ZELINSKY und UJEDINOFF (Journ. f. prakt. Ch. [2] **84**. 545; C. **1912**. I. 216) leicht reduziert werden. — *Butandiol-1,3*, $CH_3 \cdot CH(OH)CH_2 \cdot CH_2(OH)$. 20 g Acetaldol in 100 g W. werden mit 10 g H_2SO_4 in 20 g W. versetzt. Die Anodenflüssigkeit besteht aus 10%ig. H_2SO_4. Die Bleikathode besteht aus einer Bleispirale, durch die W. fließt. Die Oberfläche beträgt 125 qcm. Die Aldollsg. wird gerührt und die Elektrolyse unter 15° ausgeführt. Die Zeitdauer beträgt $4^1/_2$ Stdn. bei einem Potential von 4 Volt und einer Stromstärke von 6 Ampère (ND_{100} = 5 Ampère). Kp. 205°, $Kp._{20}$ 110—114°. Ausbeute 70%. — Methyl-2-butanon-3-ol-1 gibt auf gleiche Weise 35% *Methyl-2-butandiol-1,3.* — *Pinacon* wird leicht durch Reduktion von Aceton mit Calciumamalgam hergestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 530 bis 537. März. [2/1.] Cambridge, Mass.) STEINHORST.

R. R. Renshaw, *Die Herstellung von Diglyceriden.* Die Herst. u. Isolierung von *2,3-Diglyceriden* ist schwierig, meistens werden Gemische von Di- u. Triglyceriden erhalten, die mit freien SS. und den isomeren Diglyceriden gemischt sind. Die Löslichkeit, bezw. die Krystallisierbarkeit dieser Prodd. ist nicht sehr verschieden, und liegen auch die FF. nahe beieinander. Für die Herst. von 2,3-Diglyceriden gibt es verschiedene Möglichkeiten: 1. Durch Einw. der Fettsäuren auf Glycerin oder Monoglyceride (vgl. HUNDESHAGEN, Journ. f. prakt. Ch. **28**. 227). Es resultieren meist nur 1,3-Diglyceride, neben wenig 2,3-Diglyceriden sind Fettsäuren, sowie Mono- und Triglyceride vorhanden. 2. Durch Umsetzung von 2,3-Dihalidpropanol u. 2 Mol. fettsaurem Salz. GUTH (Ztschr. f. physiol. Ch. **26**. 83; C. **1903**. I. 133) hat auf diesem Wege gute Erfolge erzielt. Vf. erhielt aus 2,3-Dibrompropanol und stearinsaurem Na ein Gemisch von Stearinsäure, Di- und Tristearin. Die Rkk. sind folgende: Bromhydrin + Na-Stearat gibt 2,3-Distearin + NaBr, Bromhydrin zersetzt sich in der Wärme in Epichlorhydrin + HBr, Na-Stearat + HBr gibt freie Stearinsäure, 2,3-Distearin + freie Stearinsäure gibt Tristearin. Vf. erhielt noch eine nicht näher untersuchte Br- und Stearinsäure enthaltende Verb. die aus Epibromhydrin + Stearinsäure folgendermaßen gebildet sein könnte:



Aus dieser intermediären Verb. kann leicht durch Na-Stearat 1,3-Distearin gebildet werden. Bessere Resultate erhält man beim Arbeiten mit Bleisalzen der Stearinsäure. Die übrigen noch möglichen Bildungsmöglichkeiten (siehe Original) sind nicht zur Unters. herangezogen.

Experimenteller Teil. Für die Verss. ist reinste *Stearinsäure* (F. 69—70°, SZ. 197) verwendet. Das verwendete Na-Salz wird durch Lösen der Säure in A. (absol.) und Versetzen mit der berechneten Menge Na-Äthylat hergestellt. Dibrompropanol wird nach MICHAEL und NORTON hergestellt (Ztschr. f. Biologie **26**. 86; C. **1907**. I. 1779). Na-Stearat + Dibrompropanol wird in geschlossenen Röhren 7 Stdn. auf 140—150° erhitzt. Mit PAe. extrahiert und aus PAe. krystallisiert. Aus Ä. + PAe. fraktioniert ausgefällt. Nach mehrfachem Krystallisieren wird *2,3-Distearin* rein erhalten. Lange, dünne Nadeln, F. 78,2° (korr.), (GUTH, l. c.), prismatische Platten, F. 74,5° (HUNDESHAGEN, l. c., F. 76,5°). GRÜN und THEIMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1995; C. **1907**. I. 1779) haben auf anderem Wege 2,3-Distearin vom F. 78,2° erhalten. — Andere Versuchsanordnungen (s. Original) führten zu keinem besseren Resultat. — Verss. aus *2,3-Dijodpropanol* mit Ag-Stearat, bezw. Na-Stearat in Amylalkohollösung führten zu keinem einwandfreien Resultate. — Bessere Resultate wurden erzielt bei Verwendung von *Bleistearat*. 20 g Bleistearat werden mit 5,5 g Dibrompropanol im Druckgefäß 4 Stdn. unter Schütteln auf 122° erhitzt. Mit Ä. wird die Schmelze extrahiert. 3 g Stearinsäure sind gebildet. Durch mehrfaches Umkrystallisieren des erhaltenen Fettes werden ca. 20% reines 2,3-Distearin erhalten. Wird bei höheren Tempp. gearbeitet, so ist die Ausbeute zwar eine bessere, es werden aber dann erhebliche Mengen von Tristearin gebildet. — *Einw. von Blei- und Na-Seifen auf 2,3-Dibrompropylammoniumbromid.* Das Bromid erhält man aus Allylisothiocyanat beim Kochen mit 20%ig. wss. HCl; mit der berechneten Menge HBr resultiert die Verb. vom F. 170,2° (korr.). Mit Pb-Seifen wurden keine eindeutigen Resultate erhalten, es scheint, als ob die Verb. katalytisch auf die Verkohlung der Aminoverb. wirkt. Beim Kochen des Bromids mit Na-Seife in Toluol wird etwa zur Hälfte freie Stearinsäure gebildet. Aus dem gebildeten Fett konnte mit absol. Ä. und absol. A. wenig einer bei 88—90° schmelzenden N-haltigen Verb. isoliert werden. Die Analysen stimmen auf Stearylbromglyceryldipropylamin, dessen B. aber ziemlich unwahrscheinlich ist, und werden weitere Verss. in dieser Richtung angestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 537—45. März. [2/1.*] Middletown. Conn. WESLEYAN Univ.)
STEINHORST.

Kurt H. Meyer, *Über das Gleichgewicht desmotroper Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln. Über Keto-Enol-Tautomerie. IX.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2847; C. **1912**. II. 1865.) Die Gleichgewichte, welche verschiedene Desmotrope in verschiedenen Lösungsmitteln geben, stehen in bestimmter, gesetzmäßiger Beziehung zueinander. Durch Unters. weiteren Materials hat Vf. das Vorliegen eines für alle untersuchten Körper gültigen Näherungsgesetzes festgestellt. Sämtliche Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. Es wurden der Unters. unterworfen: *Acetessigsäureäthylester*, *Benzoylessigsäuremethylester*, *Acetylaceton*, *Acetylcampher*, *Benzoylcampher*, *Benzoylaceton*, *Dibenzoylmethan*, *Acetyldibenzoylmethan* und *Acetessiganilid*. Als Lösungsmittel wurden verwendet: Wasser, Ameisensäure, 67%ig. und absol. Methylalkohol, Eg., Aceton, Chlf., A., Essigester, Bzl., Toluol, Ä., CS_2, Hexan.

Aus der Zusammenstellung der Gleichgewichtskonstanten verschiedenartiger Desmotroper geht hervor, daß die Quotienten aus den verschiedenen Konstanten und den entsprechenden des Acetessigesters gut konstant sind; beim Benzoylessigester liegen die Abweichungen sogar innerhalb der Fehlergrenzen; nur beim Acetessigsäureanilid finden sich größere Differenzen. — Im großen und ganzen sind die Gleichgewichtskonstanten der verschiedenen Desmotropen in den verschiedenen Lösungsmitteln einander proportional. Man kann daher auch sämtliche Gleichgewichtskonstanten auffassen als Prodd. von zwei Faktoren: einen Faktor, der für die gelöste Substanz, und einen Faktor, der für das Lösungsmittel charakteristisch

ist. Ersteren bezeichnet Vf. als E = Enolkonstante, letzteren als L = desmotrope Konstante des Lösungsmittels, so daß die Beziehung gilt: $\frac{\text{Konz. Enol}}{\text{Konz. Keton}} = K = E \cdot L$. Setzt man die Enolkonstante von Acetessigester = 1, so ergibt sich für Benzoylessigsäuremethylester 2,3, für -äthylester 2,6, für Acetyldibenzoylmethan 80, für Acetylaceton 33, für Benzoylaceton 120, für Dibenzoylmethan 350, für Acetylcampher 8, für Benzoylcampher 12 und für Acetessigsäureanilid 1,4.

In einer Tabelle gibt Vf. einen Vergleich der gefundenen u. der berechneten Enolprozente. — Trotzdem die untersuchten Verbb. einander nahe verwandt sind, sind doch ihre Enolkonstanten voneinander sehr verschieden. Es ist daher zu erwarten, daß Verbb. von abweichender Konstitution noch viel größere oder kleinere Enolkonstanten besitzen. So erklärt es sich wohl auch, daß bei den Ketonen und auch beim Malonester die Menge der Enolform sich nicht mehr analytisch nachweisen läßt, woraus man auf eine sehr kleine Enolkonstante schließen muß, während z. B. beim Phenol jeder Hinweis auf die Existenz der isomeren Ketonformen fehlt, so daß man seine Enolkonstante als unmeßbar groß annehmen muß. — In den meisten Fällen vergrößerte eine Substitution der Acetylgruppe durch die Benzoylgruppe die Enolkonstante jedesmal um etwa das Dreifache (Acetyl- und Benzoylcampher machten eine Ausnahme). — Als Anhang macht Vf. einige Bemerkungen zu der Arbeit von Leuchs: Die stereochemische Behandlung der Keto-Enolfrage. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46** 2435; C. **1913**. II. 1051.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 826—32. 28/3. [26/2.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) Jost.

Kurt H. Meyer und **Francis G. Willson**, *Über den Temperaturkoeffizienten des Gleichgewichtes und über die Umwandlungswärme desmotroper Verbindungen.* (*Über Keto-Enol-Tautomerie. X.*) (Vgl. vorstehendes Ref.) Vff. wählten für ihre Unterss. Substanzen von sehr verschiedenem Enolgehalt und andererseits Lösungsmittel von möglichst verschiedenem Enolisierungsvermögen. Zur Unters. kamen: *Acetessigester*, *Benzoylessigester*, *Acetylaceton*, *Benzoylaceton* und *Acetyldibenzoylmethan;* als Lösungsmittel wurden verwendet: Methyl- und Äthylalkohol, Toluol, Hexan. — Das Temperaturgebiet war eng begrenzt, da bei allzutiefen Tempp. das Gleichgewicht sich zu langsam einstellte, und bei zu hohen die Titration Schwierigkeiten machte. Man bestimmte das Gleichgewicht bei 0, 25 und 40°, in A. und Toluol auch noch bei 65°. Die gefundenen Gleichgewichtskonstanten bei den verschiedenen Tempp. sind im Original in Tabellen zusammengestellt.

Aus den Resultaten läßt sich die Gesetzmäßigkeit erkennen, daß in allen Fällen das Keton durch Temperaturerhöhung begünstigt wird. Es ist also stets die energiereichere Form, auch in denjenigen Fällen, in denen es im Gleichgewichte überwiegt. Ferner haben (mit Ausnahme von Acetylaceton in Hexan) die desmotropen Verbb. im gleichen Solvens fast den gleichen Temperaturkoeffizienten. Letzterer variiert jedoch erheblich mit dem Lösungsmittel. Dies bedeutet, daß der Temperaturkoeffizient charakteristisch für die Keto-Enolgruppe und weitgehend unabhängig vom übrigen Molekül ist. — Vff. haben nach der Gleichung von van't Hoff die Umwandlungswärme aus dem Gleichgewicht bei verschiedenen Tempp. berechnet (Tabelle im Original). Es ergibt sich, daß die Umwandlungswärme in A. für die untersuchten Substanzen etwa 2000 cal. beträgt, in Toluol 1000, in Hexan 2700 (mit Ausnahme von Acetylaceton). Mithin gelten die Gleichungen: Keton = Enol + 2000 cal. (A.); Keton = Enol + 1000 cal. (Toluol) u. Keton = Enol + 2700 cal. (Hexan). Die Umwandlungswärmen sind demnach in erster Linie vom Lösungsmittel abhängig. Dies wird verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, was die gemessene Umwandlungswärme bedeutet. Sie summiert sich aus der Umwandlungswärme der festen Desmotropen und aus der Differenz der

Lösungswärmen des Enols und des Ketons. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 832—37. 28/3. [26/2.].) JOST.

Kurt H. Meyer und **Francis G. Willson**, *Über den Ketoacetessigester.* (*Über Keto-Enol-Tautomerie. XI.*) K. H. MEYER hat früher (LIEBIGS Ann. **380**. 231; C. **1911**. I. 1534) gezeigt, daß man durch Ausschütteln mit PAe. gewöhnlichem *Acetessigester* die Ketoform entziehen kann, die noch $1^1/_2$% Enol enthielt; der Gleichgewichtsester hat 7,4% Enol. Nach KNORR soll Gleichgewichtsester 2% Enol und 98% Keton enthalten. Um diesen Widerspruch aufzuklären, haben Vff. den Ketoester sowohl nach MEYER, wie nach KNORR (Ausfrieren) dargestellt und sein Brechungsvermögen bestimmt. Um die Präparate einigermaßen haltbar zu bekommen, ist es nötig, Katalysatoren, besonders jede Spur Alkali, auszuschalten (DIECKMANN). Wurde eine Spur Oxalsäure zu den Lösungsmitteln gesetzt, so ließen sich nach beiden Methoden Ketonpräparate darstellen, die sich so lange hielten, daß sie erst titriert, dann im PULFRICHschen App. gemessen und schließlich wieder titriert werden konnten.

Der Brechungsindex des Gleichgewichtsesters wurde an 4 verschiedenen Präparaten gemessen; ein frisch bezogenes enthielt 9% Enol und verwandelte sich erst im Laufe von 6 Wochen in Gleichgewichtsester. Im Mittel fand man n_D^{10} = 1,4235; $D.^{10}_4$ 1,0357; M_D = 32,02. — Für die Gewinnung des Ketoesters durch Ausschütteln wurden sämtliche Gefäße mit alkoh. HCl gespült u. direkt getrocknet (nach DIECKMANN); der verwendete PAe. und Acetessigester wurde mit einer Spur Oxalsäure vorbehandelt. Meist erhielt man Präparate mit nur 1—3% Enol; n_D = ca. 1,4224. — Nach KNORR durch Ausfrieren bei —80° gewonnener Ketoester hatte zuerst mehrfach 7,4% Enol (Gleichgewichtsester). Erst als man mit P_2O_5 getrockneten Ä. und mit Oxalsäure vorbehandelten PAe. verwendete, ergab sich fast reines und genügend haltbares Keton; Enol vor der Messung 0,35%, nach der Messung 0,88%; n_D = 1,42177; $D.^{10}_4$ 1,0368. Reines Keton dürfte dementsprechend n_D^{10} = 1,4217 zeigen, also den gleichen Wert wie der durch Ausschütteln gewonnene Ester. KNORR dürfte seinerzeit reines Keton krystallisiert erhalten haben, das sich aber schnell umlagerte. Es steht somit fest, daß Acetessigester über 7% (7,4%) Enol enthält. — Aus *Benzoylessigsäuremethylester* wurde durch 2-maliges Ausschütteln mit PAe. gleichfalls ein ketonreicheres Präparat erhalten: 9,8% Enol, n_D^{10} = 1,5404, während der Gleichgewichtsester 17% Enol u. n_D^{10} = 1,5404 zeigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 837—41. 28/3. [26/2.].) JOST.

Leopold Radlberger und **Wilhelm Siegmund**, *Die Inversion von Saccharoselösung mit Asparaginsäure.* Nach Ableitung der Inversionsgleichung u. Besprechung der vorliegenden Literatur erörtern Vff. ihre Verss., die mit synthetischer, optisch-inaktiver *Asparaginsäure* (KAHLBAUM) angestellt worden sind. Zu den Verss. diente eine 20%ig. Saccharoselsg. u. eine Asparaginsäurelsg., die in 30 ccm 0,1001 g S. enthielt, u. es wurden für je 1 Vers. verwendet 50 ccm der Zuckerlsg. u. 30 ccm der Säurelsg.; das Verhältnis der Moleküle Säure : Zucker war 1 : 40. Die Verss. wurden bei Tempp. von 30—80° mit einem Intervall von 5° ausgeführt; die Dauer der Einw. war 0, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180 und 240 Min. Nach Abschluß eines jeden Vers. wurden die Lsgg. sofort sodaalkal. gemacht, auf 20° abgekühlt, auf 100 ccm aufgefüllt u. der Invertzucker nach HERZFELD bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabellen und Schaubildern zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß sich die Zunahme der Invertzuckerbildung bei gleichen Zeiten und wachsenden Tempp., ebenso wie bei wachsenden Zeiten als ziemlich regelmäßig ansteigende Kurve darstellen läßt, die bei höheren Tempp. schneller ansteigt als bei niederen Tempp. (vgl. RADLBERGER, S. 872). (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. **43**. 29

bis 43. Wien. Lab. d. Vers.-Stat. d. Zentralvereins f. die Rübenzuckerind. u. Lab. f. organ. Technologie an der K. K. techn. Hochschule.) RÜHLE.

Edmund Knecht und **Adolf Lipschitz**, *Die Einwirkung starker Salpetersäure auf Baumwollcellulose.* Entgegen früheren Angaben von KOECHLIN u. KNECHT ist die bei der Einw. gewöhnlicher konz. HNO_3 auf Baumwolle gebundene Säuremenge beträchtlich geringer, als die einer *Dinitrocellulose* entspr. Menge. Bei der *Stickstoffbestimmung* in *Nitrocellulosen* nach DUMAS ist es zur Vermeidung der B. von NO notwendig, mit einer Kupferspirale von mindestens der 3fachen Länge der gewöhnlich verwendeten zu arbeiten. — Die Einw. starker HNO_3 auf Baumwollcellulose verläuft durchweg in 2 Stadien. Die 1., fast augenblicklich eintretende Rk. besteht wahrscheinlich in der B. eines labilen Nitrats; bei der 2., verhältnismäßig langsam verlaufenden Rk. bilden sich stabile Nitrate, deren Stickstoffgehalt bei längerer Berührung mit der S. zunächst bis zu einem best. Maximum wächst, von da ab wieder abnimmt und schließlich fast vollständig verschwindet. — Der Grad der Einw. von HNO_3 auf Cellulose hängt von Konz. der S., Zeit und Temp. ab; bei konstanter Konz. verläuft die Rk. bei höherer Temp. rascher, so daß mit einer S. der D. 1,415 das Maximum an gebundener HNO_3 bei 31° nach 3 Stdn. erreicht ist, während nach derselben Zeit bei 61° der ganze N bereits wieder unter B. von β-Oxycellulose abgespalten ist. — Eine der charakteristischen Eigenschaften der mit konz. HNO_3 behandelter Baumwolle ist ihre erhöhte Affinität zu den Farbstoffen aller Klassen, welche die der mit NaOH mercerisierten Baumwolle noch bedeutend überwiegt.

Experimentelles. Bei den Verss. wurden im allgemeinen ca. 5,5 g gebleichte Baumwolle (0,073% Asche, 96,6% α-Cellulose) in 100 ccm Salpetersäure der D. 1,415 getaucht u. nachher in fließendem W. säurefrei gewaschen. — Stickstoffgehalt der Prod. bei Einw. der S. bei — 5°: nach 5 Min. 0,005% N; 30 Min. 0,042% N; 2 Sdn. 0,148% N; 4 Stdn. 0,416% N. Bei 16—17°: nach 5 Min. 0,03% N; 30 Min. 0,31%; 2 Stdn. 1,46%; 6 Stdn. 2,81%; 9—30 Stdn. ca. 3%; 4 Tage 2,34%; 7 Tage 0,63%; 1 Monat 0,13%; 3 Monaten 0,033%. Der gleichzeitig mit der Denitrierung einsetzenden B. von Oxycellulose geht eine entspr. B. von salpetriger Säure parallel. Der Gewichtsverlust der Baumwolle beträgt bei 16—17° nach 7 Tagen ca. 35%. — Nach 3stdg. Einw. der S. betrug der Stickstoffgehalt: bei 0,7° 0,09%; 15° 1,90%; 20° 2,30%; 31° 2,57%; 34° 2,38%; 52° 0,82%; 61° 0,0%. Der Höchstgehalt an gebundenem N wird demnach bei 31° erreicht, bei welcher Temp. auch die B. von Oxycellulose beginnt.

Die konz. HNO_3 bewirkt in NaOH eine bis zu 13% betragende Schrumpfung der Faser, u. zwar tritt diese sehr rasch, zur Hauptsache schon während der ersten 30 Sek. des Eintauchens, u. bei tiefer Temp. ausgeprägter als bei höherer ein. Die Festigkeit der Faser steigt bis zu 15 Min. langem Eintauchen bei gewöhnlicher Temp., sinkt nach ca. 30 Min. wieder auf den ursprünglichen Betrag und ist nach 32stdg. Einw. um $^1/_3$ geringer. — Mkr. Unters. von mit HNO_3 behandelter Cellulose ergab, daß ihre Struktur sehr ähnlich der mit Lauge mercerisierten Baumwolle ist. — 3 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. mit HNO_3 behandelte Cellulose (2,14% N, 40,32% C, 5,91% H) unterscheidet sich in ihrem Verh. gegen Essigsäure, H_2SO_4 u. HCl anscheinend nicht von gewöhnlicher Baumwolle. In 20%iger NaOH ist sie bei Wasserbadtemp. ll.; dabei erfolgt beträchtliche Oxydation, so daß $^1/_3$ der gebundenen HNO_3 als HNO_2 in die Zersetzungsprodd. übergeht. Das mit Schwefelammonium erhältliche Denitrierungsprod. unterscheidet sich von dem analogen Prod. aus Schießbaumwolle dadurch, daß es weder in verd., noch in konz. NaOH l. ist. Jod-Jodkaliumlösung färbt die mit HNO_3 behandelte Cellulose je nach Dauer der Säurewirkung dunkelbraun bis braunschwarz, ammoniakal. Silberlsg. gelb, dann

gelblichbraun. Die Kupferzahlen der Prodd. sind sehr hoch. Mit durch SO_2 entfärbter Fuchsinlösung liefern sie, sowie ihre Denitrierungsprodd. starke Rotfärbung, mit p-Nitrophenylhydrazin Gelbfärbung, die 10mal intensiver ist als die mit gewöhnlicher Baumwolle; dies deutet darauf hin, daß die Behandlung mit HNO_3 der Cellulose Aldehydcharakter verleiht, u. daß zwischen den mit HNO_3 allein u. mit Mischsäure dargest. Nitrocellulosen konstitutionelle Verschiedenheiten bestehen. — Eingehend wurde die erhöhte Affinität zu substantiven, basischen, sauren, Schwefel- und Küpenfarbstoffen, sowie zur Gerbsäure, zum Teil im Vergleich mit anderen Celluloseabkömmlingen, unters. Verschiedene Küpenfarbstoffe werden als solche u. nicht in Form ihrer Leukoverb. fixiert. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33.** 116—22. 16/2. 1914. [5/12. 1913.*].) HÖHN.

Fréd. Swarts, *Über die Verbrennungswärme einiger aromatischer Nitroderivate.* Die früheren Arbeiten des Vfs. (vgl. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1912.** 481; C. **1912.** II. 1964) wurden durch Beststt. der *Verbrennungs-* und *Bildungswärmen* der einzelnen Isomeren der aromatischen Nitroverbb. ergänzt. Die Resultate der Beststt. sind in der beistehenden Tabelle mitgeteilt:

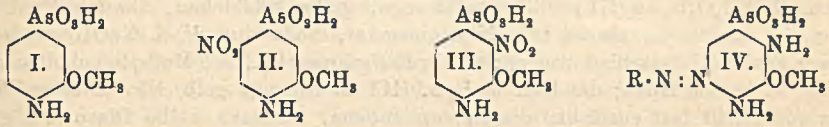
	F.	Verbrennungswärme bei konst. Druck in Cal.	Verbrennungswärme bei konst. Vol.	Bildungswärme in Cal.
Nitrobenzol	5,67°	734,65	734,80	3,9
m-Dinitrobenzol	—	695,1	696,31	8,6
m-Nitrotoluol	—	889,55	889,4	11.0
o-Nitrophenol	44.25°	688,04	688,47	50,1
m-Nitrophenol	95,6°	688,4	684,82	53,7
p-Nitrophenol	114°	688,23	688,6	50,0
o-Nitrophenetol.	2,1°	1021,2	1021,4	43,4
m-Nitrophenetol	34°	1009,2	1009,38	55 6
p-Nitrophenetol	57.8°	1006	1006,14	58,4
o-Nitranilin.	71,5°	765,89	766,17	6.9
m-Nitranilin	114°	766,31	766,6	6.5
p-Nitranilin	147,5°	760,19	760,48	12,3
o-Nitroacetanilid	—	974,12	974,41	56.3
m-Nitroacetanilid	—	969,6	969.89	59,8
p-Nitroacetanilid	—	968,2	968,50	61,2

(Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1914.** 18—44. 1/4. [7/1.] Gent. Lab. der Univ.) SCHÖNFELD.

L. Benda, *Über o-Anisidinarsinsäure und einige ihrer Derivate.* Ebenso, wie nach Unterss. von P. EHRLICH durch die Einführung von CH_3-Gruppen in den Benzolkern aromatischer Substanzen ihr therapeutischer Wert im allgemeinen herabgesetzt wird, tritt eine Verschlechterung des Heileffektes nach den Ergebnissen vorliegender Arbeit auch durch den Eintritt der Methoxygruppe ein. Für diese Verss. wurden die o-Anisidinarsinsäure (I.) und die o-Acetanisidinarsinsäure dargestellt. Durch von Frl. LEUPOLD ausgeführte biologische Verss. wurde festgestellt, daß durch den Eintritt der OCH_3-Gruppe in das Arsanilsäuremolekül der Quotient von Dosis curativa : Dosis tolerata vergrößert, also ungünstig beeinflußt wird.

Da sich o-Anisidin nur schwer direkt arsenieren läßt, wurde die o-Anisidinarsinsäure auf dem Umwege über die Diazoverb. der o-Nitroarsanilsäure, Ersatz

der NO_2- durch die OH-Gruppe, Kuppeln der Oxydiazoverb. mit β-Naphthol, Alkylieren des Azofarbstoffs und Reduktion desselben hergestellt. — Bei der Nitrierung der Acetanisidinarsinsäure entstehen zwei isomere Mononitroverbb. entsprechend Formel II. u. III. — Die Konstitution der beiden Isomeren konnte auf einem Umwege festgestellt werden. Die im experimentellen Teil beschriebene 2-Nitro-4-amino-3-phenol-1-arsinsäure, deren Konstitution direkt bewiesen werden konnte (s. u.), gibt nämlich beim Diazotieren eine intensiv orange gefärbte Diazoverb., die dieselben Rkk. gibt wie die diazotierte Nitroverb. III. (4-Amino-3-methoxy-2-nitro-1-phenylarsinsäure) nach dem Erhitzen im Gegensatz zu der diazotierten Nitroverb. II. Der Übergang der kaum gefärbten Diazoverbb. der Nitroanisidinarsinsäuren beim Erwärmen in die intensiv gefärbten Diazoverbb. ist nur durch Annahme eines Austausches der OCH_3- durch die OH-Gruppe zu erklären (s. u.). Dieser leichte Ersatz von OCH_3 durch OH ist höchst bemerkenswert. — Nachdem für die ll. Nitroanisidinarsinsäure die Formel β (III.) festgelegt war, konnte für die isomere wl. α-Verb. nur die Formel II. in Betracht kommen. — Ein anderer Beweis ließ sich dadurch erbringen, daß die wl. Nitroverb. bei der Reduktion nach der Eisenoxydulmethode eine Diaminomethoxyphenylarsinsäure lieferte, die mit Diazoverbb. arsenfreie Azofarbstoffe lieferte, die sich als identisch erwiesen mit den entsprechenden Farbstoffen aus 2,4-Diaminoanisol; diese Analogie wird durch Formel II. für die wl. Nitroverb. erklärt. — Zum Schluß hebt Vf. besonders die Tatsache hervor, daß bei der Nitrierung von 4-Amino-3-oxy-1-phenylarsinsäure (in Form der Acetylverb.) ausschließlich die 2-Nitroverb. entsteht, daß also die OH-Gruppe hier nur auf das o-ständige H-Atom einen lockernden Einfluß ausübt, während bei der Nitrierung der entsprechenden Methoxyverbindung sich zwei isomere Nitroverbb. bilden.



Experimentelles. 260 g Nitroarsanilsäure geben in 800 ccm 2-n. Natriumcarbonatlsg. und 800 ccm W. mit 200 ccm 5-n. $NaNO_2$-Lsg. beim Einfließenlassen in 3 l W. + 535 g konz. H_2SO_4 + 1500 g Eis eine Diazolsg., in die man 2,8 kg krystallinisches Natriumacetat bei 18° einrührt, bis eine Probe der anfänglich mit R-Salz rot, mit Resorcin gelb kuppelnden Diazoverb. mit R-Salz nicht mehr reagiert, mit Resorcin aber eine rote Färbung gibt. Beim Einrühren dieser Lsg. in eine β-Naphthollsg. von 160 g β-Naphthol, 4500 ccm W., 930 ccm NaOH (40° Bé.) und 1000 ccm 2-n. Sodalsg. erhält man den Farbstoff als kupferglänzendes, krystallinisches Na-Salz, l. in Soda mit tiefvioletter Farbe. — *4-Amino-3-methoxyphenyl-1-arsinsäure (o-Anisidinarsinsäure)*, $C_7H_{10}O_4NAs$ (I.), B. aus 230 g des Farbstoffs mit 200 g calcinierter Soda, 200 g p-Toluolsulfosäuremethylester u. 2000 ccm Holzgeist bei Siedetemp. und Reduktion der erhaltenen Paste in 1 l h. W. + 250 ccm 10-n. NaOH bei 25° mit 250 g Hydronit (CASSELLA), wobei unter Temperaturerhöhung auf ca. 40° Spaltung des Azofarbstoffs erfolgt; die o-Anisidinarsinsäure bildet farblose Nadeln, aus 20 Tln. W., ll. in h. W.; die wss. Lsg. färbt Kongopapier violett; sll. in Alkalien, auch in Natriumacetat, desgleichen in verd. Mineralsäuren und 50%ig. Essigsäure; ihre Diazoverb., die mit R-Salz eine leuchtend blaurote Färbung gibt, ist vollkommen farblos; die S. besitzt keinen scharfen Zersetzungspunkt. — *4-Acetamino-3-methoxyphenyl-1-arsinsäure (Acetanisidinsäure)*, $C_9H_{12}O_5NAs$, B. mit Essigsäureanhydrid und NaOH bei 20°, wobei die Temp. auf 65° steigt; weiße Nädelchen, ll. in w. W., mit kongobläuender Rk.; swl. in $^1/_1$-n. HCl in der Kälte, ll. in der Hitze, unter teilweiser Verseifung, in Alkalien und in Natriumacetat sll.

Beim Kochen mit $^1/_1$-n. NaOH tritt Verseifung ein; ll. in 50%ig. Essigsäure, w. Eg., A., Methylalkohol; verändert sich nicht bis 275°, beginnt dann dunkel zu werden und zers. sich bei 285—287° unter Schwarzfärbung und Gasentw.

Bei der Nitrierung von Acetanisidinarsinsäure (28,9 g) in 200 g H_2SO_4 von 66° Bé bei 20°, Abkühlen auf 5° u. Zufügen von 13 ccm Nitriersäure (128 ccm = 1 Mol. HNO_3) entsteht ein Gemisch von zwei isomeren Verbb., a u. b, entsprechend Formel II. und III. (die verseiften Prodd. werden mit α und β bezeichnet); sie lassen sich infolge ihrer verschieden großen Löslichkeit in W. leicht voneinander trennen, b bleibt in der Mutterlauge. — *4-Acetamino 3-methoxy-6-nitrophenylarsinsäure*, $C_9H_{11}O_7N_2As$ (a, entsprechend II.), eigelbe Nädelchen, l. in sd. W. ohne Verseifung; die alkal. Lsg. ist intensiv gelb gefärbt, beim Erwärmen tritt Verseifung ein; wl. in $^1/_1$-n. HCl in der Kälte, geht beim Erwärmen unter teilweiser Verseifung in Lsg.; ll. in w. Methylalkohol, zwl. in A.; beim Kochen mit KOH entsteht kein NH_3. — Will man nur a oder α gewinnen, so krystallisiert man aus sd. W. um, will man α und β gewinnen, so verseift man zweckmäßig das rohe Nitrierungsprod. a + b und trennt dann die verseiften Nitroverbb. $\alpha + \beta$. — Die verseifte Verb. a $C_7H_9O_6N_2As$ (II.) bildet aus 150 Tln. sd. W. orange gefärbte Nadeln; l. in 2-n. Soda, n. NaOH und in Acetat mit intensiv orangegelber Farbe (Unterschied von β); wl. auch in h. A. und Methylalkohol; wl. in 50%ig. Essigsäure und Eg. in der Kälte, leichter in der Wärme; swl. in $^1/_1$-n. HCl, in der Hitze etwas besser; auf Zusatz von Nitrit entsteht eine fast farblose Lsg., die mit R-Salz eine rote, mit Resorcin eine orangegelbe Färbung gibt. Diese Diazoverb. verändert sich schon bei 0° ziemlich rasch, sie wird intensiv citronengelb (beim Erwärmen auf 40—50° in wenigen Sek.) und kuppelt nun mit R-Salz (langsam) rotviolett, mit Resorcin feurig gelbstichigrot (Ersatz von OCH_3 durch OH). — Die Verb. β $C_7H_9O_6N_2As$ (III) bildet hellorange, gelbe Nädelchen, ähnlich Prod. α, aber viel leichter l.; sie ist l. in Natriumacetat, Soda und $^1/_1$-n. NaOH mit hellgelber Farbe (Unterschied von α); wl. in Essigsäure, Eg., A., Methylalkohol in der Kälte, ll. in der Hitze; die Lsg. in $^1/_1$-n. HCl ist intensiv gelb, wird aber auf Zusatz von Nitrit fast entfärbt; die so entstandene, schwach gelbe Diazoverb. gibt mit R-Salz eine gelbstichigrote, mit Resorcin eine orangegelbe Färbung; nach kurzer Zeit (bei 0°), sehr rasch bei schwachem Anwärmen, verwandelt sich die vorher kaum gefärbte Diazolsg. in eine neue, intensiv orange (Unterschied von α) Diazoverb., die mit R-Salz langsam blauviolett, fast blau, mit Resorcin bläulichrot kuppelt. Diese orange gefärbte Diazoverb. ist identisch mit der Diazoverb. aus 4-Amino-3-oxy-2-nitrophenylarsinsäure (s. u.).

4,6-Diamino-3-methoxy-1-phenylarsinsäure, $C_7H_9O_4N_2As$, B. aus Nitroanisidinarsinsäure α in wss. NaOH-Lsg. mit Eisenchlorürlsg. im Überschuß; zl. in W. schon in der Kälte; die Lsg. bräunt Kongopapier; sll. in Alkalien, Natriumacetat, verd. Mineralsäuren, h., 50%ig Essigsäure, h. Eg., wl. in k. A., ll. in h. A. Die salzsaure Lsg. färbt sich auf Zusatz von Nitrit intensiv orangegelb: R-Salz kuppelt intensiv blaurot, Resorcin orange. Beim Versetzen ihrer essigsauren oder Acetatlsg. mit p-Nitrodiazobenzol fällt momentan ein zinnoberrot gefärbter Nd. aus, der kein As enthält, in Soda und Alkalilauge unl. ist und durch letztere in dunkelviolette Flocken übergeht. Der Farbstoff ist identisch mit dem zum Vergleich dargestellten Azofarbstoff aus p-Nitrodiazobenzol und 2,4-Diaminoanisol. Auch Diazosulfanilsäure verdrängt glatt bei gewöhnlicher Temp den Arsinsäurerest. — *2,4-Diamino-3-methoxy-1-phenylarsinsäure*, B. aus Nitroanisidinsäure β auf dieselbe Weise. Das Mg-Salz ist kaum l. in W., sll. in verd. Mineralsäuren; diese Lsg. färbt sich auf Zusatz von $NaNO_2$ intensiv gelb u. kuppelt dann mit R-Salz rot, mit Resorcin orange. Die essigsaure Lsg. gibt mit p-Nitrodiazobenzol gelbrote Flocken, die sich in 2-n. Soda mit orangeroter Farbe lösen, zum Unterschied von der isomeren S.

Der Farbstoff enthält im Gegensatz zu dem der isomeren Verb. As und entspricht zweifelsohne Formel IV.; Diazosulfanilsäure gibt einen in Soda l., As-haltigen Farbstoff.

4-Acetamino-3-oxy-1-phenylarsinsäure, B. aus der S. mit NaOH u. Essigsäureanhydrid bei 20—22°, wobei die Rk. auf 55° steigt; farblose Nädelchen; ll. in h. W., Soda- u. Acetatlsg.; wl. in k., n. HCl, ll. beim Erwärmen; beim Kochen Verseifung; zll. in Methylalkohol in der Hitze. — *4-Acetamino-3-oxy-2-nitro-1-phenylarsinsäure*, $C_8H_9O_7N_2As$, B. aus 4-Acetamino-3-oxy-1-phenylarsinsäure in H_2SO_4 von 66° Bé. mit Nitriersäure (100 ccm = 49,2 g HNO_3) bei 15—20°; orange gefärbte Nadeln, aus sd. W.; bleibt bis 200° unverändert, fängt dann an, sich zu schwärzen und schm. bei ca. 220° (unkorr.) unter Aufschäumen. Ll. in Methylalkohol und h. W. mit orangegelber Farbe, die auf Zusatz von n. HCl nach Citronengelb umschlägt. Beim Kochen der Lsg. in 2-n. H_2SO_4 tritt Verseifung ein; gleichzeitig findet Ersatz des Arsinsäurerestes durch H statt unter B. von *2,6-Nitroaminophenol*; bei der Verseifung in verd. KOH bei Wasserbadtemp. bleibt der Arsinsäurerest intakt. — *4-Amino-3-oxy-2-nitro-1-phenylarsinsäure*, $C_6H_7O_6N_2As$, B. aus der Acetylverb. (6 g) mit 72 ccm W. u. 18 ccm KOH von 36° Bé. bei Wasserbadtemp.; braunrote Nädelchen mit violettem Flächenschimmer, aus 10 Tln. h. W., schwärzt sich allmählich und ist bei 280° noch nicht geschm.; zll. in h. W. mit oranger Farbe, die sich auf Zusatz von $^1/_1$-n. HCl aufhellt; mit Nitrit entsteht eine intensiv gelbe Diazoverb., die mit sodaalkal. Resorcinlsg. eine leuchtende, blaurote Färbung, mit R-Salz langsam ein blaues Violett gibt. Diese Rkk. sind identisch mit denen, die die diazotierte 4-Amino-3-methoxy-2-nitro-1-phenylarsinsäure nach dem Erhitzen zeigt (s. o.). Mit 2-n. H_2SO_4 gekocht, liefert die Substanz genau wie ihre Acetylverb. 2,6-Nitroaminophenol. Reduziert man mit Eisenoxydul alkal., so erhält man eine sll. Diaminooxysäure. Die 4-Amino-3-oxy-2-nitro-1-phenylarsinsäure ist wl. in Methylalkohol, swl. in A. — Bei der Einw. von 10%ig. H_2SO_4 auf 4-Acetamino-3-oxy-2-nitro-1-phenylarsinsäure bei Siedetemp. entsteht das *2,6-Nitroaminophenol*, $C_6H_6O_3N_2$; granatrote Nadeln, durch Sublimation erhalten, F. 111 bis 112°, ll. in h. W., k. A., Ä., Chlf. Die orangegelbe, wss. Lsg. wird auf Zusatz von n. HCl entfärbt; fügt man nun Nitrit zu, so entsteht eine intensiv citronengelbe Lsg., die mit R-Salz langsam eine blaue, mit Resorcin sofort eine leuchtend rote Färbung liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 995—1010. 28/3. [9/3.] Mainkur b. Frankfurt a/M. Lab. von L. CASSELLA & Co.) BUSCH.

C. Loring Jackson und **E. K. Bolton**, *Die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Jodanil.* (Vgl. S. 1268.) Nach den Angaben von STENHOUSE (Journ. Chem. Soc. London **8**. 6) und GRAEBE (LIEBIGS Ann. **263**. 16) erhält man bei der Einw. von Alkalihydroxyd auf Chloranil, bezw. Bromanil Chloranilsäure, bezw. Bromanilsäure, KEHRMANN (Journ. f. prakt. Ch. **39**. 318) erhielt bei der Alkalieinw. in der Wärme aus Chloranil m-Diäthoxydichlorchinon. Verss. der Vff. mit Bromanil führten in jedem Falle zu Bromanilsäure, da nach TORREY und HUNTER (Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 702; C. **1912**. II. 110) Jodanil mit Alkali in der Hauptsache ein Prod. gibt, welches nicht gleich Jodanilsäure ist, so haben Vff. das Verhalten von Jodanil gegen Alkali einer eingehenden Unters. unterzogen. Je nach den Reaktionsverhältnissen ist die Einw. eine verschiedene. *Der Hemiäther der Jodanilsäure*, $C_{12}H_2O_7J_4 = [C_6J_2(OH)O_2]_2O$. 10 g Jodanil (Herst siehe S. 1268) werden in 15 ccm A. und 30 ccm W. suspendiert und 15 ccm 50%ig. wss. NaOH-Lsg. zugefügt. Eine Rk. greift unter Erwärmen Platz, eine tiefrote Lsg. von penetrantem Geruch wird gebildet. Wird zu diesem Zeitpunkte mit verd. H_2SO_4 angesäuert, so fällt der Hemiäther als orangeroter Nd. aus, der so lange mit W. ausgewaschen wird, bis das W. sich infolge beginnender Lsg. rot färbt. Endlich wird aus Toluol um-

krystallisiert. Man kann auch das Na-Salz ausfallen lassen und dies nach dem Waschen mit A. (worin das Salz unl. ist) in wenig W. lösen, dann zersetzen und wie oben reinigen. NaJ u. Jodanil konnten in dem Hemiäther nicht nachgewiesen werden. Der Hemiäther krystallisiert aus warmem Toluol in roten, zuweilen spindelförmigen Nadeln, die die Vff. für frei von Toluol halten. Die Krystalle, die sich nach völligem Abkühlen ausscheiden, sind orangerote, diamantförmige Platten, durch stumpfwinklige Flächen abgestumpft, dieselben enthalten Toluol, welches an der Luft schnell entweicht, indem ein lachsfarbenes, bleiglätteähnliches Pulver zurückbleibt. Bei längerem Stehen an der Luft färbt sich die Verb. braunschwarz, was beim Aufbewahren im Exsiccator nicht der Fall ist. Zersetzungsbeginn 215° (unkorr.). Jodanilsäure zersetzt sich bei 205°, es kann also eine verunreinigte Jodanilsäure auf keinen Fall vorliegen, da sonst der Zersetzungspunkt niedriger als 205° liegen müßte. In W. mit roter Farbe l., mit H_2SO_4 oder HCl ausfällbar. In A. ist die Verb. leichter l. als in W. und gibt eine dunklere Färbung als mit W.; in dieser Beziehung ist eine Ähnlichkeit mit Jodanilsäure vorhanden. L. in Ä., Aceton, Essigäther, Eg., Nitrobenzol und Anilin, fast unl. in k., wl. in h. Chlf., CS_2, Bzl. und Toluol, unl. in Naphtha, h. oder k. Toluol ist das beste Lösungsmittel, k. konz. HCl oder H_2SO_4 wirken kaum ein, in der Wärme werden orangefarbene Lsgg. gebildet; h. konz. HNO_3 zers. die Verb. unter Abscheidung von Jod. Verd. (NaOH-) Lsg. gibt eine purpurrote Lsg.

Der Hemiäther gibt beim Kochen mit W. (5 Min.) *Jodanilsäure*, $C_6J_2(OH)_2O_2$. Aus Toluol umkrystallisiert (zweimal), dem Hemiäther sehr ähnliche, lange, dünne, rote Nadeln, in der Kälte ausgeschieden rote, diamantartige Krystalle. Beim Trocknen in der Kälte entsteht ein lachsfarbenes Pulver, in der Wärme ein rotes. Zersetzungspunkt 205° (unkorr.).

Na-Salz des Hemiäthers der Jodanilsäure, $C_{12}H_2O_9Na_4 = [C_6J_2(ONa)O(OHONa)]_2O \cdot 5H_2O$. Bei der Einw. von 10%ig. NaOH auf den freien Hemiäther entsteht jodanilsaures Natrium, $C_6J_2(ONa)_2O_2 \cdot 6H_2O$, analog verhält sich KOH. Die Darst. des Na-Salzes des Hemiäthers gelingt aus Jodanil. 10 g Jodanil werden in 15 ccm A. u. 30 ccm W. suspendiert und mit 15 ccm 50%ig. NaOH tüchtig durchgeschüttelt. Unter Erwärmen tritt Lsg. des Jodanils ein, nach einiger Zeit scheidet sich das Na-Salz des Hemiäthers aus, das Salz wird zur Entfernung von NaOH und Jodid mit A. gewaschen, zur Entfernung von Jodanil mit Bzl. erwärmt und dann getrocknet. Beim Kochen mit W. wird jodanilsaures Na gebildet, auch beim Umkrystallisieren aus A. oder W. tritt die gleiche Umwandlung ein. Das Salz krystallisiert in purpurroten Prismen, die an jedem Ende durch zwei Flächen mit stumpfem Winkel begrenzt werden. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser und verwandelt sich in ein schwarzes Pulver mit purpurner Schattierung. In W. mit permanganatähnlicher Farbe ll., in A. unl. Mit einem Überschuß von NaOH aus seinen Lsgg. ausfällbar.

Der Hemiäther der Jodanilsäure gibt mit Anilin in A. *Anilinjodanilat*, $C_{18}H_{16}O_4N_2J_2 = C_6J_2(OHNH_2C_6H_5)_2O_2$. Das hellachsfarbene Prod. wird mit A. gewaschen u. im Vakuum getrocknet. H_2SO_4 u. NaOH reagieren erst in der Wärme unter B. von Jodanilsäure. Für ein Jodanilat ist die lachsfarbene Färbung eigenartig, und für die angesprochene Konstitution muß noch mehr experimentelles Beweismaterial beigebracht werden. Läßt man Anilin in der Wärme einwirken, so entsteht völlig halogenfreies *Dianilidochinon* in purpurroten Schuppen, die sich mit carminroter Farbe in konz. H_2SO_4 lösen. — *Dijoddiacetoxychinon*, $C_{10}H_6O_6J_2 = C_6J_2(C_2H_3O_2)_2O_2$. Aus dem Hemiäther und Essigsäureanhydrid im Verhältnis 1 : 5, die Mischung wird bis zur völligen Lsg. erwärmt. Mehrfach aus Naphtha (3 Tle.) + Bzl. (1 Tl.) umkrystallisiert; glänzende, viereckige, gelbe Platten, die bei 190° sich zu zersetzen beginnen u. bei 270° (unkorr.) schmelzen. Ll. in A., Essigäther,

Eg., CCl_4, Bzl. und Toluol, fast unl. in Naphtha; k. W. verseift es langsam, h. W. schnell zu Jodanilsäure, desgleichen verd. NaOH. Die gleiche Verb. resultiert bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Jodanilsäure. Läßt man auf das Na-Salz des Hemiäthers Acetylchlorid einwirken, so erhält man den freien Hemiäther. Läßt man NaOH in der Wärme auf Jodanil einwirken, so erhält man jodanilsaures Na.

Dijodoxyäthoxy-p-chinon, $C_8H_6O_4J_2 = C_6J_2(OH)(OC_2H_5)O_2$. Entsteht bei der Einw. von 10 ccm 50%ig. NaOH-Lsg. auf 10 g Jodanil in 50 ccm A. in der Kälte. Das Gemisch erwärmt sich unter Entw. eines penetranten Geruches. Nach dem Verdünnen mit W. u. Ansäuern mit verd. H_2SO_4 fällt das Chinon aus. Aus Naphtha umkrystallisiert. Bei der Darst. muß die gesamte Alkalimenge mit einem Male zugefügt werden, da sonst die Rk. in anderem Sinne verläuft unter B. von *Dijoddiäthoxychinon*. Aus A. kleine Krystalle vom F. 185°. Der Monomethyläther gibt aus Naphtha Rosetten glänzender, langer, roter Nadeln, die an der Luft rotschwarz werden. Bei 160° beginnt die Zers., bis 180° (unkorr.) ist keine vollständige Schmelze erreicht. L. in A., Ä., Chlf., CCl_4, Eg., CS_2, Bzl., Toluol, Essigäther u. Nitrobenzol, fast unl. in k., l. in h. Naphtha. In k. W. wl. mit purpurroter Farbe, beim Erwärmen tritt Zers. unter Jodausscheidung u. Farbumschlages in Braun ein. Konz. HCl greift die Verb. nicht an, konz. H_2SO_4 löst sie mit dunkelbrauner Farbe, konz. HNO_3 zersetzt sie. — *Kaliumsalz des Dijodoxyäthoxy-p-chinons*, $C_8H_5O_4J_2K \cdot H_2O = C_6J_2(OK)(OC_2H_5)O_2 \cdot H_2O$. Aus der vorstehenden Verb. und 10%ig KOH in der Kälte als schwarze M., die der Lsg. eine rote Farbe verleiht. Aus A. umkrystallisierbar. Die gleiche Verb. resultiert aus Jodanil (10 g) in 80 ccm A., 20 ccm 15%ig. KOH-Lsg. in A. Das Gemisch wird für kurze Zeit erwärmt, es scheiden sich nach dem Abkühlen schwarze Krystalle aus. Die Herst. nach diesem zweiten Verf. gelingt nur selten, meist wird jodanilsaures K oder Dijoddiäthoxychinon gebildet. Das K-Salz bildet aus A. blauschwarze Nadeln, die nach dem Trocknen völlig schwarz werden. KOH fällt es aus Lsgg. aus; wl. in k. A., ll. in h. A., unl. in Ä., Chlf., Naphtha, Bzl., Toluol, k. Nitrobenzol, k. Anilin. L. in h. Nitrobenzol, h. Anilin, Aceton, Essigäther u. Eg. Mit verd. S. wird das freie Dijodoxyäthoxychinon gebildet. HNO_3 wirkt unter Entzündung ein. Mit alkoh. Natriumäthylat erhält man eine gelbe Lsg., SS. fällen daraus einen weißen Nd., der wahrscheinlich ein Hemiacetal darstellt, denn beim gelinden Erwärmen mit verd. H_2SO_4 erhält man einen orangeroten Körper. Analoge Verss. mit NaOH führten nicht zum Na-Salz, es wird jodanilsaures Na oder Dijoddiäthoxychinon (F. 186°) gebildet. Findet Methylalkohol als Lösungsmittel Verwendung, so wird *Dijoddimethoxychinon* (F. 195°) gebildet, wenn in der Wärme ausgefällt wird, wird in der Kälte ausgefällt, so resultiert *Dijoddimethoxychinodimethylhemiacetal* (vgl. TORREY, HUNTER, l. c.). Durch Umsetzung des Ag-Salzes mit NaCl konnte das Na-Salz nicht krystallinisch erhalten werden. — *Silbersalz des Dijodoxyäthoxy-p-chinons*, $C_8H_5O_4J_2Ag = C_6J_2(OAg)(OC_2H_5)O_2$. Aus dem Kaliumsalz und $AgNO_3$. Bei 100° tritt Zers. ein. In W. mit hellpurpurroter Farbe swl., unl. in k. A., wl. in h. A.; k. HNO_3 wirkt nicht ein, beim Erwärmen tritt Zers. ein. $(NH_4)OH$ löst es leicht mit roter Farbe. Mit KCl wird das K-Salz wieder regeneriert; mit NaCl entsteht das Na-Salz, dies ist in A. leichter l. als das K-Salz Wird das Ag-Salz mit Äthylbromid im geschlossenen Rohr für 6—8 Stdn. auf 100° erhitzt, so wird Dijoddiäthoxychinon gebildet. Das K-Salz verhält sich analog. Das *Ba-Salz*, aus der wss. Lsg. des K-Salzes und $BaNO_3$ herstellbar, bildet einen blauschwarzen, in W. u. A. wl. Nd. Das *Ca-Salz* ist ebenfalls blauschwarz, das *Cu-Salz* lichtgrün.

Dijodoxyäthoxychinoäthylhemiacetal, $C_8H_6O_4J_2 = C_6J_2OC_2H_5OHO_2$. Aus Dijodoxyäthoxychinon beim Behandeln mit Na-Äthylat. Mit verd. SS. wird ein in NaOH l. weißer Nd. ausgefällt. Das Hemiacetal ist sehr unstabil u. gibt beim Erwärmen auf 100° oder beim gelinden Erwärmen mit SS. Dijodoxyäthoxychinon, es kann

diese Rk. zur Reinigung dieser Verb. Verwendung finden. L. in A., Ä., Chlf., Essigäther und Bzl., unl. in Naphtha, CS_2, Toluol u. W. Essigsäureanhydrid löst es mit roter Farbe. Alkohol wird leicht aus der Verb. abgespalten. Das Na-Salz ist so ll., daß eine Isolierung nicht vorgenommen wurde. — *Anilinsalz des Dijodoxyanilidochinons*, $C_{18}H_{14}O_3N_2 = C_6J_2(NHC_6H_5)(OHNH_2C_6H_5)O_2$. Aus Dijodoxyäthoxychinon und Anilin in alkoh. Lsg. Rosetten braunpurpurner Nadeln. Durch Waschen mit A. ist eine Reinigung möglich. Die Zers. beginnt bei 165°, bei 285° ist noch kein völliges Schmelzen erreicht. L. in Ä., Aceton, Chlf., Essigäther und Eg., unl. in k. A., CCl_4, Naphtha, Bzl., Toluol u. Nitrobenzol, l. in den genannten h. Lösungsmitteln; ganz unl. in W. Die Lsgg. sind purpurn. Eine Krystallisation ohne völlige Zers. ist nicht möglich. Konz. HNO_3 oxydiert die Verb. — Mit verd. SS. resultiert *Dijodoxyanilidochinon*, $C_{12}H_7O_3N = C_6J_2(OH)(C_6H_5NH)O_2$. Aus Toluol sehr kleine, marineblaue Krystalle, die sich bei 190° zersetzen. Wl. in A., Chlf., Eg., Bzl., Toluol und Nitrobenzol, ll. in Ä., Essigäther und Aceton, unl. in Naphtha und k. CS_2, l. in h. CS_2; h. HNO_3 löst es mit orangeroter Farbe. NaOH löst die Verb. mit dunkelroter Farbe, SS. fällen dieselben unverändert wieder aus. Das Na-Salz wird mit Natriumäthylat als dunkelrote M. erhalten; ll. in W. und A. an der Luft verwandelt sich das Na-Salz in einen roten Teer. Das Pyridinsalz ist von brauner Farbe. Das freie Chinon gibt in A. mit Brom einen gelben Nd. Das Anilinsalz des Dijodoxyanilidochinons gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid dunkelblaue Krystalle, die *Dijodacetoxyanilidochinon* darstellen dürften. Aus Bzl. und Naphtha, Beginn der Zers. bei 170°, l. in den meisten organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Naphtha. Mit w. NaOH erhält man eine dunkelrote Lsg. und beim Erwärmen mit Anilin Dianilidochinon, braune, schuppenartige Krystalle aus Nitrobenzol, mit konz. H_2SO_4 erhält man eine carmesinrote Lsg.

Dijodacetoxyäthoxychinon, $C_{10}H_8O_5 = C_6J_2(OC_2H_3O)(C_2H_5O)O_2$. Aus Dijodoxyäthoxychinon und Essigsäureanhydrid (1 : 5) beim Erhitzen. Glänzend orangerote Prismen, fünfmal aus Naphtha umkrystallisiert, F. 166° (unkorr. ohne Zers.). L. in A., Ä., Chlf., Aceton, Essigäther, Eg., CS_2, Bzl., Toluol und Nitrobenzol, unl in k. Naphtha und W. NaOH bildet jodanilsaures Na. — Das K-Salz des Dijodoxyäthoxychinons reagiert mit Essigsäureanhydrid in der Kälte nicht, in der Wärme wird ein schwarzer Lack gebildet. Acetylchlorid gibt mit dem K-Salz Dijodoxyäthoxychinon. — Anilin gibt mit Dijodacetoxyäthoxychinon *Dijodäthoxyanilidochinon*, $C_{14}H_{11}O_3NJ_2 = C_6J_2NHC_6H_5OC_2H_5O_2$. Aus der vorstehenden Verb. und Anilin in A. Aus A. lange, schwarze, glänzende Nadeln, F. 182° (unkorr. unter Zers.). L. in Ä., Chlf., Aceton, Essigäther, CS_2, Bzl., Toluol und Nitrobenzol mit dunkelpurpurner Farbe, wl. in k., l. in h. A. Mit konz. H_2SO_4 erhält man eine grünschwarze Lsg., die beim Stehen braun wird. NaOH gibt in der Wärme eine rote Lsg. aus der SS. wahrscheinlich Dijodoxyanilidochinon ausfällen. Nebenbei entsteht *Dijoddianilidochinon*, $C_{18}H_{12}O_2N_2J_2 = C_6J_2(NHC_6H_5)_2O_2$. Aus Toluol dunkelbraune Nadeln, die sich etwa bei 220° zersetzen. Das Dijodäthoxyanilidochinon wird durch Lösen in A. getrennt. Die Verb. ist wl. in Chlf., Aceton, Essigäther, Bzl., Toluol, Nitrobenzol und Anilin, unl. in A., Ä., CS_2, Eg. und Naphtha. Beim Erwärmen mit NaOH erhält man eine gelbe Lsg., mit Brom fällt daraus *Tribromanilin* aus.

Bei diesen Verbb. erhält man tiefere Farbtöne, wenn die beiden p-Stellungen durch verschiedene Radikale besetzt sind:

Verschiedene Radikale.	Das gleiche Radikal.
$C_6J_2(C_2H_5O)(OH)O_2$, rot	$C_6J_2(C_2H_5O)_2O_2$, orangerot
$C_6J_2(C_2H_5O)(OC_2H_3O)O_2$, rot	$C_6J_2(OC_2H_3O)_2O_2$, gelb
$C_6J_2(C_2H_5O)(C_6H_5NH)O_2$, blau	$C_6J_2(C_6H_5NH)_2O_2$, braun
$C_6J_2(OH)(C_6H_5NH)O_2$, schwarz.	$C_6J_2(OH)_2O_2$, orangerot.

Läßt man auf 10 g Bromanil in 50 ccm A. 10 ccm 50%ig. wss. NaOH einwirken, so erhält man bromanilsaures Na, purpurrote Nadeln. α- oder β-Additionsverbb., ähnlich dem Tetrabrom-o-chinon, konnten von Vff. nicht erhalten werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 551—68. März. [19/1.] Cambridge, Mass. HARVARD College. Chem. Lab.) STEINHORST.

Théodore van Hove, *Über das Benzylidenfluorid und einige Derivate desselben.* Das *Benzylidenfluorid*, $C_6H_5 \cdot CHF_2$, ist von SWARTS (Bull. Acad. roy. Belgique **1900**. 414; C. **1900**. II. 667) dargestellt worden, ausgehend von Difluorchlortoluol, $C_6H_5 \cdot CF_2Cl$. Der Vf. versuchte, die Verb. durch Ersatz der Cl-Atome im Benzylidenchlorid zu erhalten. *Benzylidenchlorid* erhielt der Vf. in sehr guter Ausbeute durch Einw. von PCl_5 auf Benzaldehyd. Verss., das Benzylidenfluorid durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Benzylidenchlorid und SbF_3 zu erhalten, bezw. unter Anwendung von Eg. oder Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel, führten nicht zum Ziele. Es bildete sich *Benzaldehyd.* Diese merkwürdige Rk. läßt sich durch die B. von Acetylchlorid erklären:

$$\text{I.}\quad C_6H_5 \cdot CHCl_2 + CH_3 \cdot COOH = C_6H_5 \cdot CHO + HCl + CH_3 \cdot CO \cdot Cl;$$
$$\text{II.}\quad C_6H_5 \cdot CHCl_2 + (CH_3 \cdot CO)_2O = C_6H_5 \cdot CHO + 2\,CH_3 \cdot CO \cdot Cl.$$

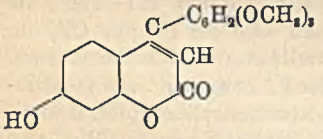
SbF_3 wirkt dabei als Katalysator. Durch Ersatz des SbF_3 durch HgF_2 erhält man keine besseren Resultate. Die Darst. gelang jedoch unter Verwendung eines großen Überschusses an Benzylidenchlorid u. SbF_3, durch kurzes Erhitzen des Gemisches auf direkter Flamme; das Rk.-Prod. wird in HCl-haltiges Eiswasser gegossen, worauf es sich als braunes Öl abscheidet; es wird mit HCl-Wasser nachgewaschen u. der fraktionierten Dest. unterworfen. Man erhält so das *Benzylidenfluorid* als farbloses Öl, $D.^{17,5}$ 1,1378; Kp. 132°. Glas wird weder in der Kälte, noch in der Wärme angegriffen; gegen W. ist die Verb. ziemlich beständig. — Bei der Nitrierung der Verb. mit der berechneten Menge HNO_3 unter starker Kühlung und bei Ggw. von P_2O_5 entsteht ein Gemisch von *m*- (Hauptprod.), *p*- u. *o-Nitrobenzylidenfluorid*, $C_6H_4(NO_2)CHF_2$; das Gemisch destilliert zwischen 231—236°; die Trennung der Isomeren ist nicht gelungen. Während also die Gruppe CF_3 ein Substituent zweiter Klasse ist, dirigiert CHF_2 schon teilweise nach ortho u. para. Reines *m-Nitrodifluortoluol*, $C_6H_4(NO_2) \cdot CHF_2$, erhielt der Vf ausgehend von m-Nitrobenzaldehyd. Der Aldehyd wurde mit PCl_5 in m-Nitrobenzylidenchlorid übergeführt und letzteres mit SbF_3 bei 15—20° behandelt. Schöne Krystalle, F. —13,5 bis —14°; Kp. 132—134°; $D.^{17,5}$ 1,3881. — Bei der Reduktion des durch direkte Nitrierung erhaltenen Gemisches der Nitrobenzylidenfluoride mit Sn + HCl, bezw. $SnCl_2$, bezw. Al-Amalgam + W. erhielt der Vf. *m-Difluortoluidin*, $C_6H_4(NH_2)CHF_2$; krystallisiert bei —20,5°; $D.^{17,5}$ 1,2340; Kp. 122,5—133°. Merkwürdigerweise erhält man also bei der Reduktion der 3 isomeren Nitroverbb. ein einheitliches Prod. F. der *Acetylverb.*, $C_6H_4(NH \cdot COCH_3) \cdot CHF_2$, 73°. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1913**. 1074—93. 28/3. 1914. [30/11. 1913.] Gent. Lab. der Univ.) SCHÖNFELD.

M. Lehmann, *Über das Vanillin.* Die Unterss. des Vfs. haben geringe Unterschiede zwischen *Vanillinen*, die aus Gewürznelkenöl, u. solchen, die aus Guajacol hergestellt waren, ergeben. Ergebnisse von Verss. über den Einfluß fremder Beimischungen auf den F. sind in einer Tabelle zusammengestellt. Der Vf. teilt die hauptsächlichsten Verfälschungen von Vanillin und Methoden zu ihrem Nachweis mit. (Chem.-Ztg. **38**. 388—89. 24/3. u. 402—3. 26/3. Chem. Lab. von FRANZ FRITZSCHE u. Co., Hamburg 39.) JUNG.

Marston Taylor Bogert und **Robert Melyne Isham**, *Die Herstellung und die Eigenschaften einiger methoxylierter Carbinole, Olefine und Ketone, die sich von*

Trimethylgallussäure ableiten. Bei sekundären und tertiären Carbinolen, $C_6H_5 \cdot CH(OH)R$ und $C_6H_5 \cdot C(OH)R_2$, bewirkt die Einführung von Methoxylgruppen an Stelle von einem oder mehreren Wasserstoffatomen in den Phenylkern Änderungen ihrer Eigenschaften. Methoxylierte Triphenylcarbinole zeichnen sich durch vergrößerte Basizität und leichtere Reduzierbarkeit aus. HELL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4188; C. **1905**. I. 1636) erhielt bei der Einw. von BARBIER-GRIGNARDschem Reagens auf Anisaldehyd und p-Methoxybenzophenon so unbeständige Carbinole, daß bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches bereits Zers. in die Olefine eintritt. Vff. haben *Trimethylgallussäure* in bezug auf ableitbare Carbinole, Olefine und Ketone näher untersucht, verschiedene Magnesiumreagenzien wurden auf Trimethylgallussäureester einwirken gelassen. 3,4,5-Trimethoxytriphenylcarbinol ist stärker basisch als Triphenylcarbinol u. weniger als p-Methoxytriphenylcarbinol. Die Trimethoxyphenyldialkylcarbinole sind im allgemeinen unstabil und verlieren leicht W. unter B. von Olefinen, während Trimethoxyphenyldibenzylcarbinol ganz stabil ist. Eine Reihe von Olefinen des Typs $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CR : CHR$ sind hergestellt, diese Verbb. bilden keine stabilen Dibromide. Desgleichen wurde eine Reihe von 3,4,5-Trimethoxyphenylketonen hergestellt. Neue Synthesen sind für 3,4,5-Trimethoxyzimtsäure, Syringasäure und 3,4,5-Trimethoxyacetophenon angegeben.

Experimenteller Teil. *Trimethylgallussäure*, $C_{10}H_{12}O_5 = (3,4,5)(CH_3O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot COOH$. B. durch Methylierung von Gallussäure mit Dimethylsulfat und NaOH nach GRAEBE und MARTZ (LIEBIGS Ann. **340**. 219; C. **1905**. II. 472) und PERKIN und WEIZMANN (Journ. Chem. Soc. London **89**. 1655; C. **1907**. I. 406). Aus sehr verd. Eg. farblose Nadeln. F. 168°. Die S. wird durch HCl u. Methylalkohol esterifiziert. Glänzende, farblose Platten aus verd Methylalkohol. F. 84°. — *Trimethylgalloylchlorid*, $C_{10}H_{11}O_4Cl$. Aus der S. und PCl_5. Aus Lg. farblose Nadeln. F. 77—78°. — *Äthyltrimethylgalloylacetessigester*, $C_{18}H_{20}O_7 = (CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH(COCH_3)COOC_2H_5$. Aus dem Chlorid und Acetessigester bei Ggw. von Natriumalkoholat. Aus Methylalkohol. F. 86°. — Beim Verseifen mit verd. NH_4OH resultiert *Äthyltrimethylgalloylacetat*, $C_{14}H_{18}O_6$. F. 95°. — *β-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-Umbelliferon*, $C_{18}H_{16}O_6$ = nebenstehende Formel. Aus Äthyltrimethylgalloylacetat und Resorcin bei Ggw. von 73%ig. H_2SO_4 bei 0°. Nach 12 Stdn. wird mit Eis versetzt. Aus A. farblose, mkr. M. F. 253° (unter Zers.). Die Verb. sintert bei 245°. — *3,4,5-Trimethoxyzimtsäure* (*Methylsinapinsäure*), $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH : CH \cdot COOH$. Aus Äthyltrimethylgalloylacetat und aktiviertem Aluminium (WISLICENUS, Journ. f. prakt. Ch. [2] **54**. 54) in A. Farbloses, nach Geranien riechendes Öl, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, es wird daher mit alkoh. Alkali gekocht und zur Trockne bei 100° eingedampft. Aus dem Rückstand gelingt es, mit absol. A. eine krystallisierbare M. zu extrahieren, aus Bzl. farblose Nadeln. F. 126,8°. Bromlsg. in Chlf. wird sofort entfärbt. — *Syringasäure*, $C_9H_{10}O_5$ = (3,5)$(CH_3O)_2C_6H_2(OH)$(4)COOH(1). Durch Lösen von Trimethylgallussäure in 20%ig., rauchender H_2SO_4 (unter 40°). Aus W. farblose Nadeln. F. 204° (korr.). Die S. wird durch HCl und Methylalkohol esterifiziert. Aus W. schöne farblose Nadeln des Esterhydrats. F. 83—84°, F. des wasserfreien Esters 106—107°. Syringasäure wird beim Erwärmen mit Na-Chromat und verd. H_2SO_4 leicht oxydiert. Mit Chlf. extrahiert, erhält man, aus Essigester umkrystallisiert, die charakteristischen gelben Nadeln von *3,5-Dimethoxychinon* vom F. 255°.



3,4,5-Trimethoxytriphenylcarbinol, $C_{22}H_{22}O_4 = (CH_3O)_3C_6H_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$. Mg-Brombenzol in Ä. wird mit Trimethylgallussäuremethylester in Ä. versetzt. Aus A.

farblose, lange, hexagonale Krystalle. F. 189°, unl. in W., Ä., wl. in Lg., ll. in Methylalkohol, A., Eg, Chlf. und Bzl. In konz. H_2SO_4 mit tiefroter Farbe l., dies Carbinol besitzt ausgesprochenen Halochromismus. Die relative Basizität von p-Methoxytriphenylcarbinol : Trimethoxytriphenylcarbinol : Triphenylcarbinol ist gleich 6,3 : 3,6 : 1. — *3,4,5-Trimethoxytriphenylmethylchlorid*, $C_{22}H_{21}O_3Cl$. Aus dem Carbinol und HCl in Ä. Aus der roten Lsg. beim Einengen verlängerte Prismen, aus Ä. farblos vom F. 110°, sll. in Lg., Ä. und Bzl., in A. unter Hydrolyse l. An der Luft wird die Verb. rot, infolge der geringen Beständigkeit gegen Feuchtigkeit. — *3,4,5-Trimethoxytriphenylmethan*, $C_{22}H_{22}O_3 = (CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$. Wird die mit HCl gesättigte, absol. alkoh. Lsg. des Carbinols erwärmt, so tritt B. des KW-stoffs ein. Aus A. farblose Nadeln vom F. 133°, unl. in W., wl. in A., Ä., Chlf. u. Bzl. Die Reduktion ist von keiner Verharzung begleitet. — *3,4,5-Trimethoxytriphenylpyrrylmethan*, $C_{26}H_{25}O_3N = (CH_3O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_4H_4N$. B. aus dem obigen Carbinol durch Kochen mit Pyrrol in Eg. Das Reaktionsgemisch darf nicht länger als 15 Min. erwärmt werden, da sonst völlige Verharzung eintritt. Durch Lg.-Extraktion neben wenig Harz gewinnbar in Form von Rosetten weißer Prismen, aus Eg. farblose, hexagonale Krystalle. F. 155° (unkorr.), ll. in A., Eg., Chlf. u. Bzl., wl. in Methylalkohol und Lg., unl. in W.

3,4,5-Trimethoxy-α-methylstyrol, $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3O)_3C_6H_2 \cdot C(CH_3) : CH_2$. Die Additionsverb. von Mg und CH_3J in Ä. wird mit Trimethylgallussäuremethylester versetzt. Kp.$_{40}$ 193°, durch Wasserdampfdest. gereinigt, farblose Nadeln vom F. 37°, ll. in A., Ä., Aceton, Eg., Chlf., Lg. und CS_2. In Chlf.-Lsg. quantitativ bromierbar. Das Bromierungsprod. läßt sich jedoch nicht isolieren. Dies Styrol ist isomer mit dem natürlich vorkommenden *Elimicin*, sowie mit dem Isoelimicin (vgl. SEMMLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1769. 1918; C. **1908**. II. 169. 323). — *3,4,5-Trimethoxyacetophenon*, $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Durch Oxydation des Styrols mit Ozon in 70%ig. Eg. bei 50° (4 Stdn.) herstellbar. Formaldehyd ist als Zersetzungsprod. nachgewiesen. Kp.$_{40}$ 220—224°. Aus Lg. farblose, glänzende Nadeln. F. 78°. Dies Keton ist zuerst von MAUTHNER (Journ. f. prakt. Ch. [2] **82**. 275; C. **1910**. II. 1139) aus Trimethylgallusaldehyd und Diazomethan, wie auch durch Hydrolyse des Trimethylgalloylessigesters hergestellt (MAUTHNER gibt den F. zu 72° an). Die Identität dieser beiden Ketone wurde durch die Übereinstimmung der Eigenschaften der *p-Nitrophenylhydrazone* erwiesen. Aus A. braune Nadeln vom F. 195—196° (unkorr.). — *3,4,5-Trimethoxychalkon*, $C_{18}H_{18}O_4 = (CH_3O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Aus dem Acetophenon und Benzaldehyd in A. bei Ggw. von 45% KOH. Aus A. hellgelbe Nadeln. F. 78—78,5°. BARGELLINI u. AVRUTIN (Gazz. chim. ital. **40**. II. 346; C. **1911**. I. 216) haben das isomere 2,4,5-Trimethoxychalkon beschrieben.

3,4,5-Trimethoxyphenyldiäthylcarbinol, $C_{14}H_{22}O_4 = (CH_3O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot C(C_2H_5) \cdot OH$. Aus Mg + C_2H_5Br in Ä. und Trimethylgallussäuremethylester. Aus Lg. schöne, stumpfe, farblose Nadeln. F. 74°. Zers. unter Wasseraustritt bei 147°, ll. in A., Methylalkohol, Ä., Aceton, Chlf., Bzl. u. Toluol, wl. in Lg., unl. in W. Die Verb. ist sehr unstabil und geht leicht in das Olefin *3-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-penten-(2)*, $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3O)_3C_6H_2 \cdot C(C_2H_5) : CH \cdot CH_3$, über. Entsteht in größerer Menge bereits bei der Herst. des Carbinols, aus den Lg.-Mutterlaugen hellgelbes Öl. Kp.$_{40}$ 210—220°. Wird die Lsg. des Carbinols in Ä. mit HCl gesättigt und kurz erhitzt, so tritt B. des Pentens ein, ll. in A., Ä., Lg., Chlf. und Bzl., unl. in W. n_D^{20} = 1,53600, D.^{20} 1,0462, Mol.-Refr. ber. 67,9, gef. 70,37. Diese Verb. entspricht in bezug auf die hohe Exaltation (2,47) dem Isapiol (Exaltation 2,3) (vgl. EYKMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 863). Die Konstitution beider Körper ist ja auch sehr ähnlich (s. Formel I. und II.).

Die Exaltation ist wesentlich größer, als sie nach den Beobachtungen von

EISENLOHR (Spektrochemie organischer Verbindungen, Stuttgart 1912) sein dürfte, derselbe nimmt für die Exaltation eines Moleküls der allgemeinen Struktur: $\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CR:CR-$ ungefähr 0,45 an. Dies Styrol addiert leicht Br. Die Bromverb. zers. sich aber außerordentlich leicht, die Farbe ändert sich von Rotviolett bis Schmutziggrün. — *3,4,5-Trimethoxypropiophenon*, $C_{12}H_{16}O_4 = (CH_3O)_3\cdot C_6H_2\cdot CO\cdot C_2H_5$. Das Penten wird in 70%ig. Eg. mit Ozon oxydiert (4 Stdn. bei 60°). In den entweichenden Gasen ist Acetaldehyd nachgewiesen. Kp$_{40}$ 210°. Schweres, gelbes Öl, welches beim Stehen fest wird. Aus Lg. glänzende, farblose Nadeln. F. 53,5°, ll. in A., Ä., Chlf., Eg. u. Bzl., wl. in Lg., unl. in W. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{18}H_{21}O_5N_3$. Aus A. dunkelrotbraune Nadeln. F. 183—184°.

I. $(CH_3O)_3\cdot C_6H_2\cdot C:CH\cdot CH_3$ (mit C_2H_5 an CH) und II. $(CH_3O)_2C_6H\cdot CH:CH\cdot CH_3$ (mit $O\cdot CH_2\cdot O$ an benachbarten C) (Isapiol)

4-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-hepten-(3), $C_{16}H_{24}O_3 = (CH_3O)_3C_6H_2\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5):CH\cdot C_2H_5$. Auf Mg-Propyljodid in Ä. läßt man Trimethylgallussäuremethylester. Kp.$_{40}$ 215—218°, $n_D^{20} = 1{,}52877$, D^{20} 1,0300. Mol.-Refr. ber. 77,12, gef. 79,12, unl. in W., l. in A., Ä., Lg., Eg., Chlf. und Bzl. Mit Brom tritt Addition u. bei längerem Stehen Abspaltung von HBr ein. Eine B. von Carbinol ist bei der Einw. des BARBIER-GRIGNARDschen Reagenses auf den Ester nicht konstatiert. — *3,4,5-Trimethoxybutyrophenon*, $C_{13}H_{18}O_4 = (CH_3O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Durch Oxydation des vorstehenden Heptens (7 g) in verd. Eg. (35 ccm) mit Ozon (15 Stdn. in der Wärme) herstellbar. Schweres, gelbes Öl. Kp.$_{40}$ 218—220°. Die Reinigung des Ketons ist sehr schwierig, denn es ist in A., Methylalkohol, Chlf., Ä., CCl_4, Lg., CS_2, Aceton, Essigester, Äthylbromid, Pyridin, Bzl. und Toluol ll. Aus verd. Methylalkohol lange, farblose Nadeln vom F. 51—52,5°. Die Nadeln sind noch etwas unrein. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{19}H_{23}O_5N$. Aus A. dunkelbraunrote Nadeln. F. 160°.

5-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-2,8-dimethylnonen-(4), $C_{20}H_{32}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:C[C_6H_2(OCH_3)_3]CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Entsteht neben wenig einer noch nicht genau identifizierten Verb. bei der Einw. von Mg + Isoamyljodid auf Trimethylgallussäuremethylester. Durch Lg., in welchem das Nonen ll. ist, sind beide Reaktionsprodd. trennbar. Gelbes Öl. Kp$_{40}$ 235—237°. Mol.-Refr. ber. 95,53, gef. 96,03. Brom wird leicht addiert, beim Stehen der Additionsverb. wird leicht wieder HBr abgespalten. Ozon oxydiert die Verb. kaum. Der nebenbei entstehenden Verb. kommt die Formel $C_{12}H_{14}O_6$ oder $C_{12}H_{16}O_6$ zu. Aus Bzl. rhomboedrische Krystalle vom F. 109—110°, Kp.$_{40}$ 218°, l. in A., Ä., Chlf. und Bzl., swl. in Lg. u. W. Die wss. Lsg. reagiert neutral. $KMnO_4$ in verd Lsg. wird entfärbt. Br reagiert nicht mit der Verb., wohl aber PCl_5 in der Wärme. Ein Oxim, bezw. ein Phenylhydrazon konnte nicht erhalten werden. — *3,4,5-Trimethoxyphenyldibenzylcarbinol*, $C_{24}H_{26}O_4 = (CH_3O)_3C_6H_2\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot OH$. Aus Trimethylgallussäuremethylester, Mg + Benzylchlorid in Ä. herstellbar. Aus Methylalkohol, verlängerte Prismen. F. 116—117°, ll. in A., Methylalkohol, Chlf. und Bzl., wl. in Lg. und Ä., uni. in W. Dies Carbinol ist sehr beständig, selbst bei 350° tritt noch keine Zers. ein. — *3,4,5-Trimethoxy-α-benzylstilben*, $C_{24}H_{24}O_3 = (CH_3O)_3C_6H_2\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5):CH\cdot C_6H_5$. B. aus dem vorstehenden Carbinol durch Einw. von HCl in Ä. bei 0°. Viscoses, hellgelbes Öl, welches erst nach einigen Wochen fest wird. Aus Lg. farblose, rhomboedrische Krystalle. F. 93°, ll. in A., Ä., Chlf., CS_2 u. Bzl., wl. in Lg. oder Pyridin, unl. in W. Kp$_{20}$ 320° (geringe Zers.). Brom wird addiert, beim Aufarbeiten zers. sich das Bromid sofort. — *3,4,5-Trimethoxydesoxybenzoin*, $C_{17}H_{18}O_4 = (CH_3O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. B. durch Oxydation des Stilbens (5 g) in 70%ig. Eg. (35 ccm) mit Ozon (3 Stdn. bei 70°) (vgl. OTTO, Ann. Chim. et Phys. [8] **13**. 77;

C. **1908**. II. 765 u. DRP. Nr. 97620). Aus Methylalkohol schöne farblose Nadeln. F. 99°, ll. in Methylalkohol, A., Lg., Ä., Chlf. und Eg., unl. in W. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{23}H_{23}O_5N_3$. Aus verd. Eg. und A. Kleine orangefarbene Nadeln. F. 194°. — Die FF. sind mit ANSCHÜTZ' kurzskaligen Normalthermometern bestimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 514—30. März 1914. [29/12. 1913.] New-York. Columbia Univ. Org. Lab.) STEINHORST.

Otto Rothe, *Beiträge zur Frage nach dem Wesen der Racemisation.* Mit Hilfe des katalytischen Einflusses der Alkalien lassen sich aus Ketonen Enole gewinnen. Andererseits beschleunigen Alkalien die Racemisation von Carbonsäuren mit einem dem Carboxyl benachbarten asymm. C-Atom, z. B. der Mandelsäure, $C_6H_5 \cdot \overset{*}{C}H(OH)COOH$. Diese Tatsachen führen bei solchen Carbonsäuren zur Annahme einer Enolbildung: $>CH \cdot \overset{*}{C}<^{OH}_{O} \rightleftharpoons >C : C<^{OH}_{OH}$ für die Erklärung der Racemisation. Eine besondere Stütze für diese Folgerung ist darin zu sehen, daß sich die Umlagerungen der Monocarbonsäuren der Zuckerreihe unter dem Einfluß von Pyridin und Chinolin auf das α-C-Atom beschränken. Dies läßt sich experimentell prüfen. Eine am α-Kohlenstoff dreimal substituierte S. dürfte sich nicht mehr unter dem Einfluß von Alkalien racemisieren, da ihr das zur Enolbildung erforderliche bewegliche H-Atom fehlt. Für die Unters. wurden verwendet: *Mandelsäure*, $C_6H_5 \cdot CH(OH)COOH$, und *α-Methylmandelsäure* (Atrolactinsäure), $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH)CO_2H$. Dabei hat sich gezeigt, daß sich Mandelsäure bei 100° in wss. Lsg. während 12 Stdn. selbst in Ggw. einer zur Neutralisation nicht oder nur knapp ausreichenden Menge Alkali nicht merklich racemisiert; ferner daß die Racemisation bei einem Überschuß sofort beginnt und durch einen größeren beschleunigt wird; u. schließlich, daß α-Methylmandelsäure unter denselben Bedingungen selbst bei Alkaliüberschuß beständig ist. Hiernach dürfte der Vorgang folgendermaßen zu formulieren sein:

$$C_6H_5 \cdot \overset{*}{C}<^{H}_{COOH}_{OH} \longrightarrow C_6H_5 \cdot C(OH) : C<^{OH}_{OH} .$$

Bei der Umlagerung in das Enol verliert das α-C-Atom seine Asymmetrie u. damit seine Aktivität. Aus dem Enol bilden sich beide Antipoden zurück. Die Formel der Methylmandelsäure läßt erkennen, daß bei ihr eine solche Umlagerung nicht mehr möglich ist. Für die in Pflanze und Tier sich abspielenden Vorgänge ist es wesentlich, daß Carbonsäuren nur schwer eine Enolisierung erleiden, sonst würden die zahlreichen Vertreter der opt.-akt. α-Oxy- und α-Aminosäuren in der für Lebensvorgänge so wesentlichen Aktivität nur vorübergehend beständig sein. — Die α-Methylmandelsäure wurde nach SPIEGEL aus Acetophenon u. nascierender Blausäure gewonnen; schon einmal verwendetes Acetophenon gibt bessere Ausbeuten als frisches. Mit Hilfe des wl. Chinidinsalzes gelang die Zerlegung der rac. S. nur unvollkommen. Das Salz wurde durch Ä.-überschichtete H_2SO_4 zerlegt. Beim Umlösen aus Bzl. blieben die stärker drehenden Anteile in der Mutterlauge und wurden daraus mit Lg. gefällt. Die S. ist zwl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 843—47. 28/3. [14/2.] Prag. Lab. f. org. Chem. d. Dtsch. Techn. Hochsch.) JOST.

John B. Ekeley und **L. Cecil Slater**, *Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf einige Benzalanthranilsäuren.* Teil III (Teil II: EKELEY, CLINTON, Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 282; C. **1913**. I. 1506.) Vff. beschreiben eine Reihe von *Benzalanthranilsäuren*, erhalten aus o-(m-, p-)Chlorbenzaldehyd, m-(p-)Toluylaldehyd und m-Oxybenzaldehyd, sowie die erhaltenen Benzmetoxazine. Der Reaktionsverlauf

ist gleich dem im I. Teil (EKELEY, DEAN, Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 161; C. **1912**. I. 1027) erläuterten. — *o-Chlorbenzalanthranilsäure*, $C_{14}H_{10}O_2NCl$. Aus molekularen Mengen von Anthranilsäure und o-Chlorbenzaldehyd in k. A. Aus A. farblose Krystalle, F. 130°. — *o-Chlorphenylacetketodihydrobenzmetoxazin*, $C_{16}H_{12}O_3NCl$. Durch Erhitzen der vorstehenden S. mit überschüssigem Essigsäureanhydrid für mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Aus Bzl. farblose Krystalle, F. 154°. — *m-Chlorbenzalanthranilsäure*, $C_{14}H_{10}O_2NCl$. Analog der o-Verb. herstellbar. Aus Toluol farblose Krystalle, F. 174°. — *m-Chlorphenylacetketodihydrobenzmetoxazin*, $C_{16}H_{12}O_3NCl$. Durch Kochen der vorstehenden S. mit überschüssigem Essigsäureanhydrid für mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Aus Methylalkohol farblose Krystalle, F. 171°. — *p-Chlorbenzalanthranilsäure*, $C_{14}H_{10}O_2NCl$. Analog der o-Verb. herstellbar. Aus A. farblose Krystalle, F. 136°. — *p-Chlorphenylacetketodihydrobenzmetoxazin*, $C_{16}H_{12}O_3NCl$. Durch Acetylieren der vorstehenden S. herstellbar. Aus Bzl. farblose Krystalle, F. 187°. — *m-Toluylidenanthranilsäure*, $C_{15}H_{13}O_2N$. Aus m-Toluylaldehyd und Anthranilsäure in konz. k. alkoh. Lsg. Aus A. farblose Krystalle, F. 149°. — *m-Methylphenylacetketodihydrobenzmetoxazin*, $C_{17}H_{15}O_3N$. Durch 4-stdg. Erhitzen der vorstehenden S. mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gerade unterhalb des Kochpunktes. Aus Bzl. farblose Krystalle, F. 145°. — *p-Toluylidenanthranilsäure*, $C_{15}H_{13}O_2N$. Analog der m-Verb. herstellbar. Aus A. gelbe Krystalle, F. 131°. — *p-Methylphenylacetketodihydrobenzmetoxazin*, $C_{17}H_{15}O_3N$. Aus der vorstehenden S. mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in der Wärme herstellbar. Aus Methylalkohol farblose Krystalle, F. 121°. — *m-Oxybenzalanthranilsäure*, $C_{14}H_{11}O_3N$. Aus m-Oxybenzaldehyd und Anthranilsäure in mehrfach beschriebener Weise herstellbar. Aus A. gelbe Krystalle, F. 175° (unter Zers.). — *Acetyl-m-oxyphenylacetketodihydrobenzmetoxazin*, $C_{18}H_{15}O_5N$. Durch Acetylieren der vorstehenden Verb. herstellbar. Aus Bzl. farblose Krystalle, F. 124°. Aus Anisaldehyd, Piperonal und Furfurol konnten die entsprechenden Verbb. nicht erhalten werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 603—6. März. [10/1.] Boulder, Colorado. Chem. Lab. of the Univ. of Colorado.) STEINHORST.

Tiffeneau und **Fourneau**, *Ermittlung der Konstitution der Jodhydrine durch Einwirkung der tertiären Amine. Sich vom Styrol ableitende Jodhydrine* (vgl. S. 637). Läßt man ein tertiäres Amin, z. B. Trimethylamin oder Benzyldimethylamin, auf die beiden Phenylglykoljodhydrine, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2J$ und $C_6H_5 \cdot CHJ \cdot CH_2OH$, einwirken, so beobachtet man einerseits eine Anlagerung des tertiären Amins unter B. der beiden Cholinjodhydrate, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot NJRR'R''$ und $C_6H_5 \cdot CH(CH_2OH) \cdot NJRR'R''$, andererseits eine Abspaltung von HJ unter B. des betreffenden Vinylalkohols, welcher sich indessen sofort zum korrespondierenden Aldehyd, bezw. Keton isomerisiert:

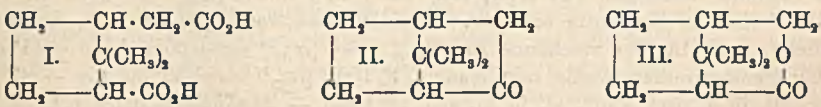
$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2J \longrightarrow C_6H_5 \cdot COH : CH_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3,$$
$$C_6H_5 \cdot CHJ \cdot CH_2OH \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH : CHOH \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO.$$

Beim Jodhydrin, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2J$, ist die Abspaltung der HJ, beim Jodhydrin, $C_6H_5 \cdot CHJ \cdot CH_2OH$, die Anlagerung des tertiären Amins die Hauptreaktion. — *Phenyl-1-jod-2-äthanol-1*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2J$, liefert bei der Einw. von Trimethylamin in Benzollsg. im Rohr bei 100° *Acetophenon* und das *Jodmethylat*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3J$, bei der Einw. von Benzyldimethylamin bei gewöhnlicher Temp. Acetophenon u. das *Ammoniumjodid*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(CH_2 \cdot C_6H_5)J$, rechtwinklige Tafeln aus W., F. 191—192° beim raschen Erhitzen, F. 198° auf dem MAQUENNEschen Block, swl. in k. W. und k. A., leichter in der Hitze. — *Phenyl-1-jod-1-äthanol-2*, $C_6H_5 \cdot CHJ \cdot CH_2OH$, liefert mit Trimethylamin *Phenylacetaldehyd* und das *Jodmethylat*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_2OH) \cdot N(CH_3)_3J$. Das korrespondierende *Chlor-*

methylat krystallisiert aus Aceton + absol. A. in sehr hygroskopischen, rechtwinkligen Tafeln, F. 152°, ll. in A. und W., fast unl. in Aceton. Die Einw. von Benzyldimethylamin führt hier zu einer geringen Menge von Acetophenon und dem *Dimethylbenzylphenyloxäthylammoniumjodid*, $C_{17}H_{22}ONJ = C_6H_5 \cdot CH(CH_2OH) \cdot N(CH_3)_2(CH_2 \cdot C_6H_5)J$, farbloser Rhomboeder aus Aceton, F. 142° (MAQUENNEscher Block), swl. in k. W. Das korrespondierende *Chlorid* krystallisiert aus Aceton in Rhomboedern vom F. 168°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 275—81. 20/3. Inst. PASTEUR. Lab. f. therap. Chemie.) DÜSTERBEHN.

F. W. Semmler und **K. E. Spornitz**, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Notiz über das Sesquiterpen β-Gurjunen).* Vff. haben das *β-Gurjunen*, $C_{15}H_{24}$ (vgl. DEUSSEN und PHILIPP, LIEBIGS Ann. **374**. 105; C. **1910**. II. 1053), isoliert und seine tricyclische Natur nachgewiesen. Die Reindarst. gelingt durch das verschiedenartige Verhalten von α- und β-Gurjunen gegen Permanganat in wss. Acetonlsg. Die α-Verb. wird auf diese Weise leicht oxydiert, während die β-Verb. fast völlig unangegriffen bleibt. Der über Na destillierte KW-stoff, der zur völligen Reinigung noch mehrfach mit k. Permanganat behandelt wird, hat folgende Konstanten: Kp.$_7$ 113,5—114°, $\alpha_D = +19°$, D.^{20} 0,9329, $n_D = 1,50526$, Mol.-Refr. $C_{15}H_{24}$ $\overline{|}$ ber. 64,44, gef. 64,90. — Bei der Reduktion mit Platinmohr in Eg. erhält man *Dihydro-β-gurjunen*, $C_{15}H_{26}$. Kp.$_7$ 115—117°, D.^{20} 0,9239, $n_D = 1,49490$, $\alpha_D = -37°$, Mol.-Refr. $C_{15}H_{26}$ ber. 64,89, gef. 65,01. Die physikalischen Eigenschaften des β-Gurjunens sind denen des *Cedrens* (Vff., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1554; C. **1912**. II. 120) sehr ähnlich. Für *Dihydrocedren* wurde erhalten Kp.$_8$ 119—120°, D.^{20} 0,9247, $n_D = 1,49204$, $\alpha_D = -6°$. Bei der Prüfung der beiden tricyclischen Sesquiterpene auf ihr Verhalten gegen Ozon wurde die Erfahrung gemacht, daß aus dem β-Gurjunen kein Ozonidzersetzungsprod. isoliert werden kann, während Cedren (l. c.) die charakteristische Ketocarbonsäure ergibt. Eine chemische Ähnlichkeit der beiden Sesquiterpene ist demnach nicht mehr anzunehmen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1029—30. 28/3. [9/3.] Breslau. Techn. Hochschule.) STEINHORST.

Gustav Komppa, *Über die Totalsynthese des Fenchocamphorons und seine Oxydation mit Caroscher Säure.* Das von dem Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 1536; C **1911**. II. 204) aus der synthetischen Homoapocamphersäure (I.) gewonnene, aber nur kurz erwähnte cyclische Keton (II.) erhält man in ziemlich guter Ausbeute bei der trocknen Dest. des Pb-Salzes der S., das sich aus dem Ammoniumsalz mittels Bleiacetat darstellen läßt. Das Keton schm. bei 110°. Sein *Semicarbazon* scheidet sich aus wss. A. in Krystallen vom F. 220° aus u. stimmt in seinen Eigenschaften mit dem aus *rac. Fenchocamphoron* (F. 110°, Kp.$_{769}$ 197—197,5°; aus rac. Fenchylalkohol erhalten) dargestellten Semicarbazon überein. Hiernach ist das Keton mit dem rac. Fenchocamphoron identisch, das dem D-d-Fenchocamphoron entspricht.

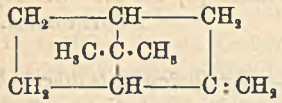


Das D-d-Fenchocamphoron (aus D-l-Fenchen) gibt bei der Oxydation mit CAROscher Säure das von dem Vf. (l. c.) synthetisierte *Apocampholid* (III.) vom F. 164°. Durch diese Rk. ist die Konstitution des Ketons sichergestellt. Die Oxydation erfolgt in der Weise, daß man das D-d-Fenchocamphoron in Lg. allmählich zu der CAROschen S. hinzufügt, das rohe, ölige Lacton mittels HBr + Eg. in die Bromapocampholsäure überführt und letztere mittels Sodalsg. in das Apocampholid

zurückverwandelt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 933—36. 28/3. [3/3.] Helsingfors. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Gust. Komppa und **S. V. Hintikka**, *Über die Ozonisation der verschiedenen Fenchene.* (Vorläufige Mitteilung.) Wird das aus Fenchylamin nach WALLACH dargestellte D-l-Fenchen (I.) in Eg. mit ungewaschenem, ca. 16%ig. Ozon behandelt, und das erhaltene Ozonid durch Erwärmen auf dem Wasserbade zers., so erhält man das *D-d-Fenchocamphoron* (s. Formel II. des vorhergehenden Ref), dessen *Semicarbazon*, $C_{10}H_{17}ON_3$, bei 220—221° schm. Neben dem Keton entsteht eine S., die aus alkoholhaltigem W. in Nadeln vom F. 70—71° krystallisiert und ein in k. W. wl. Na-Salz liefert. Aus D-l-Fenchen, dargestellt aus l-Fenchylalkohol über Fenchylchlorid, werden nach der Zers. des Ozonids D-d-Fenchocamphoron, ein aldehydischer Körper (Ketoaldehyd?) und die bei 70—71° schm. S. erhalten. Dieselben Rk.-Prodd. entstehen aus dem D-d-Fenchen; jedoch wird in diesem Falle relativ weniger Keton erhalten, als aus den anderen Fenchenen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 936—38. 28/3. [9/3.] Helsingfors. Chem. Lab. der Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

I.



A. Haller und **Jean Louvrier**, *Synthesen mit Hilfe von Natriumamid. Darstellung einiger höherer Homologen des Mono- und Dimethylcamphers, sowie der korrespondierenden Camphole.* (Vgl. HALLER u. BAUER, C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1643; C. **1909**. II. 442.) *Monoäthylcampher*, $C_{12}H_{20}O$ (I.), aus Campher, Na-Amid und C_2H_5J in Ggw. von Bzl., farblose Fl., Kp.$_{14}$ 108°, D.$^{0}_{0}$ 0,927, $[\alpha]_D$ = +44° 40′ bis —45° 29′ (in A.). Geruch campherähnlich. — *Äthylcamphol*, $C_{12}H_{22}O$ (II.), aus dem Äthylcampher u. Na in Ggw. von absol. A., ölige Fl. von borneolartigem Geruch, Kp.$_{14}$ 110°, $[\alpha]_D^{18}$ = +36° 59′ bis —37° 4′ (in A.); Phenylurethan, weiße, mkr. Krystalle, F. 47°, ll. in A., Ä., Bzl., unl. in Lg. — *Diäthylcampher*, $C_{14}H_{24}O$ (III.),

I. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot C_2H_5\\ |\\ CO\end{matrix}$ II. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot C_2H_5\\ |\\ CHOH\end{matrix}$ III. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(C_2H_5)_2\\ |\\ CO\end{matrix}$ IV. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(C_2H_5)_2\\ |\\ CHOH\end{matrix}$

V. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(CH_3)\cdot C_2H_5\\ |\\ CO\end{matrix}$ VI. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(CH_3)\cdot C_2H_5\\ |\\ CHOH\end{matrix}$ VII. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot C_3H_7\\ |\\ CO\end{matrix}$ VIII. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(C_3H_7)_2\\ |\\ CO\end{matrix}$

IX. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix}$ X. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(CH_2\cdot C_6H_5)_2\\ |\\ CO\end{matrix}$ XI. $C_8H_{15}<\begin{matrix}C(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix}$

aus Äthylcampher, Na-Amid und C_2H_5J in Ggw. von Xylol, farblose, nicht mehr nach Campher riechende Fl., Kp.$_{14}$ 132—133°, D.$^{0}_{0}$ 0,969, $[\alpha]_D^{15}$ = +90° 31′ bis —91° 21′ (in A.); Ausbeute schlecht. — *Diäthylcamphol*, $C_{14}H_{26}O$ (IV.), farblose, dickliche, nach Borneol riechende Fl., Kp.$_{12}$ 134°, $[\alpha]_D^{18}$ = +50° 41′ bis —51° 37′ (in A.); Phenylurethan, weiße, mkr. Nadeln, F. 106°, $[\alpha]_D^{17}$ = +43° 35′ bis — 42° 3′ (in A.), ll. in A., Bzl., Chlf., zl. in Ä., swl. in PAe. — *Methyläthylcampher*, $C_{13}H_{22}O$ (V.), aus Monomethylcampher, Na-Amid und C_2H_5J in Ggw. von Bzl., farblose Fl., Kp.$_{11}$ 112—114°, $[\alpha]_D^{14}$ = +98° 59′ bis —99° 54′ (in Alkohol). — *Methyläthylcamphol*, $C_{13}H_{24}O$ (VI.), farblose, dickliche Fl., Kp.$_{13}$ 120°, $[\alpha]_D^{14}$ = +38° 19′ bis —39° 1′ (in A.).

Propylcampher, $C_{13}H_{22}O$ (VII.), farblose Fl., Kp.$_{11}$ 116°, $[\alpha]_D^{15}$ = +60° 24′ bis —60° 57′ (in A.), D.$^{0}_{0}$ 0,942. — *Propylcamphol*, Kp.$_{11}$ 110°, F. 59°. — *Dipropylcampher*, $C_{16}H_{28}O$ (VIII.), aus Propylcampher, Na-Amid u. Propyljodid in Ggw. von

Cumol bei 250°, schwach gelbliche Fl., Kp.$_{14}$ 157°, $[\alpha]_D^{17}$ = +53° 13′ bis —54° 21′ (in A.); Ausbeute sehr schlecht. — *Benzylcampher*, $C_{17}H_{22}O$ (IX.), F. 51°, $[\alpha]_D^{14}$ = +146° 25′ bis —149° 6′ (in A.). — *Dibenzylcampher*, $C_{24}H_{28}O$ (X.), aus Benzylcampher, Na-Amid u. Benzylchlorid in Ggw. von Toluol, Kp.$_{12}$ 255°, quadratische Krystalle aus Ä., F. 103°, wl. in A. u. Ä., $[\alpha]_D^{20}$ = +102° 57′ bis —103° 24′ (in A.). — *Dibenzylcamphol*, $C_{24}H_{30}O$, orthorhombische Prismen aus A., F. 84°, $[\alpha]_D^{19}$ = —14° 19′ bis —15° 43′ (in absol. A.); Phenylurethan, weiße Nadeln, F. 82°, ll. in A., Bzl., Chlf., zl. in Ä., fast unl. in Lg. — *Äthylbenzylcampher*, $C_{18}H_{26}O$ (XI.), aus Benzylcampher, Na-Amid u. C_2H_5J, dickliche, schwach gelbliche Fl., Kp.$_{11}$ 193°, $[\alpha]_D^{19}$ = +90° 37′ bis —91° 30′ (in A.).

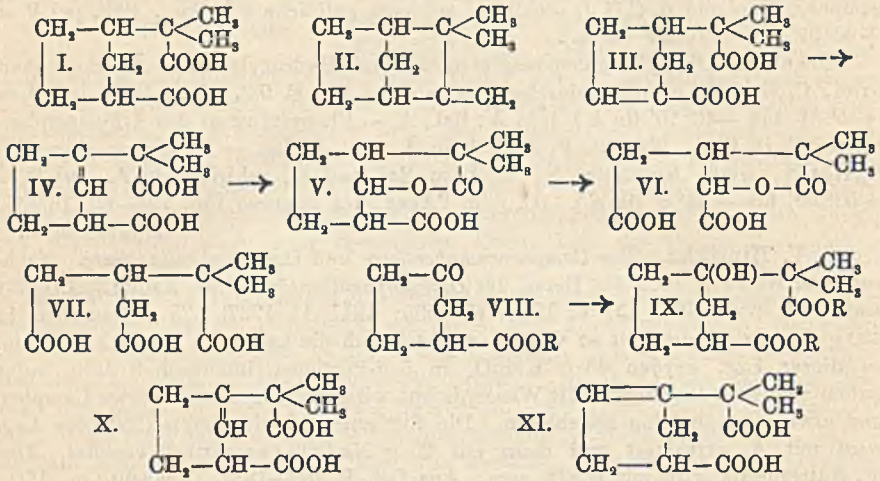
Die obigen Dialkylcampher reagieren nicht mit Hydroxylamin. — Äthylcamperoxim, $C_{12}H_{21}ON$, orthorhombische Prismen aus A., F. 93°, Kp.$_{11}$ 145°, $[\alpha]_D^{13}$ = +45° 54′ bis —46° 10′ (in A.), l. in Ä., Bzl., A. — Phenylurethan des Äthylcamperoxims, $C_{19}H_{26}O_2N_2$, Nadeln, F. 146°, l. in Ä., swl. in Lg. — Propylcamperoxim, $C_{13}H_{23}ON$, weiße Krystalle, F. 79°, l. in Bzl. und Ä., schwerer in A., $[\alpha]_D^{15}$ = +53° 59′ bis —54° 8′ (in A.). (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 754—60. 16/3.*].)

DÜSTERBEHN.

S. V. Hintikka, *Über Camphencamphersäure und Oxycamphenilansäure.* Nachzutragen ist zu S. 1183 die Herst. der *Oxycamphenilansäure* (vgl. ASCHAN, LIEBIGS Ann. **375**. 350; **383**. 43; C. **1910**. II. 1535; **1911**. II. 1227). 25 g Camphen in 350 g Aceton werden mit so viel W. versetzt, daß die Lsg. noch gerade klar bleibt, zu dieser Lsg. werden 45 g $KMnO_4$ in 5 g-Portionen innerhalb 8 Stdn. unter gutem Schütteln eingefügt. Mit Wasserdampf wird Aceton, unverändertes Camphen und etwas Camphenilon abgeblasen. Die filtrierte und eingeengte (250 ccm) Lsg. wird mit Ä. extrahiert und dann mit 25 g Na_2CO_3 (wasserfrei) versetzt. Das wl. Natriumsalz wird mit H_2SO_4 zers. Aus Lg., F. 182—183°. Ausbeute ca. 15%. (Ann. Acad. Scient. Fennicae. Serie A. Bd. V. **3**. 1—8. 16/3. [Februar.] Sep. vom Vf. Helsinski. Chem. Lab. der Techn. Hochschule in Finnland.) STEINHORST.

Peter Lipp, *Konstitution und Synthese der Camphensäure (Camphencamphersäure). Camphensäure* (I.) läßt sich vom *Camphen* (II.) nur durch die Annahme einer intermediären Erweiterung des einen Pentamethylenringes herleiten. ASCHAN (LIEBIGS Ann. **398**. 307; C. **1913**. II. 678) bezweifelt die Konstitutionsformel (I.). Auf Grund der v. BAEYERschen Isocamphoronsäureformel, die durch die eindeutige Synthese PERKIN JUN. (Journ. Chem. Soc. London **81**. 248; C. **1902**. I. 809) widerlegt ist, erteilt ASCHAN einem Abbauprod. der Dehydrocamphensäure, der Lactondicarbonsäure, $C_9H_{12}O_6$ (F. 256°), eine Formel, die gleich der von HAWORTH und KING (Journ. Chem. Soc. London **101**. 1975; C. **1913**. I. 270) vorgeschlagenen nicht befriedigt. Bedient man sich der als richtig anerkannten Isocamphoronsäureformel von BREDT-TIEMANN (VII.), so lassen sich die Abbaureaktionen der Camphen- und Dehydrocamphensäure mit ASCHANs Camphensäureformel leicht in Einklang bringen. Wie die α-Campholensäure mit SS. in die β-S. und weiter ins Dihydrocampholenolacton übergeführt werden kann, dürfte auch die Dehydrocamphensäure (III.) sich über die S. (IV.) in das Lacton (V.) umlagern, das dann der Oxydation in die Lactondicarbonsäure, $C_9H_{11}O_6$ (F. 256°) (VI.), anheimfällt. Ihr Zerfall in Bernsteinsäure, Isobuttersäure und Ameisensäure bei der Kalischmelze, sowie ihre Reduktion zu Isocamphoronsäure (VII.) sind leicht ersichtlich. Auch die sonstigen Eigenschaften stehen mit dieser neuen Formel in Einklang. Vf. gelang die Synthese der *Camphensäure* auf folgendem Wege: *1,3-Cyclopentanoncarbonsäureäthylester* (VIII.) gibt mit Zn + α-Bromisobuttersäureester *1,3-Carbäthoxycyclopentanolisobuttersäureester* (IX.). Die Rk. nach REFORMATZKY-SAYTZEFF läßt sich auch mit gutem Erfolg auf cyclische Ketonsäureester anwenden. Während der Kondensation

tritt eine schwache Dehydratation ein, wird diese durch Erhitzen mit wasserfreiem Kaliumbisulfat nach WALLACH zu Ende geführt, so entsteht neben *1,3-Carbäthoxycyclopentenisobuttersäureester* auch eine ungesättigte Estersäure, die vermutlich das tertiäre Carboxyl noch verestert enthält. Beide geben beim Verseifen mit alkoh. Kali *1,3-Carboxycyclopentenisobuttersäure*, für die die Formeln X. oder XI. in Betracht kommen. Durch Reduktion nach FOKIN-WILLSTÄTTER erhält man glatt *1,3-Carboxycyclopentylisobuttersäure*, identisch mit d,l-cis-Camphensäure (I.), wobei die B. von reiner cis-Verb. bemerkenswert ist.



Experimenteller Teil. *1,3-Carbäthoxycyclopentanolisobuttersäureester*, $C_{14}H_{24}O_5$ (IX.). 32,3 g 1,3-Cyclopentanoncarbonsäureäthylester (Kp.$_9$ 109—111°) und 41 g α-Bromisobuttersäureäthylester in 130 ccm Bzl. werden mit 20 g Zinkspänen (geraspelt) versetzt und die Rk. durch Erwärmen eingeleitet und beendet. Die Rk.-Mischung wird mit Eisschwefelsäure zersetzt. Kp.$_1$ 131—134°, Kp.$_{8-9}$ 164—170°, farbloses, fast geruchloses Öl. Gegen sodaalkal. Permanganatlsg. unbeständig. — Wird der β-Oxysäureester mit dem doppelten Gewicht $KHSO_4$ (geschmolzen) 8 Stdn. auf 170—180° erhitzt, so entweicht ziemlich viel Alkohol. Nach Wasserzusatz und Ausäthern läßt sich aus dem Reaktionsprod. mit Soda eine *Estersäure*, $C_{12}H_{18}O_4$, die gegen Permanganat unbeständig ist, isolieren. Die Hauptmenge des Reaktionsprod. besteht aus dem neutralen *Dehydroester*, $C_{14}H_{22}O_4$, Kp.$_{0,5}$ 112—115°, farbloses, baldrianartig riechendes Öl. — *1,3-Carboxycyclopentenisobuttersäure*, $C_{10}H_{14}O_4$ (X. oder XI.). Die S. entsteht durch Verseifen mit alkoh. Kali sowohl aus der obigen Estersäure als auch aus dem neutralen ungesättigten Ester. Nach dem Durchblasen von Wasserdampf wird angesäuert. Das ausfallende Öl wird im Vakuum bei 100° von Nebenprodd. gereinigt. Aus Bzl.-Lg. Warzen, aus h. W. (ll. darin) spießige Krystalle. F. 139—141° (korr.) (nicht definitiv), die S. ist stark ungesättigt. Vielleicht liegt ein Gemisch der beiden möglichen Strukturisomeren vor. — *1,3-Carboxycyclopentylisobuttersäure* (d,l-cis-Camphensäure), $C_{10}H_{16}O_4$ (I.). Durch Reduktion der vorstehenden S. in Ä. mit H_2 bei Ggw. von Platinmohr. Aus h., konz., wss. Lsgg. in matten Krystallaggregaten anschießend, die denen des „kammförmigen" Markasits ähneln, aus sehr verd. wss. Lsg. in einzelnen oktaederähnlichen Krystallen. F. 135—137° (korr.). Gemisch mit reiner d,l-cis-Camphensäure (F. 136 bis 138°), F. 135,5—137,5° (korr.). — *Diamid*, perlmutterglänzende Blättchen vom F. 225—226° (korr.), *Chlorid*, Kp.$_{11}$ 150—152°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges **47**. 871—75. 28/3. [6/3.] Aachen. Organ. chem. Lab. d. techn. Hochschule.) STEINHORST.

Alexander Károly, *Über Bernsteinöl.* Der Vf. hat ein von der Firma KÖNIGSWARTER u. EBELL bezogenes „rektifiziertes Bernsteinöl" untersucht Das Öl zeigt folgende Konstanten: $D.^{20}$ 0,9072, n_D^{20} = 1,4893, SZ. 20,74—20,84, EZ. 21,61; es ist rechtsdrehend, unterscheidet sich von dem Rohöl durch seine Klarheit, hellere Farbe und niedere Siedetemp. und besitzt nicht mehr die dem Rohöl eigentümliche Fluorescenz. Aldehyd- oder ketonartige Verbb., sowie Schwefel kommen in ihm nicht vor. Es enthält ca. 5—8% SS. und Ester. Die SS. sind höhere Fettsäuren, die durch Ausschütteln mit verd. Alkalien entfernt werden. Das von den SS. befreite Öl wird unter gewöhnlichem Druck fraktioniert. Die Hauptmengen sieden bei 154—177° (Terpene, $C_{10}H_{16}$) und bei 240—260° (Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$). Für die Fraktionen 154—177° werden das optische Drehungsvermögen, die Dichte und die Mol.-Refr. ermittelt (vgl. näheres im Original). Nach den hierbei gefundenen Werten und den Halogenwerten der allerdings nur in öligem Zustand erhaltenen Halogen- und Halogenwasserstoffadditionsprodd. dürften im Bernsteinöl monocyclische u. bicyclische Terpene vorkommen. — Bei der Einw. von Bromdämpfen auf die einzelnen zwischen 154° und 177° sd. Fraktionen entsteht neben ätherlöslichen Ölen eine *Verb.* $C_9H_9Br_3$. Nadeln, schm. nach dem Umkrystallisieren aus Lg. bei 242°; swl. in Essigester, Aceton, Eg., Lg., etwas leichter l. in Bzl., sublimierbar. Das Brom ist in der Verb. sehr fest gebunden. Die Verb. löst sich in w. konz. HNO_3 unverändert, wird aber bei längerem Erhitzen der Lsg. vollständig zerstört. Ähnlich wirken andere Oxydationsmittel, wie $KMnO_4$, CrO_3. In der Verb. liegt ein *Tribromtrimethylbenzol*, wahrscheinlich das von JACOBSEN beschriebene *Tribromhemimellitol* vor. Als Muttersubstanz dieser Verb. dürfte ein in der Fraktion vom Kp. 170—180° vorkommendes Dihydrohemimellitol anzunehmen sein.

Erwärmt man die Fraktion 150—170° in Eg. mit 50%ig. H_2SO_4 auf ca. 60° und kocht das erhaltene ölige Rk.-Prod. behufs Verseifung etwaiger Acetate mit alkoh. KOH, so erhält man einen *Terpenalkohol*, $C_{10}H_{18}O$. Sechsseitige Tafeln aus Lg., schm. nach der Sublimation bei 186—188°; meist ll., besitzt einen an Menthol und an Campher erinnernden Geruch; ist inaktiv. Wird von Permanganat und Brom nicht verändert. Die Verb. ist identisch mit dem *Bernsteincampher* von BERTHELOT und BUIGNET (C. r. d. l'Acad. des sciences **50**. 606; C. **60**. 511), der von den genannten Autoren als verschieden von Borneol angesehen wird, während AWENG (Arch. der Pharm. **232**. 668; C. **95**. I. 557) ihn ohne Beweis als Borneol anspricht. In der Annahme, daß es sich bei der vorliegenden Verb. um Borneol handelt, dessen F. (204°) durch äußerst hartnäckig anhaftende Spuren von Öl herabgedrückt sei, hat der Vf. einige Derivate dargestellt. — *Phenylurethan*, $C_{17}H_{23}O_2N$. F. 137—138°. Die entsprechende Borneolverb. schm. bei 138—139°. — *Phthalestersäure*, $C_{18}H_{22}O_4$. Krystalle aus A., F. 118—119°. Die entsprechende Borneolverb. schm. bei 164—165°. — ASCHAN (LIEBIGS Ann. **383**. 19; C. **1911**. II. 1227) benutzte zur Unterscheidung des Camphenhydrats von Borneol u. a. das Verhalten gegen HNO_3. Der vorliegende Terpenalkohol zeigt bei der ASCHANschen Probe ähnliche Rkk. wie das Camphen. Der Alkohol spaltet leicht W. ab und liefert hierbei — wie Borneol — Camphen. Borneol spaltet dagegen nur ziemlich schwer W. ab und zeigt auch gegen HNO_3 ein etwas abweichendes Verhalten. — Borneol gibt bei der Oxydation mit CrO_3 bekanntlich Campher. Der Terpenalkohol liefert hierbei ein inaktives *Keton*, $C_{10}H_{16}O$. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{19}ON_3$. Nadeln, F. 232°; zll. in Methylalkohol (1 g in 10—12 ccm). Das Camphersemicarbazon schm. bei 238° und ist nach WALLACH in Methylalkohol recht wl. (1 g in ca. 30 ccm). — Bei der Wasserabspaltung mittels Kaliumdisulfat nach WALLACH (LIEBIGS Ann. **230**. 233; C. **86**. 146) gibt der Terpenalkohol Camphen.

Die Oxydation des Bernsteinöls mittels 1%ig. $KMnO_4$-Lsg. liefert in geringer Menge eine Fettsäure, vermutlich Heptylsäure, $C_6H_{13}\cdot CO_2H$ (Ag-Salz: $Ag\cdot C_7H_{13}O_2$).

— Bei der Oxydation der Fraktion 170—180° mittels verd. HNO_3 entsteht neben *Terephthalsäure* und einer *Säure* $C_8H_7O_4N$ eine *Säure* $C_{10}H_{10}O_4$, die höchstwahrscheinlich mit der von JANNASCH und WEILER beschriebenen 1,3-Dimethylterephthalsäure identisch ist. Krystalle aus verd. A., F. 290—293°. — $Ag_2 \cdot C_{10}H_8O_4$. Krystalle. — $Pb \cdot C_{10}H_8O_4$. — Die S. dürfte aus einem noch unbekannten Dihydroisodurol entstanden sein. — *Säure* $C_8H_7O_4N$. Krystalle aus A., F. 189—190°; ist vielleicht die 2-Nitro-p-toluylsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1016—23. 28/3. [16/3.] Berlin. Organ. Lab. der Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Yasuhiko Asahina, *Über das Anemonin.* (Vorläufige Mitteilung.) Das Anemonen- oder Ranunkelöl soll nach BECKURTS aus *Anemonin* und *Anemonencampher* bestehen. Letzterer wird als ein in Prismen krystallisierender Körper beschrieben, der gegen 150° zusammensintert, bei höherer Temp. stehende Dämpfe entwickelt und oberhalb 300° verkohlt; er soll nach der Isolierung spontan in Anemonin und Isoanemonsäure zerfallen und den brennenden Geschmack und die reizende Wrkg. der Anemonen und vieler Ranunkeln bedingen. Es ist nun wenig wahrscheinlich, daß der mit Wasserdampf flüchtige Anemonencampher nicht schm. und erst oberhalb 300° verkohlt. Der Vf. hat bei seinen Unterss. eine Substanz erhalten, die offenbar mit dem Anemonencampher identisch ist. Sie wird in krystallinischem Zustande erhalten; die Krystalle sind aber stets getrübt u. werden von sd. A. in Anemonin u. einen in A. unl. amorphen Körper (Isoanemonsäure) zerlegt. Vielleicht ist das aus den Pflanzenteilen destillierte Öl eine labile Form des Anemonins, die sich bei der Umlagerung in Anemonin teilweise polymerisiert, so daß der Anemonencampher von BECKURTS als ein mit seinem Polymerisationsprod. verunreinigtes Anemonin anzusprechen wäre. — Bei der katalytischen Reduktion nimmt das Anemonin 2 Mole Wasserstoff unter B. eines Tetrahydroderivats auf, besitzt also 2 Doppelbindungen.

Das *Anemonin*, $C_{10}H_8O_4$, wird erhalten, wenn man das Kraut von Ranunculus japonicus mit Wasserdampf destilliert, das mit NaCl gesättigte Dest. mit Ä. ausschüttelt u. die äth. Lsg. eindampft. Aus dem öligen Rückstand, der die Schleimhäute angreift und blasenziehend wirkt, scheidet sich beim Stehen das Anemonin krystallinisch aus. Es schm. nach dem Umkrystallisieren aus A. oder Chlf. bei 157—158°; bei weiterem Erhitzen erstarrt die Schmelze gegen 180° zu einer weißen M., die sich oberhalb 300° allmählich zers. Die Mutterlauge des Anemonins trübt sich nach und nach u. erstarrt zu einem Gemisch von unl. Flocken u. prismatischen trüben Krystallen (vgl. Einleitung). — Das Anemonenöl erstarrt, wenn man die Temp. etwas hoch hält, plötzlich zu einer schwammigen, zähen, amorphen Substanz, die allem Anschein nach den obigen Flocken gleicht. — *Tetrahydroanemonin*, $C_{10}H_{12}O_4$. Aus Anemonin in Eg. mittels H. in Ggw. von Platinschwarz. Tafeln aus W., schm. wasserfrei bei 155°; zers. sich gegen 300°; die wss. Lsg. reduziert $KMnO_4$ etwas; gibt beim Erwärmen mit Alkalien eine farblose Lsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 914—16. 28/3. [5/1.] Tokyo. Pharmazeut. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Julius Stieglitz und **Paul Nicholas Leech**, *Die molekulare Umlagerung der Triarylmethylhydroxylamine und die Beckmannsche Umlagerung der Ketone.* In dem Referat auf S. 1277, Zeile 16, muß es heißen: Aus der wss. Lsg. wird Anilin und p-Chloranilin erhalten, ca. 30% bestehen aus p-Chloranilin u. ca. 70% aus Anilin. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 607. März. [7/2.] Chicago.) STEINHORST.

Paul Sabatier und **M. Murat**, *Direkte katalytische Hydrierung der Diarylketone und Arylalkohole; Darstellung der Polyarylkohlenwasserstoffe.* (Vgl. SABATIER und MAILHE, C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1126; C. **1908**. I. 469.) *Benzo-*

phenon wird in Ggw. von Ni, welches aus Nickeloxyd bei 400° dargestellt worden ist, und H bei 300° zu *Diphenylmethan* reduziert, während das Keton in Ggw. von sehr wirksamem Ni bei 160—170° *Dicyclohexylmethan* liefert. Violettes, durch Reduktion von schwarzem Tetracuprihydrat mittels CH_3OH gewonnenes Cu bewirkt gleichfalls bei 350° Reduktion zu Diphenylmethan. — *Phenylbenzylketon* (*Desoxybenzoin*), $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, wird bei 350—360° in Ggw. von Ni durch H in *s. Diphenyläthan* (*Dibenzyl*) verwandelt. — *s. Diphenylpropanon* (*Dibenzylketon*), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, geht in Ggw. von Ni und H bei 400° zu 70% in *s. Diphenylpropan*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, farblose, schwach fluorescierende Fl., Kp. 300° (korr.), riecht ähnlich wie Diphenylmethan, über. — *Diphenyl-1,3-propanon-1* (*Phenylbenzoyläthan*), $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, liefert unter den gleichen Bedingungen bei 360° dasselbe *s. Diphenylpropan.*

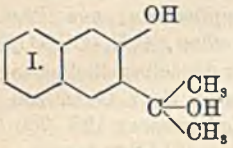
Die Arylalkohole, RR'R"COH (R = Aryl, R' und R" = Aryl, Alkyl oder H), gehen in Ggw. von Ni und H bei ca. 350° in die entsprechenden KW-stoffe, RR'R"CH, über. So erhält man aus *Benzylalkohol Toluol*, aus *Phenyläthylalkohol Äthylbenzol*, aus *Phenylmethylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_3$, ebenfalls *Äthylbenzol*, aus *Diphenylcarbinol* (*Benzhydrol*), $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_6H_5$, *Diphenylmethan*, aus *Phenyl-p-kresylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, *Phenyl-p-kresylmethan*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, farblose Fl., Kp. 278°. *Phenylbenzylcarbinol* liefert unter denselben Bedingungen *Dibenzyl*. *Triphenylcarbinol* endlich wird (in Bzl. gel.) durch H in Ggw. von Ni bei 400° zu *Triphenylmethan* reduziert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 760 bis 764. [16/3.*].) DÜSTERBEHN.

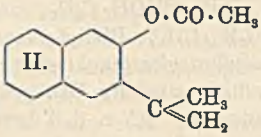
Paul Lammer, *Über die Einwirkung organischer Magnesiumverbindungen auf 2,3-Oxynaphthoesäuremethylester.* Der tautomer reagierende *2,3-Oxynaphthoesäuremethylester* liefert mit Methyl-, Benzyl-, Phenyl- und α-Naphthylmagnesiumhaloiden glatt die entsprechenden tertiären Alkohole. — Verss., die Reaktionsprodd. nach FRIEDL (Monatshefte f. Chemie **31**. 917; C. **1910**. II. 1920) mit Benzaldehyd und HCl zu kondensieren, um zu prüfen, ob in den Carbinolen noch eine reaktionsfähige Methylengruppe vorhanden sei, führten insofern nicht zum Ziel, als nur zähe, nicht krystallisierende Öle erhalten wurden; dagegen glückte die Darst. der Nitroso- und Quecksilberacetatverbb.

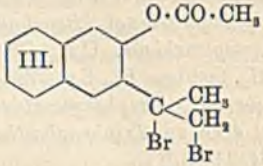
Experimenteller Teil. Mit äth. CH_3MgJ liefert 2,3-Oxynaphthasäuremethylester in Bzl. bei Zimmertemp., dann 3-stdg. Kochen das *2-Oxynaphthyl-3-dimethylcarbinol*, $C_{13}H_{14}O_2$ = I.; Ausbeute 60—70% der Theorie. Farblose, mkr. Prismen (aus verd. A.), F. 140—141°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Aceton und Pyridin, unl. in W. Gibt mit $FeCl_3$ in A. eine smaragdgrüne Färbung; konz. H_2SO_4 färbt rot und löst langsam mit grüner Farbe, die auf Zusatz einer Spur HNO_3 dunkel rotbraun wird. — Durch 3-stdg. Kochen des Carbinols mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat entsteht unter Wasserabspaltung am tert. Kohlenstoffatom *2-Acetoxynaphthyl-3-β-propylen*, $C_{15}H_{14}O_3$ = II.; farblose Blättchen (aus verd. A.), F. 68—69°, ll. in A., Bzl., Chlf., Aceton, Pyridin, unl. in W. — *2-Acetoxynaphthyl-3-α,β-dibromisopropyl*, $C_{15}H_{14}O_2Br_2$ = III., aus II. mit 2 Atomen Br in CS_2 unter Eiskühlung; Ausbeute 120% des Ausgangsmaterials. Farblose Krystalle (aus Bzl.), F. 104—105°, ll. in Chlf., Aceton, Ä., weniger leicht in A. und Bzl.; zers. sich am Licht. Beim Kochen mit CH_3OH wird Br abgespalten, doch läßt sich kein analysierbares Methoxylderivat isolieren. — *1-Nitroso-2-oxynaphthyl-3-dimethylcarbinol*, $C_{13}H_{13}O_3N$ = IV., aus 2-Oxynaphthyl-3-dimethylcarbinol in sehr verd., k. NaOH mit wss. $NaNO_2$ und überschüss., verd. H_2SO_4; grünstichig citronengelbe, mkr. Nadeln (aus Bzl.), F. 178—179°, wl. in A. und Ä., leichter in Aceton u. Chlf., unl. in W. Gibt mit $FeCl_3$ in A. eine tiefrotbraune Färbung; die dunkelbraune Lsg. in konz. H_2SO_4 wird mit etwas HNO_3 rot. — *2-Oxynaphthyl-3-dimethylcarbinol-1-quecksilberacetat*,

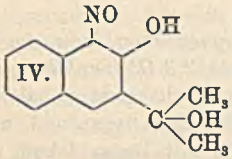
$C_{15}H_{16}O_4Hg$ = V., aus dem Carbinol I. in Eg. mit einer Lsg. von HgO in Eg.; Nadeln (aus Eg.), F. 177—178°, unl. in W., Bzl., Ä., etwas l. in w. Chlf., A. und Aceton. Bei kurzem Kochen wird bereits Hg abgespalten. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. intensiv grün; die übrigen Rkk. entsprechen denen des Carbinols.

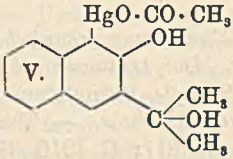
2-Oxynaphthyl-3-diphenylcarbinol, $C_{25}H_{18}O_2$ (analog I.), aus 2,3-Oxynaphthoesäuremethylester in Bzl. mit C_6H_5MgBr bei 3-stdg. Kochen; Ausbeute 70—80% der Theorie. Farblose, mkr., sechseitige Rhomben (aus verd. A. oder Bzl.), F. 175 bis 176°, zers. sich beim Erhitzen über den F.; l. in Ä., Chlf., A., Aceton, Pyridin, weniger in Bzl., unl. in W. Gibt mit konz. H_2SO_4 in sehr empfindlicher Rk. eine rotbraune, mit etwas HNO_3 rot werdende Färbung. — *2-Acetoxynaphthyl-3-diphenylcarbinol*, $C_{26}H_{20}O_3$ = VI., aus dem Carbinol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; Nadeln, F. 168—169°, ll. in A., Aceton, Chlf., Ä. Konz. H_2SO_4 färbt beim Erwärmen grün, auf Zusatz von etwas HNO_3 violettstichig rot. — Durch 3-stdg. Kochen des Carbinols mit Acetylchlorid erhält man *2-Acetoxynaphthyl-3-diphenylchlormethan*, $C_{25}H_{19}O_2Cl$ (analog VII. und VI.); weiße Prismen (aus Bzl.),

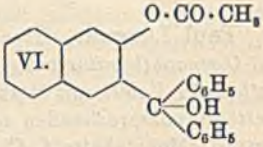




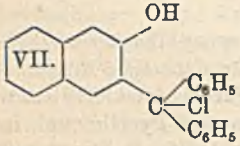








F. 110—111°, ll. in Aceton, Chlf., Ä. — Beim Sättigen einer Lsg. des 2-Oxynaphthyl-3-diphenylcarbinols in Bzl. mit HCl scheidet sich *2-Oxynaphthyl-3-diphenylchlormethan*, $C_{23}H_{17}OCl$ = VII., ab; farblose Prismen, F. 121°, gut l. in Ä., Aceton und Chlf., wl. in Bzl. Gibt die Farbenrkk. des Carbinols; beim Erhitzen mit W. wird leicht Cl abgespalten. Die Lsg. in Bzl. färbt sich beim Schütteln mit molekularem Ag infolge B. von 2-Oxynaphthyl-3-diphenylmethyl gelb; nach kurzem Stehen an der Luft wird durch Aufnahme von O und Übergang in das Peroxyd die Farbe der Lsg. dunkelrot. — *2-Oxynaphthyl-3-diphenyl-1-quecksilberacetat*, $C_{25}H_{20}O_4Hg$, Konstitution und Darst. analog V.; farblose Krystalle (aus Eg.), F. 197—198°, etwas l. in A., Aceton u. Chlf., unl. in anderen Mitteln. Gibt mit $FeCl_3$ eine intensiv grüne Färbung. — *1-Nitroso-2-oxynaphthyl-3-diphenylcarbinol*, $C_{23}H_{19}O_3N$, Konstitution u. Darst. analog IV.; orange Blättchen (aus Bzl.), F. 191 bis 192°, ll. in Aceton, Chlf. und Ä., wl. in A., unl. in W. Konz. H_2SO_4 färbt intensiv dunkelrot, auf Zusatz von etwas HNO_3 braun; mit $FeCl_3$ entsteht eine tief rotbraune Färbung.



2-Oxynaphthyl-3-dibenzylcarbinol, $C_{25}H_{22}O_2$ (analog I.), aus 2,3-Oxynaphthoesäuremethylester und Benzylmagnesiumchlorid; Ausbeute 70% der Theorie. Lange, mkr. Platten (aus verd. A.), F. 161—162°, ll. in Bzl., Ä., Chlf., Aceton, A. und Pyridin; schwach gelblich l. in konz. H_2SO_4, auf Zusatz von HNO_3 braun. Verss. zur Darst. einer ungesättigten Verb. durch Wasserabspaltung zwischen CH_2 und OH blieben erfolglos. — *2-Oxynaphthyl-3-dibenzyl-1-quecksilberacetat*, $C_{27}H_{24}O_4Hg$, Konstitution und Darst. analog V.; dicke, farblose Prismen (aus Eg.), F. 183°.

Zeigt ähnliche Löslichkeit wie 2-Oxynaphthyl-3-dimethylcarbinol-1-quecksilberacetat; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. grün. — *1-Nitroso-2-oxynaphthyl-3 dibenzylcarbinol*, $C_{35}H_{21}O_3N$, Konstitution u. Darst. analog IV.; mkr., rötlichgelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 155—156°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. tief rotbraun. — *2-Oxynaphthyl-3-α,α-dinaphthylcarbinol*, $C_{31}H_{22}O_2$ (analog I.), aus 2,3-Oxynaphthoesäuremethylester in Bzl. und α-Naphthylmagnesiumbromid bei 2-stdg. Kochen; Ausbeute 30—70% der Theorie. Mkr. Nadeln (aus Bzl.), F. 187—188°, wl. in A. und Bzl., ll. in Chlf. und Aceton. Die tief indigoblaue Lsg. in konz. H_2SO_4 wird auf Zusatz von HNO_3 violett, dann braun. — *2-Acetoxynaphthyl-3-α,α-dinaphthylcarbinol*, $C_{33}H_{24}O_3$ (analog VI.), aus dem Carbinol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; Prismen, F. 220°, wl. in A., leichter in Chlf. und Aceton. — *2-Oxynaphthyl-3-α,α-dinaphthylchlormethan*, $C_{31}H_{21}OCl$ (analog VII.), aus dem Oxynaphthyldinaphthylcarbinol bei 4-stdg. Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid und der berechneten Menge Phosphoroxychlorid; farblose Prismen (aus Bzl.), F. 270—272°, l. in Aceton und Chlf., wl. in A. und Bzl. Konz. H_2SO_4 färbt kirschrot, auf Zusatz von HNO_3 tief dunkelbraun. Durch Kochen des Chlorids mit W. wird leicht Carbinol regeneriert. Die Lsg. in Bzl. wird beim Schütteln in molekularem Ag infolge B. von 2-Oxynaphthyl-3-dinaphthylmethyl gelb; beim Stehen an der Luft wird die Fl. unter B. von Peroxyd rotbraun. — *1-Nitroso-2-oxynaphthyl-3-α,α-dinaphthylcarbinol*, $C_{31}H_{21}O_3N$, Konstitution und Darst. analog IV.; Nadeln (aus Bzl.), wird bei 185° braun und verkohlt langsam, ll. in Aceton und Chlf., wl. in A., unl. in W. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. intensiv dunkelrot; die übrigen Farbrkk. entsprechen denen des Carbinols. — *2-Oxynaphthyl-3-α,α-dinaphthylcarbinol-1-quecksilberacetat*, $C_{33}H_{24}O_4Hg$, Konstitution und Darst. analog V.; farblose, mkr. Nadeln, färbt sich bei 185° braun, verkohlt bei höherer Temp. Die alkoh. Lsg. wird mit $FeCl_3$ intensiv grün. (Monatshefte f. Chemie **35**. 171—88. 28/2. 1914. [11/12. 1913.] Wien. II. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

C. Liebermann und **M. Beudet**, *Über einige Chlorsubstitutions- und -additionsprodukte des Anthracens.* α- und β-Monochlor-, 1,5- u. 1,8-Dichloranthracen geben Chloradditionsprodd., wenn man die genannten Verbb. in Chlf. oder CCl_4 mit trocknem Cl behandelt oder besser zu den mit CCl_4 durchfeuchteten Verbb. mit Cl gesättigten Tetrachlorkohlenstoff hinzufügt, bis eben Lsg. erfolgt. Beim Stehen im Dunkeln scheiden sich die Additionsprodd. als weiße Krystallpulver ab. Die Mutterlaugen enthalten neben den Additionsverbb. auch Substitutionsprodd.; da eine Trennung schlecht gelingt, fügt man noch etwas überschüssiges Cl hinzu und überläßt die Lsg. etwa 24 Stdn. sich selbst, wobei sich die beiden Mesowasserstoffe durch Cl substituieren. Während sich die α-chlorierten Anthracene bzgl. der Addition in der angegebenen Weise verhalten, läßt sich aus dem β-Chloranthracen das Additionsprod. wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nicht ganz frei vom Substitutionsprod. erhalten. Letzteres läßt sich sehr leicht in reinem Zustand gewinnen. Die Additionsprodd. enthalten das addierte Chlor an den Mesokohlenstoffen, da sie beim Kochen mit A. oder schwachem alkoh. KOH unter Verlust der halben addierten Chlormenge in die mesomonosubstituierten Verbb. übergehen. Daß bei diesen, sowie bei allen nach obigem Verf. dargestellten Substitutionsprodd. das neu substituierte Chlor an dem Mesokohlenstoffatom steht, wird dadurch bewiesen, daß sie mit CrO_3 in Eg. dieselben gechlorten Anthrachinone geben, die den benutzten, in den Benzolkernen halogenisierten Chloranthracenen als Ausgangsmaterial gedient haben.

Bei der Reduktion der gechlorten (1-, 2-, 1,5-, 1,8-) Anthrachinone mit Zn und NH_3 zu den entsprechenden Anthracenen entstehen in geringer Menge gechlorte Anthranole, die durch Auskochen mit etwas schwachem wss.-alkoh. KOH entfernt

werden. — *1-Chloranthracen-9,10-dichlorid*, $C_{14}H_9Cl \cdot Cl_2$. Krystalle aus Bzl. oder Chlf., F. 128° (Zers.), spaltet leicht HCl ab. — *1,9- oder 1,10-Dichloranthracen*, $C_{14}H_8Cl_2$. Beim Kochen des Dichlorids. Gelbliche Nädelchen, F. 127—128° (Zers.). Gibt mit Eg. u. CrO_3 1-Chloranthrachinon. — *1,9,10-Trichloranthraceen*, $C_{14}H_7Cl_3$. Aus den Mutterlaugen des Additionsprod. mittels Cl. Gelbe Nadeln, F. 147°; gibt bei der Oxydation 1-Chloranthrachinon. — *1,5-Dichloranthracen-9,10-dichlorid*, $C_{14}H_8Cl_2 \cdot Cl_2$. Weiße Krystalle, F. 205—223° (Zers.). — *1,5,9-Trichloranthracen*, $C_{14}H_7Cl_3$. Aus dem Additionsprod. mittels alkoh. KOH. Gelbe Nadeln, F. 162°; gibt bei der Oxydation 1,5-Dichloranthrachinon. — *1,5-Dichloranthracen-9,10-dibromid*, $C_{14}H_8Cl_2 \cdot Br_2$. Aus 1,5-Dichloranthracen und Br in CCl_4. F. 186° (Zers.), gibt bei der Oxydation 1,5-Dichloranthrachinon. — *1,8-Dichloranthracen-9,10-dichlorid*, $C_{18}H_8Cl_4$. Weißes Krystallpulver, F. 183—185° (Zers.), ll. in Bzl. — *1,8,9- oder 1,8,10-Trichloranthracen*, $C_{14}H_7Cl_3$. Aus der vorigen Verb. mittels alkoh. KOH. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 190°; wl. in Eg. — *1,8-Dichloranthracen-9,10-dibromid*, $C_{14}H_8Cl_2Br_2$. Aus 1,8-Dichloranthracen und Br in CCl_4. Weiße Krystalle, sintern von 165—180° unter langsamer Gasentwicklung. — *2,9,10-Trichloranthracen*, $C_{14}H_7Cl_3$. Aus β-Chloranthracen und überschüssigem Cl in CCl_4. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 178°; die Lsgg. fluorescieren; gibt bei der Oxydation β-Chloranthrachinon. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1011—15. 28/3. [16/3.] Berlin. Org. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

E. **Léger**, *Über die Konstitution des Homonataloins und Nataloins.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] **9**. 273—77. 16/3. — C. **1914**. I. 887.) DÜSTERBEHN.

A. **Geake** und M. **Nierenstein**, *Zur Konstitutionsfrage des Tannins. XI.* (10. Mitteilung vgl. MANNING, NIERENSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1546; C. **1912**. II. 254.) Die Vff. weisen in Übereinstimmung mit FEIST (Chem.-Ztg. **33**. 918; C. **1908**. II. 1352) und mit FISCHER, FREUDENBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 915; C. **1912**. I. 1709) bei der nach FISCHER-FREUDENBERG ausgeführten Säurehydrolyse im Tanninmolekül *Glucose* nach. Hiernach wird die von NIERENSTEIN für das *Tannin* aufgestellte Konstitutionsformel eines *Polydigalloylleukodigallussäureanhydrids*, sowie die Kritik hinfällig, die MANNING und NIERENSTEIN an der FISCHER-FREUDENBERGschen Publikation geübt haben. Die Glucose ist ein festgebundener Bestandteil des Tanninmoleküls. Die Vff. haben anfangs auf Grund der von BIDDLE und KELLEY (Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 918; C. **1912**. II. 918) gemachten Beobachtung, daß das Drehungsvermögen des Tannins durch Zusatz von Bierhefe abnimmt, bezw. verschwindet, die Annahme gemacht, daß der Zuckergehalt des Tannins eine Verunreinigung wäre, oder daß ein Teil der Glucose locker im Tanninmolekül gebunden sei. Die Beobachtung von BIDDLE u. KELLEY hat sich aber als nicht zutreffend erwiesen. Eine Wiederholung der Verss. dieser Autoren hat ergeben, daß zwar in einigen Fällen eine Abnahme des Drehungsvermögens eintritt, daß es sich aber dann jedesmal um Schimmelpilzinfektionen handelt; wenn sich diese vermeiden lassen, bleibt das Drehungsvermögen des Tannins auch bei längerer Einw. von Bierhefe unverändert. Die verwandten Tanninpräparate wurden durch Ausfällen mit Bleiacetat oder Bleicarbonat und Entbleien mit H_2S auf freie Glucose geprüft; Präparate, in denen sich freie Glucose nachweisen ließ, kamen für die Unterss. nicht zur Verwendung. Die Vff. haben das Tannin der *partiellen Hydrolyse* mittels 4-stdg. Erhitzens mit verd. H_2SO_4 unterworfen und hierbei neben Gallussäure und einer krystallisierenden, zuckerfreien Verb., die noch nicht näher charakterisiert ist, einen amorphen, zuckerhaltigen Körper von fast derselben Zus. wie das Tannin erhalten, der sich aber von dem

Tannin und der Pentagalloylglucose von FISCHER und FREUDENBERG durch sein höheres Drehungsvermögen unterscheidet.

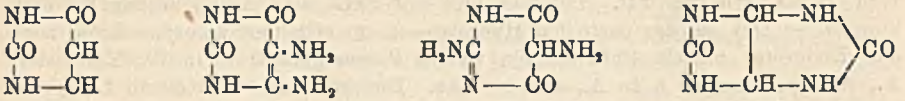
Die Hydrolyse des Tannins wird genau nach den Angaben von FISCHER und FREUDENBERG ausgeführt. Die Glucose wird qualitativ als Osazon identifiziert und quantitativ auf polarimetrischem Wege und mittels FEHLINGscher Lsg. bestimmt. Die ermittelten Glucosewerte zeigen auch für ein und dasselbe Tanninpräparat große Schwankungen (vgl. Tabelle im Original). Das auf Zucker zu prüfende Filtrat wird mit $FeCl_3$, KCN und KOH auf Gallussäure und die reduzierende Verb. untersucht, die NIERENSTEIN beim Erhitzen von Gallussäure mit verd. H_2SO_4 erhalten hat. Letztere gibt mit $FeCl_3$ und Alkali braungelbe Färbungen. — Das bei der partiellen Hydrolyse (s. o.) erhaltene amorphe Prod. wird aus Essigester mittels Chlf. als ein weißes Pulver gefällt; ll. in W., Essigester, A., Aceton, weniger l. in Ä., unl. in PAe. Die wss. Lsg. wird durch Leim und Strychnin gefällt, gibt mit $FeCl_3$ einen blauschwarzen Nd., färbt sich mit KCN schwach rot und reagiert gegen Lackmus sauer. Bei der Hydrolyse mittels H_2SO_4 entsteht Glucose. Ein aus Tanninum leviss. puriss. Schering gewonnenes Präparat zeigt die Drehungswerte: $[\alpha]_D^{16} = +76,67^0$ (in W.), $+28,59^0$ (in A.), $+27,60^0$ (in Aceton), $+26,40^0$ (in Eg.), und ein Präparat aus Tann. lev. pur. Schering, gereinigt nach FISCHER und FREUDENBERG: $[\alpha]_D^{16} = +72,95^0$ (in W.), $+29,8^0$ (in A.), $+31,0^0$ (in Aceton), $+22,6^0$ (in Eg.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 891—98. 28/3. [4/3.] Bristol. Biochem. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

J. **Herzig**, *Über Galloflavin und Purpurogallin.* (Verss. mit **Trenkle**.) Die von DEAN und NIERENSTEIN (S. 385) beobachtete B. von Dioxyhemimellithsäure durch Oxydation mit verd. HNO_3 deutete auf eine Möglichkeit, die Analogie des Galloflavins mit dem Purpurogallin präziser als bisher nachweisen zu können. Bei der Oxydation von *Galloflavin*, sowie von *Isogalloflavin* mit verd. HNO_3 konnte jedoch nur Oxalsäure erhalten werden; ebenso entstand bei Verss. zur Darst. von Dioxyhemimellitsäure aus *Purpurogallin* nach der Vorschrift von NIERENSTEIN lediglich Oxalsäure. — Obwohl Zus. und F. etc. der Oxalsäure und ihres Methylesters nicht sehr verschieden von den entsprechenden, von DEAN u. NIERENSTEIN für ihre Dioxyhemimellithsäure bestimmten Konstanten sind, läßt sich die B. der letzteren S. aus Purpurogallin noch nicht sicher verneinen, da es möglicherweise je nach der Darst. verschiedene Purpurogalline gibt; das vom Vf. verwendete Purpurogallin war nach NIETZKI und STEINMANN erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 953—55. 28/3. [14/3.].) HÖHN.

E. **Havas**, *Beitrag zur Frage der sekundären Farben.* Die von KEHRMANN und CORDONE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2974; C. **1913**. II. 1589) ausgesprochene Vermutung, daß die grüngelbe Farbe des *1-Aminophenylnaphthophenazoniumchlorids* entsprechend der Auffassung von PICCARD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1843; C. **1913**. II. 358) als sekundäres Gelb anzusehen sei, hat sich bei der spektroskopischen Unters. als zutreffend erwiesen. *1-Aminophenylnaphthophenazoniumchlorid* zeigt in wss. Lsg. Absorptionsmaxima bei 260, 335 und 420 $\mu\mu$, *1-Aminophenylphenylphenazoniumchlorid* bei 240, 310, 390 und gegen ca. 700 $\mu\mu$. Bei dem Ersatz des Benzolkerns durch den Naphthalinkern erfolgt eine n. Farbvertiefung, die sich durch eine Verschiebung der Absorption nach den längeren Wellen um 20—30 $\mu\mu$ äußert, wobei eine regelmäßige Zunahme der Differenzen der Wellenlänge stattfindet. Daß hierbei scheinbar eine Farbaufhellung eintritt, wird dadurch bedingt, daß der Streifen 700 $\mu\mu$ des Benzolderivates durch diese Verschiebung aus dem sichtbaren Teil des Spektrums austritt, während der für das Auge unsichtbare

Streifen 390 $\mu\mu$ in den sichtbaren Bereich rückt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 994—95. 28/3. [6/3.] Mülhausen i. E. Organ. Lab. d. Städt. höheren Chemieschule.) SCHMIDT.

Treat B. Johnson und **Carl O. Johns**, *Untersuchungen über Pyrimidine.* Teil 68. *Die Struktur von Ritthausens Divicin.* (Teil. 67 S. 1257, vgl. auch S. 1254.) *Divicin* von RITTHAUSEN (Journ. f. prakt. Ch. **59**. 487) aus *Vicin* durch H_2SO_4-Hydrolyse hergestellt, entspricht in seinen Eigenschaften völlig dem 4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidin (II.), ganz anders sind die Eigenschaften des 2,5-Diamino-4,6-dioxypyrimidins (III.).



Uracil I. II. III. IV.

Der hohe N-Gehalt des Divicins, sowie das Verhältnis von C : N = 1 : 1 spricht für eine Pyrimidinverb. Augenscheinlich liegt kein Äthylenharnstoff (Glykouril IV.) vor, die Stabilität gegen Alkali schließt die Möglichkeit eines Hydantoinderivates, welches eine ($CO \cdot NH_2$)-Gruppe enthält, aus. Die von RITTHAUSEN (l. c.) mit Divicin ausgeführten Rkk. haben Vff. mit 4,5-Diamino-4,6-dioxypyrimidin glatt erhalten. Silbersalze werden sofort zu Ag reduziert. Mit Phosphormolybdänsäure erhält man tiefblaue Färbungen, die auch mit 2,5-Diamino-4,6-dioxypyrimidin erhalten werden, die Färbung wird nach LEWIS, NICOLET (S. 1119) durch die NH_2-Gruppe der 5-Stellung hervorgerufen. Mit Phosphorwolframsäure gibt nur das 4,5-Diaminopyrimidin den gleichen Nd. wie Divicin. Aus 4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidin gelingt es durch Kondensation mit Harnstoff, ein Purinderivat 2,6,8-Trioxypurin (Harnsäure) herzustellen. Gelingt die B. von Harnsäure aus Divicin, so ist der Beweis für die Identität von Divicin mit 4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidin erbracht.

Experimenteller Teil. *2,6-Dioxy-4,5-diaminopyrimidin* (4,5-Diaminouracil), $C_4H_6O_2N_4$ = II. B. aus dem Sulfat, welches nach TRAUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 2556; **33**. 1382; C. **1900**. II. 1168) hergestellt ist. Das mit wenig W. versetzte Sulfat wird mit n. NaOH titriert. Hellgraues Pulver, welches bei 75° getrocknet wird. Eine Umkrystallisation aus W. ist nicht möglich, da beim Erwärmen zum Teil Zers. eintritt, u. das Pyrimidin in amorphem Zustande ausfällt. — *4,6-Dioxy-2,5-diaminopyrimidin*, $C_4H_6O_2N_4$ = III. B. durch Reduktion des 2-Amino-4,6-dioxy-5-isonitrosopyrimidins nach TRAUBE (l. c.) mit H_2S in verd. H_2SO_4-Lsg. Das freie Pyrimidin wird durch Titration mit n. NaOH erhalten, die Base wird bei 75° getrocknet, dieselbe ist bedeutend unstabiler wie die isomere 4,5-Diaminoverb. An der Luft tritt schnell Oxydation unter Rotfärbung ein. Die wss. Lsg. nimmt eine schöne permanganatähnliche Farbe an. — *2,6,8-Trioxypurin* (*Harnsäure*), $C_5H_4O_3N_4$, entsteht bei der Kondensation von 2,6-Dioxy-4,5-diaminopyrimidin mit Harnstoff bei 170—180° (1 Stde.). (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 545—50. März. 9/1.) New Haven, Conn. YALE Univ. SHEFFIELD Lab.) STEINHORST.

Marston Taylor Bogert und **Andrew Bender**, *Untersuchungen über Chinazoline.* (32. Mitteilung.) *Über einige Chinazolone, Benzimidazole und vom s-Pseudocumidin abgeleitete Verbindungen.* (31. Mitteilung: Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 683; C. **1912**. II. 124.) Die beschriebenen Verss. sind angestellt, um zu der *5-Amino-1,2,4-benzoltricarbonsäure* (I), zu kommen. Diese Verb. ist wegen der an Anthranilsäure und o-Phthalsäure erinnernden Struktur von Interesse. *s-Pseudocumidin* (5-Amino-1,2,4-trimethylbenzol) gibt bei der Acetylierung in Eg.-Lsg. *Pseudocumidid* vom F. 164,5°. Mit rauchender HNO_3 in Eg.-Lsg. resultiert in der Kälte 6-Nitro-

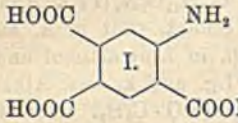
5-acetamino-1,2,4-trimethylbenzol (F. 199,5°). Bei der Reduktion erhält man *2,4,5,7-Tetramethylbenzimidazol*, $C_{11}H_{14}N_2$ (II.), Kleine farblose Nadeln von seidenartigem Glanz. F. 232° (korr.) (vgl. AUWERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**. 2661; EDLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**. 629). — *Jodmethylat des 2,4,5,7-Tetramethylbenzimidazols*, $C_{12}H_{17}N_2J$. B. beim Kochen vorstehender Verb. mit Methyljodid in Bzl. Aus 50%ig. A. kleine farblose Nadeln. Bei 330° tritt Dunkelfärbung ein, jedoch schmilzt die Verb. bis 350° nicht, unl. in Ä. — *Jodmethylat des 1,2,4,5,7-Pentamethylbenzimidazols*, $C_{13}H_{19}N_2J$ (III.). Aus 2,4,5,7-Tetramethylbenzimidazol, Na und CH_3J in trocknem Xylol durch 6-stdg. Kochen unter Rückfluß. Aus 50%ig. A. strohgelbe Krystalle. F. 274—275° (korr.); l. in W., A., Chlf., CCl_4 und Pyridin; unl. in Ä., Bzl. und Lg. — *2-Cinnamyl-4,5,7-trimethylbenzimidazol*, $C_{18}H_{18}N_2 = (CH_3)_3C_6H[N_2H]C \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Aus 2,4,5,7-Tetramethylbenzimidazol und Benzaldehyd (2 Stdn. auf 180° erhitzen). Zunächst mit k. A. auswaschen, dann aus A. umkrystallisieren. Farblose, krystallinische M. F. 257,5° (korr.); unl. in Lg. und Ä. — *2-p-Nitrocinnamyl-4,5,7-trimethylbenzimidazol*, $C_{18}H_{17}O_2N_3 = (CH_3)_3C_6H[N_2H]C \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Auf analoge Weise mit p-Nitrobenzaldehyd herstellbar. Aus h. A. gelbes Pulver, F. 303—305° (unkorr.); ll. in Amylalkohol, praktisch unl. in Lg., CCl_4 u. CS_2. — *2,4,5,7-Tetramethylbenzimidazolphthalon*, $C_{19}H_{17}O_2N_2$ (IV.). Analog mit Phthalsäureanhydrid herstellbar. 13 Stdn. auf 180° erhitzt. Mit h. A. aus dem Reaktionsgemisch extrahierbar. F. 296—297° (korr.); ll. in Amylalkohol und Chlf., wl. in Ä., CCl_4, Aceton, Essigäther und Bzl., unl. in Lg. und k. wss. Alkalien.

Propionpseudocumidid, $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_3C_6H_2NH \cdot CO \cdot C_2H_5$. Aus Pseudocumidin u. Propionsäureanhydrid. Aus 50%ig. Essigsäure farblose Nadeln. F. 144°; ll. in A., Aceton, Chlf. und CCl_4, wl. in Lg., Ä. und Bzl., swl. in W. — *6-Nitro-5-propionamino-1,2,4-trimethylbenzol*, $C_{12}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_3 \cdot C_6H \cdot (NO_2)NH \cdot CO \cdot C_2H_5$. Die vorstehende Propionylverb. (6 g) gibt man in 10 ccm auf —12° abgekühlte rauchende HNO_3. Nach kurzem Stehen wird in Eiswasser gegossen, und der Nd. aus A. umkrystallisiert. Kleine farblose, prismatische Krystalle. F. 167° (korr.); ll. in Amylalkohol, Aceton, Chlf., CCl_4, Bzl. und Pyridin, wl. in Lg. und Ä., praktisch unl. in CS_2. Durch Kochen mit 20%ig. HCl wird die Verb. nicht verändert. — *2-Äthyl-4,5,7-trimethylbenzimidazol*, $C_{12}H_{16}N_2 = (CH_3)_3 \cdot C_6H \cdot [N_2H]C \cdot C_2H_5$. 10 g der vorstehenden Nitropropionaminverb. werden mit 30 ccm konz. HCl vermischt, und es wird allmählich gekörntes Sn eingefügt. Nach Beendigung der Rk. wird vom überschüssigen Sn getrennt und die Base durch Zugabe weiterer HCl (konz.) ausgefällt. Das gebildete Hydrochlorid ist l. in W., A. und Pyridin, unl. in konz. HCl, Ä., Lg., Chlf., CCl_4, Aceton u. Bzl. unter Zers. F. 318—320° (korr.). Die freie Base gibt, aus verd. A. umkrystallisiert, kleine, farblose, durchsichtige Krystalle. F. 197° (korr.); l. in Amylalkohol, Ä., Chlf., CCl_4, Aceton, CS_2, Bzl. u. Pyridin, praktisch unl. in Lg. — *Chlorplatinat*, $(C_{12}H_{16}N_2)_2H_2PtCl_4$. Gelbes, in W. swl. Pulver; zersetzt sich unter Abspaltung von HCl bei 245—246° (korr.). — *Jodmethylat*, $C_{13}H_{19}N_2J$. Aus dem freien Imidazol und CH_3J in Bzl. Aus 80%ig. A. kleine, farblose Nadeln. F. 345—346° (korr., unter Zers.); unl. in Bzl., wl. in Ä.

3-Chloracetyl-5-propionamino-1,2,4-trimethylbenzol, $C_{14}H_{18}O_2NCl = (CH_3)_3C_6H(CO \cdot CH_2Cl)NH \cdot CO \cdot C_2H_5$. Propionpseudocumidid wird mit Chloracetylchlorid bei Ggw. von $AlCl_3$ in Lsg. von CS_2 geschüttelt. Nach 12-stdg. Stehen wird das zugefügte CS_2 entfernt u. der Rückstand in Eiswasser gegeben. Aus A. kleine seidenartige Nadeln, F. 181° (korr.); ll. in Chlf., CCl_4, Amylalkohol, Aceton und Pyridin, wl. in Ä. und Bzl., unl. in Lg. Beim Kochen mit 20%ig. HCl wird die Propionylgruppe abgespalten unter B. von Chloracetylpseudocumidin (vgl. KUNCKEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 2652; C. **1900**. II. 963). Durch Kochen mit Pb-Acetat wird nicht das entsprechende Acetat gebildet, wie auch bei der Behandlung mit $Pb(OH)_2$- oder Na_2CO_3-Lsg. nicht der entsprechende Alkohol gebildet wird. —

3-Chloracetyl-5-propionamino-6-nitro-1,2,4-trimethylbenzol, $C_{14}H_{17}O_4N_2Cl$ = $(CH_3)_3 \cdot C_6(NO_2)(COCH_2Cl)NH \cdot CO \cdot C_2H_5$. 5 g der vorstehenden Verb. werden in 10 ccm rauchende HNO_3 bei —12° eingefügt. Die resultierende Verb. erhält man durch Eingießen in Eiswasser. Aus verd. A. feine, seidenartige Nadeln. F. 193—200° (korr.); ll. in Chlf., Amylalkohol, Eg., Aceton, Bzl. und Pyridin, wl. in Ä. oder CCl_4, unl. in Lg.

3,4-Dimethyl-6-acetaminobenzoesäure, $C_{11}H_{13}O_3N$ = $(CH_3)_2C_6H_2(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot COOH$. Entsteht bei der Oxydation von Acetpseudocumidid mit $KMnO_4$. Infolge der leichteren Löslichkeit in h. W. oder 50%ig. Eg. ist sie von der begleitenden 4-Methyl-6-acetaminoisophthalsäure trennbar. Kleine, farblose Krystalle. F. 248 bis 250° (korr., unter Zers.); l. in A. und Aceton, unl. in Lg., Chlf., CCl_4, Ä., CS_2 und Bzl. Bei der Dest. mit Ätzkalk entsteht ein Xylidin, dessen Acetylverb. bei 98—99° (korr.) schmilzt, es liegt in dem Xylidin das *4-Amino-1,2-dimethylbenzol* vor (JACOBSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 161, gibt für das Acetylderivat dieser Verb. den F. 99° an). — *Methylester*, $C_{12}H_{15}O_3N$. Aus der S. und Dimethylsulfat. Aus 50%ig. A. farblose, seidige Nadeln vom F. 120° (korr.), ll. in Lg., Chlf., CCl_4, Ä. oder Bzl. — *3,4-Dimethylacetanthranil*, $C_{11}H_{11}O_2N$ (V.). Durch Kochen der Acet-



II. $(CH_3)_3 \cdot C_6H < {N \atop NH} > C \cdot CH_3$

III. $(CH_3)_3 \cdot C_6H < {N(CH_3) \atop N(CH_3J)} > C \cdot CH_3$

IV. $(CH_3)_3 \cdot C_6H < {NH \atop N} > C \cdot CH < {CO \atop CO} > C_6H_4$

V. $(CH_3)_2 \cdot C_6H_2 < {CO \atop N \cdot CO \cdot CH_3}$

VI. $O < {OC \atop OC} > C_6H_2 < {NH \cdot CO \cdot CH_3 \atop COOH}$

aminosäure mit Essigsäureanhydrid. Mehrfach aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert, nahezu farblose, kleine Krystalle vom F. 263,5° (korr.); ll. in Essigsäureanhydrid, unl. in Gasolin, Ä. und CCl_4. Dies Anthranil wird leicht zur Säure hydratisiert. Bei der Einw. auf Amine bleibt die Rk. bei einer Zwischenstufe, einem Amidstadium, stehen, während das zugehörige Chinazolon nur schwer gebildet wird. — *2-Acetamino-4,5-dimethylbenzamid*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_2(NH \cdot CO \cdot CH_3)CO \cdot NH_2$. Das Acetanthranil wird mit konz. $(NH_4)OH$ nach Zugabe von wenig KOH 1 Stde. gekocht. Durch Ansäuern mit HCl wird das Amid ausgefällt. Aus A. mkr., cremefarbene Nadeln, die sich bei 340° schwärzen, aber nicht schmelzen; swl. in Ä., unl. in W., Lg., CCl_4 und Bzl. — *2-Acetamino-4,5-dimethylbenzmethylamid*, $C_{12}H_{16}O_2N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_2(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. Durch Kochen für wenige Minuten von dem Acetanthranil mit 33%ig. wss. Methylamin bei Ggw. von wenig 10%ig. KOH. Durch Ansäuern mit Ameisensäure ausfällbar. Aus A. mkr., farblose Nadeln. F. unter Zers. 320—322° (korr.); l. in Amylkalkohol u. Benzaldehyd, praktisch unl. in Lg., CCl_4, Ä., Aceton u. Bzl. — *2,3,6,7-Tetramethyl-4-chinazolon*, $C_{12}H_{14}ON_2$ = $CH_3 \cdot \underbrace{C : N \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO \cdot N}_{} \cdot CH_3$. Durch 2-stdg. Kochen des Acetanthranils mit 30%ig. Methylamin, bei Ggw. von konz. KOH (1 : 1). Aus 50%ig. A. farblose, mkr. Nadeln. F. 210—212° (korr.); l. in Bzl., unl. in Ä. und Lg. — *2-Acetamino-4,5-dimethylbenzanilid*, $C_{17}H_{18}O_2N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_2(NH \cdot CO \cdot CH_3)CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Acetanthranil wird mit Anilin und 10%ig. KOH 20 Min. gekocht, durch Ansäuern mit Eg. resultiert das Anilid. Aus verd. A. cremefarbene, mkr. M. F. unter Zers. 307° (korr.); l. in Amylalkohol u. Pyridin, unl. in Lg., CCl_4, Ä. u. Bzl. — *2-Acetamino-4,5-dimethylbenzhydrazid*, $C_{11}H_{15}O_2N_3$ = $(CH_3)_2C_6H_2(NH \cdot CO \cdot CH_3)CO \cdot NH \cdot NH_2$. Durch gelindes Erwärmen des Acetanthranils

mit 50%ig. Hydrazinhydrat u. wenig KOH. Mit Ameisensäure ausfällbar. Farblose, mkr. Nadeln. F. unter Zers. 297° (korr.); wl. in Ä. und Pyridin, swl. in Lg. und 50%ig. A., unl. in Chlf., CCl_4, Aceton und Bzl. — *3-Amino-2,6,7-trimethyl-4-chinazolon*, $C_{11}H_{13}ON_3$ = $CH_3C:N\cdot C_6H_2\cdot(CH_3)_2\cdot CO\cdot N\cdot NH_2$. Durch Kochen des Hydrazids mit 10%ig. KOH herstellbar, mit Ameisensäure ausfällbar. Aus 50%ig. A. farblose, mkr. Nadeln, F. 215° (unkorr.).

4-Methyl-6-acetaminoisophthalsäure, $C_{11}H_{11}O_5N$ = $(HOOC)_2C_6H_2(CH_3)NH\cdot COCH_3$. Entsteht in der Hauptsache bei der Oxydation von Acetpseudocumid mit alkal. oder neutralem $KMnO_4$ bei 95—100° in Ggw. von $MgSO_4$. Die S. wird mit HCl ausgefällt, aus 50%ig. Essigsäure farblose, mkr. Nadeln. F. 278—280° (korr.) unter CO_2-Austritt und Zers.; ll. in A., wl. in Aceton, unl. in Lg., Chlf., Ä. und Bzl. Mit Aminen bildet diese zweibasische S. leicht die zugehörigen Chinazolone. — *Dimethylester*, $C_{13}H_{15}O_5N$. Aus der Lsg. der S. in Na_2CO_3-Lsg. u. Dimethylsulfat. Aus 50%ig. A. farblose, seidenartige Haare. F. 138° (korr.); ll. in Chlf., Ä., CS_2, Aceton, Essigäther, Bzl. und Pyridin, wl. in Lg., unl. in W. Die gleiche Verb. resultiert beim Acetylieren des Aminomethylisophthalsäureesters. — *Diäthylester*, $C_{15}H_{19}O_5N$. Aminomethylisophthalsäurediäthylester wird in überschüssigem Essigsäureanhydrid gelöst u. zur Trockne eingedampft. Aus 50%ig. A. farblose, kleine Nadeln, F. 116,5° (korr.), ll. in Chlf., Ä., Aceton, CS_2, Essigäther, Bzl. oder Pyridin, wl. in Lg., swl. in h. W. — *4-Methyl-6-aminoisophthalsäure*, $C_9H_9O_4N$ = $(HOOC)_2\cdot C_6H_2(CH_3)NH_2$. Durch Hydrolyse der oben beschriebenen Acetaminosäure mit SS. Aus W. farblose lange Nadeln. F. 305—308° (korr.); l. in A. u. Eg., unl. in Lg., Chlf., Ä., Essigäther und Bzl., durch Einw. von Essigsäureanhydrid wird die Acetaminosäure wieder gebildet. — *Hydrochlorid*, $C_9H_{10}O_4NCl$. Die freie S. wird unter Rückfluß mit konz. HCl 4 Stdn. gekocht. Aus konz. HCl F. unter Zers. 196 bis 197° (korr.); ll. in W., swl. in k., konz. HCl. — *Dimethylester*, $C_{11}H_{13}O_4N$. Die freie Acetaminosäure wird mit absol. Methylalkohol unter Einleiten von HCl 2 Stdn. gekocht. Der freie Ester wird aus dem gebildeten Hydrochlorid mit Na_2CO_3 erhalten, aus 50%ig. A. kleine, farblose, seidenartige Haare. F. 150° (korr.); ll. in Chlf., Ä., Essigäther, CS_2, Bzl. und Pyridin, wl. in Lg., unl. in W. Bei der Herst. des freien Esters mit Na_2CO_3 erhält man aus den Mutterlaugen einen weißen, flockigen Nd. aus verd. A., farblose, kleine Nadeln. F. 217° (unkorr.); l. in wss. Alkalien, wahrscheinlich liegt ein saurer Ester vor. — *Diäthylester*, $C_{13}H_{17}O_4N$. Die Herst. geschieht analog dem Dimethylester. Aus verd. A. strohgelbe, durchsichtige Nadeln vom F. 103,5° (korr.); ll. in Lg., Chlf., Ä., Essigäther, CS_2, Bzl. und Pyridin, unl. in W.

Acetanthranil der 4-Methyl-6-aminoisophthalsäure, $C_{11}H_9O_4N$ = $HOOC(CH_3)\cdot C_6H_2\cdot CO\cdot N\cdot COCH_3$. Durch Erwärmen der Acetaminosäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid herstellbar. Aus Essigsäureanhydrid Büschel mkr., gelblicher Nadeln, die durch Waschen mit trocknem Bzl. gereinigt werden. F. 285—286° (korr.); wl. in Chlf. und Essigäther, unl. in Lg., Ä., Bzl. und Toluol. Durch Feuchtigkeit leicht hydratisierbar unter B. der Acetaminosäure. Auf ähnliche Weise auch aus der Aminosäure herstellbar. — *2-Methyl-4-acetamino-5-carbaminbenzoesäure*, $C_{11}H_{12}O_4N_2$ = $HOOC(CH_3)C_6H_2(NH\cdot CO\cdot CH_3)CO\cdot NH_2$. Aus der vorstehenden Verb. und konz. NH_4OH (10 Min. kochen), mit HCl ausfällbar. Aus 60%ig. A. nahezu farblose, mkr., kurze, durchsichtige Krystalle. F. 303—305° (korr.); l. in Aceton, unl. in Lg., Chlf., Ä. und Bzl. — *2,7-Dimethyl-4-chinazolon-6-carbonsäure*, $C_{11}H_{10}O_3N_2$ = $CH_3\cdot C:N\cdot C_6H_2(CH_3)(COOH)\cdot CO\cdot NH$. Obiges Acetanthranil wird mit konz. NH_4OH bei Ggw. von KOH 1 Stde. gekocht. Die mit HCl ausgefällte S. wird mittels A. von gebildetem Säureamid getrennt; unl. in

Wasser, Lg., A., Äther, Aceton und Benzol. Bei 340° (korr.) tritt Verkohlung ohne Schmelzen ein. — *2,3,7-Trimethyl-4-chinazolon-6-carbonsäure*, $C_{12}H_{12}O_3N_2$ = $CH_3 \cdot C : N \cdot C_6H_2(CH_3)(COOH)CO \cdot N \cdot CH_3$. Durch Kochen (10 Min.) des obigen Acetanthranils mit 33%ig. Methylaminlsg. bei Ggw. von wenig KOH. Die Ausfällung wird mit Eg. vorgenommen. Aus A. farblose, mkr. Krystalle. F. 299,5° (korr.); unl. oder swl. in Wasser, Ligroin, Äther, Essigäther und Benzol, leicht löslich in wss. Alkalien. — *2,7-Dimethyl-3-äthyl-4-chinazolon-6-carbonsäure*, $C_{13}H_{14}O_3N_2$ = $CH_3 \cdot C : N \cdot C_6H_2(CH_3)(COOH)CO \cdot N \cdot C_2H_5$. Analog der vorstehenden Verb. herstellbar. Aus 30%ig. A. farblose, seidige Nadeln, F. unter Zers. 250,8° (unkorr.); unl. oder swl in W., Lg., Ä., Essigäther u. Bzl., ll. in wss. Alkalien. — *2,7-Dimethyl-3-phenyl-4-chinazolon-6-carbonsäure*, $C_{17}H_{14}O_3N_2$. Aus obigem Acetanthranil und Anilin (10 Min. kochen). Aus 80%ig. A. kleine, hellgelbe Nadeln. F. 300—301° (korr.); unl. in Ä. und Bzl. — *2,7-Dimethyl-3-amino-4-chinazolon-6-carbonsäure*, $C_{11}H_{11}O_3N_3$. Obiges Acetanthranil wird kurze Zeit mit 50%ig. Hydrazinhydrat bei Ggw. von verd. KOH gekocht. Mit Eg. ausgefällt u. aus verd. A. umkrystallisiert. Kleine, seidenartige Nadeln. F. unter Zers. 306° (korr.); swl. in Aceton, unl. in Lg., Chlf., Ä., CS_2 und Bzl. — *Acetylderivat*, $C_{13}H_{13}O_4N_3$. Aus der vorstehenden Verb. und Essigsäureanhydrid. Aus verd. Eg. und dann aus A. Durchsichtige, kleine Platten vom F. 220° (unkorr.); l. in Essigäther, unl. in Lg., Ä., CS_2 u. Bzl. Die Herst. der entsprechenden Formylverb. mit konz. Ameisensäure gelingt nicht. — *Benzalderivat*, $C_{18}H_{15}O_3N_3$. Aus dem Aminochinazolon und Benzaldehyd beim Kochen. Aus Benzaldehyd + A., 1 : 4, kleine, strohgelbe Nadeln, die mit Ä. mehrfach gewaschen werden; l. in W., Lg., A. und Eg., unl. in Ä. F. 237,5° (korr.), bei 278° (korr.) tritt Zers. ein. Bromlsg. wird entfärbt.

Dimethyl-4-methyl-6-phenyluraminisophthalat, $C_{18}H_{18}O_5N_2$ = $(CH_3OOC)_2C_6H_2 \cdot (CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus Dimethylmethylaminoisophthalat u. Phenylisocyanat in Bzl. (2 Stdn. kochen). Die mit Bzl. gewaschenen Krystalle werden aus A. umkrystallisiert. Rosetten farbloser, mkr. Nadeln. F. 192,5° (korr.); ll. in A., Aceton und Pyridin, wl. in Chlf. u. Bzl., swl. in Ä., unl. in CCl_4 u. CS_2. Durch 3-stdg. Kochen mit verd. HCl tritt keine Hydrolyse ein. — *Diäthyl-4-methyl-6-phenyluraminoisophthalat*, $C_{20}H_{22}O_5N_2$. Analog hergestellt. Aus A. farblose, mkr. Nadeln. F. 177—178° (korr.); ll. in A., Chlf., Ä., Aceton, Bzl. und Pyridin, wl. in Ligroin, CCl_4 und CS_2. — *Anhydrid der 5-Acetamino-1,2,4-benzoltricarbonsäure*, $C_{11}H_7O_6N$ (VI.). Entsteht in geringer Menge bei der Oxydation von Acetpseudocumidid mit $KMnO_4$ bei 62—64° bei Ggw. von KCl. Aus W. durchsichtige Prismen, die beim Trocknen zu einem Pulver zerfallen. F. unter Zers. 240—242° (korr.); l. in A., unl. in Ä. Die durchsichtigen Krystalle, die aus W. erhalten werden, dürften die freie S. darstellen. Andere Verss., diese S. herzustellen, schlugen fehl. Aus der Struktur der durch Oxydation von Acetpseudocumidid erhaltenen SS. ergibt sich, daß die Methylgruppe in Stellung 4 leichter oxydiert wird als die in Stellung 2. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 568—84. März. [27/1.] New York. City. Organic Lab. of Columbia Univ.) STEINHORST.

C. Neuberg und **W. Oertel**, *Über die Einführung der Phosphorsäure in Aminosäuren, Peptone, Albumosen und Proteine.* Eine Phosphorylierung von Aminosäuren und Eiweißkörpern gelingt nach folgendem Verf., das dem von NEUBERG bei der Phosphorylierung von Zuckerarten angewandten (vgl. Biochem. Ztschr. **36**. 5; C. **1911**. II. 1591) nachgebildet ist. Die Substanz wird mit der 10fachen Menge W. und einem Überschuß von Magnesia usta versetzt, so daß die Rk. dauernd alkal. bleibt. Unter Eiskühlung von außen und lebhaftem Turbinieren läßt man im Verlauf von 3—4 Stdn. das $1^1/_2$—2fache der berechneten Menge PCl_3, gel. im

20fachen Volumen Tetrachlorkohlenstoff, hinzutropfen. Die klar filtrierte Lsg. wird mit dem $1^1/_2$fachen Volumen A. gefällt. Der flockige, weiße Nd. wird nach gutem Absitzen abfiltriert, mit A. Cl-frei gewaschen und aus wss. Lsg. nochmals mit A. gefällt. Die Substanz ist dann in W. vollkommen l. Die Lsg. reagiert alkal. und gibt die Rkk. des Mg-Salzes einer Aminosäure-Phosphorsäureverb.

Die so aus Aminosäuren erhaltenen Verbb. sind sehr labil. Ihre wss. Lsg. zerfällt schon bei ganz schwachem Erwärmen in Mg-Phosphat und freie Aminosäure. Es ist daher auch nur in einem Falle, und zwar beim Tyrosin, gelungen, ein einheitliches Prod. zu gewinnen. Viel resistenter dagegen sind die Verbb., die aus Peptonen, Albumosen und aus Eiweißkörpern erhalten wurden. Sowohl die OH-, wie die NH_2-Gruppen reagieren mit der Phosphorsäure, wie das Beispiel des Tyrosins beweist, das 2 Phosphorsäurereste aufnimmt. Die phosphorylierten Eiweißkörper, Peptone und Albumosen spalten unter der Einw. von Pepsin, besonders aber von Trypsin, Phosphorsäure ab. Besonders interessant ist die Beobachtung, daß die künstlich phosphorylierten Eiweißkörper bei Ggw. l. Ca-Verbb. durch Labferment zum Gerinnen gebracht werden. Damit wird die Ähnlichkeit der künstlichen Prodd. mit den natürlichen besonders wahrscheinlich. (Biochem. Ztschr. **60**. 491—507. 21/3. Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiolog. Inst. der K. Landwirtschaftl. Hochschule.) RIESSER.

Henry Richardson Procter, *Das Gleichgewicht zwischen verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Gelatine.* Wenn die Quellung der Gelatine durch S. von der Beziehung der osmotischen Drucke des ionisierenden Salzes und der äußeren S. (Kolloidchem. Beihefte **2**. 243; C. **1911**. I. 1594) zueinander abhängt, muß nach DONNAN und HARRIS (Journ. Chem. Soc. London **99**. 1575; C. **1911**. II. 1094) die Konzentration der freien S. im Gel in einem bestimmten Verhältnis zu der des ionisierten Anions des Gelsalzes stehen. Zur Aufklärung dieses Verhältnisses muß man neben dem Gesamtchlor des Gels die relativen Mengen des ionisierten u. nichtionisierten Chlorids und der freien S. im Gel kennen, oder wenigstens eine der letzteren, da dann die übrigen berechnet werden können. Als experimentelles Verf. wurde, da die Konzentrationszelle und Leitfähigkeitsmessungen nicht anwendbar waren, der Einfluß eines Salzes mit gemeinschaftlichem Ion auf die Ionisation des Gelsalzes benutzt. Man läßt 1 g Gelatine mit verd. HCl bis zum Eintritt des Gleichgewichts stehen, läßt die äußere S. ablaufen, bringt die gequollene Gelatine mit trocknem NaCl zusammen, läßt die jetzt zu hornigen Platten geschrumpfte Gelatine wieder ablaufen, wobei man praktisch die ganze adsorbierte HCl erhält, u. titriert endlich die SS. und das Gelatinechlorid mit Alkali. Aus dem Verlauf der Kurve, die das Verhältnis y des unhydrolysierten Salzes zur vorhandenen Gelatine bei steigender Konzentration x der S., mit welcher das Gelsalz im Gleichgewicht ist, wiedergibt, folgt, daß Gelatine eine zweisäurige Base ist. Die OSTWALDsche Hydrolysenformel läßt sich für diesen Fall auf die Form: $y = x/(x + k_1) + x/(x + k_2)$ bringen, die in $y = [x/(x + k_1) + x/(x + k_2)]\cdot 1000/\text{Mol.-Gew.}$ übergeht, wenn die experimentellen Daten auf 1 g bezogen sind. Durch ein Annäherungsverf. wurde nun gefunden, daß sich die empirische Kurve sehr genau durch:

$$y = [x/(x + 0{,}0013) + x/(x + 1{,}05)]\cdot 1000/839$$

darstellen läßt. Dem Mol.-Gew. 839 entspricht die Formel $C_{35}H_{57}O_{13}N_{11}$ der *Gelatine*, die den analytischen Resultaten SCHÜTZENBERGERS einen ebenso guten Ausdruck gibt wie die Formel $C_{76}H_{124}O_{29}N_{24}$. Natürlich ist die physikalische Molekel viel größer, da man ja nach der Theorie vom molekularen Netz das ganze Gel als eine einzige kolloide Molekel ansehen kann. Die beiden Hydrolysenkonstanten, k_1 und k_2, ergeben die beiden basischen Affinitätskonstanten: $k_{b1} = 0{,}5\cdot 10^{-11}$ und

$k_{b2} = 0{,}6 \cdot 10^{-14}$. Die Ionenkonzentrationen im Gel lassen sich sämtlich als Funktionen der Konzentration der äußeren Gleichgewichtsäure darstellen; das Verf. ist daher allgemein und kann auf andere Proteine und SS. übertragen werden. Gele und Sole, bei denen die Gleichgewichtsbedingungen nicht erfüllt sind, sind wahrscheinlich zweiphasige Strukturen, welche die von BÜTSCHLI u. VAN BEMMELEN beschriebenen Poren haben können. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 313—27. Februar; Collegium **1914**. 194—206. 4/4. Leeds. Univ. PROCTER Intern. Research Lab.)
FRANZ.

Physiologische Chemie.

M. Piettre und A. Vila, *Bemerkungen über das Fibrinogen und das Oxalatplasma.* Es wurde nachgewiesen, daß verd. SS. — Oxalsäure, HCl, H_2SO_4, CO_2 —, Lsgg. von Fibrinogen in physiologischer NaCl-Lsg. oder in Plasma in eine Substanz überführen, welche sämtliche physikalischen Eigenschaften des Fibrins besitzt. Diese Umwandlung vollzieht sich auch in einem vollständig Ca-freien Milieu unter Bedingungen, bei denen die Wrkg. eines Fibrinfermentes ausgeschlossen erscheint. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 637—40. [2/3.*]) GUGGENHEIM.

P. Q. Keegan, *Notizen über Pflanzenchemie.* (Vgl. Chem. News **108**. 61; C. **1913**. II. 1154.) Analytische Betrachtungen. Das verwendete MILLONsche Reagens wird durch Lösen von HgO in Eg. anstatt verd. Essigsäure hergestellt. Die Herst. von Ca-Oxalat aus Blättern ist zuweilen schwierig. Man verwendet den zur HCl-Extraktion bestimmten Rückstand trocken und zieht mit konz. HCl (mit dem gleichen Volumen W. verd.) 5 Tage in der Kälte aus. Die mit festem Na-Acetat u. wenig Eg. versetzte filtrierte Lsg. gibt auf diese Weise gute Krystalle. Die Extraktion des gesamten *Tannins* aus Blättern, bezw. Rinden stößt meist auf Schwierigkeiten. Bei sehr schleimigen Pflanzenteilen wird mit A. überhaupt kein Tannin extrahiert, man muß in diesen Fällen mehrfach mit h. W. ausziehen. Zuweilen enthält der zweite wss. Auszug doppelt soviel Tannin als der erste wss. Auszug. Infolge der Schwierigkeiten, Tannin zu extrahieren, u. der vollständigen Reindarst. ist es in den meisten Fällen unmöglich, die Menge desselben quantitativ zu bestimmen. Weitere Schwierigkeiten entstehen durch Unstabilität u. Unreinheit des Gallotannins. Catechugerbsäure kann auf zwei Weisen Umwandlungen erleiden: einmal kann sie von einer Art Pektose unter B. eines „*Humins*" absorbiert werden, dann kann eine Verkettung mehrerer Moleküle Platz greifen. Über das Verhalten der verschiedenen Tannine gegen die gebräuchlichen Reagenzien ist das Original einzusehen.

Aus den Studien über *Anthocyan* folgt, daß ein Chromogen des Anthocyans existiert, und zwischen Tannin u. Farbstoff ein genetischer Zusammenhang besteht. Pflanzenextrakte, welche reines Gallotannin, Kaffeetannin oder nur Tannoide enthalten, geben die HCl-Vanillinrk. nicht. Alle wss. Lsgg. oder Extrakte, die Gallotannin oder Gerbsäure enthalten, müssen vor Ausführung der genannten Rk. mit A. gereinigt werden.

PERKIN (Journ. Chem. Soc. London **103**. 209; C. **1913**. I. 1773) hat *Quercetagetin* einer näheren Unters. unterzogen u. eine Konstitutionsformel als Hexaoxyflavonol aufgestellt, die Verb. enthält einen Kern mit einer Chinongruppierung an Stelle des üblichen Phloroglucinkernes. Hierdurch wird die Annahme des Vfs., daß die Tannoide verschiedener Pflanzen der Klasse der Kompositen und Labiaten einen Chinonkern enthalten, bestätigt. Die Blüten des blauen Mohns (Meconopsis cambrica) sind näher untersucht. Die Blätter enthalten Kaffeetannin, viel Nitrat und Calciumoxalat. Die Asche enthält 43,6% l. Salze (3,3% SiO_2, 26,3% CaO,

4,2% P_2O_5, 6,6% Cl, 12% SO_3, wenig Fe und Mn). (Chem. News **109**. 145—46. 27/3. Patterdale, Westmoreland.) STEINHORST.

A. Jorissen, *Blausäure in Pflanzen.* Zusammenfassende kritische Betrachtung der Entw. der Erkenntnisse auf dem Gebiete der *Cyanogenese.* (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1913**. 1202—31. 28/3. 1914. [16/12. 1913].) SCHÖNFELD.

Agnes Ellen Porter, *Über das Verhalten der Amylase in Gegenwart eines spezifischen Niederschlages.* Es wurde das der Komplementbindung in Ggw. eines Antigens und eines Antikörpers analoge Verhalten der Amylase in bezug auf ihre Absorption durch spezifische Ndd. untersucht. Als Ferment diente die Amylase des Meerschweinchens, des Speichels oder die Takadiastase, als Antikörper Kaninchenserum, das gegen Eiereiweiß oder Pferdeserum immunisiert war, als Antigen benutzte Verfasserin Eiereiweiß oder Pferdeserum. Das Verhalten der Amylase wurde gegen Zucker mit FEHLINGscher Lsg. und gegen Dextrine mittels der Jodfärbung geprüft. Der Unterschied zwischen der Einw. von Immunserum, bezw. Normalserum auf die Amylase in Ggw. des Antigens war sehr gering. Immerhin muß bei der Genauigkeit der Methode u. der Zahl der Verss. von einer deutlichen Absorption des Ferments durch den spezifischen Nd. gesprochen werden. Bei der Benutzung von Serum als Antigen enthalten alle drei Faktoren das gleiche Ferment von verschiedenem Ursprung, u. es läßt sich eine additive Beschleunigung in der Wrkg. des Ferments feststellen. Takadiastase zeigte keine Absorption durch einen spezifischen Nd. Die Ausfällung der Globuline aus dem Meerschweinchenserum durch Kohlendioxyd ist nach Wiederherst. der Isotonie der Lsg. durch NaCl ohne Einw. auf die Wirksamkeit der Amylase, das Ferment bleibt also quantitativ im Filtrat. (Biochem. Journ. **7**. 599—603. Dezember [10/11.] 1913. LISTER Inst.) FRANCK.

L. Cassel, *Bildung und Verschwinden des Zuckers in der Rübe.* Vf. kommt des näheren auf die Ausführungen seiner früheren Arbeit (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **30**. 869; C. **1913**. II. 696) zurück und faßt seine Erörterungen dahin zusammen, daß die Theorie der B. des Zuckers in den Blättern durch Chlorophyllwirkung als richtig anzuerkennen ist, solange ein einwandfreier Beweis dagegen nicht geliefert ist, und daß alle Umstände, die ein ungestörtes gleichmäßiges Wachstum befördern, auch von ausschlaggebendem Werte für den Reichtum der Rübe an Zucker sind. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **31**. 563—76. Februar.) RÜHLE.

Jeanne Weill, *Über den Gehalt der Gewebe kaltblütiger Tiere an Fettsäuren und an Cholesterin.* Die Analyse verschiedener Arten von Reptilien, Fischen, Mollusken und Krustaceen ergab, daß die poikilothermen Tiere in bezug auf die lipocytischen Koeffizienten (vgl. MAYER u. SCHÄFFER, C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 156; C. **1913**. II. 1065) nicht dieselbe Konstanz zeigen wie die homöothermen. Einige Gewebe, wie die Niere, besitzen zwar wie bei den Warmblütern eine ziemlich konstante Zusammensetzung. Andere Drüsengewebe, wie z. B. die Leber, sind jedoch bei den Kaltblütern sehr inkonstant. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 642 bis 645. [2/3.*].) GUGGENHEIM.

Paul Hirsch, *Tierexperimentelle Untersuchungen zur Frage der Spezifizität der Abwehrfermente.* Nach parenteraler Zufuhr von Placenta-, resp. Uteruskarzinomgewebe sind im Serum der gespritzten Tiere Abwehrfermente vorhanden, die spezifisch sind, insofern als das Serum der mit Placenta behandelten Tiere nur Placentagewebe, nicht jedoch Uteruskarzinomgewebe abbaut. Umgekehrt greift

das Serum der Karzinomtiere nur Karzinomgewebe an. Analoge Verss. über die Spezifizität der durch parenterale Zufuhr von Karzinomen, sowie von Sarkomen verschiedener Organe erzeugten Abwehrfermente gegenüber Tumoren verschiedenster Organe als Substrate sind im Gange. (Dtsch. med. Wochenschr. **40.** Nr. 6. Jena. Pharmak. Inst. d. Univ. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Henri De Waele, *Die Abderhaldensche Reaktion steht in Beziehung zur Gegenwart von Antithrombin im Blute.* Die Einspritzung eines hauptsächlich aus Peptonen und Aminosäure bestehenden Hydrolysat erzeugt Abwehrfermente im Sinne ABDERHALDENs für das Protein, von dem die Peptone und Aminosäure abstammen. Die Abwehrfermente können auch durch die Eingabe der Proteine per os erweckt werden. — Die ABDERHALDENschen Rk. steht im engen Zusammenhang mit der antithrombischen Phase. Sie tritt schon hervor bei der ersten antithrombischen Phase, welche unmittelbar auf die thromboplastische Wrkg. der Einspritzung folgt, das ist wenige Minuten nach derselben. Die Rk. nimmt ab und verschwindet sogar während der Zeit, wo von neuem die thromboplastische Phase überwiegt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Tl. **21.** 83—90. 14/3. [14/2.] Gent. Physiol. u. bakter. Lab. d. Univ.) PROSKAUER.

Fritz Schwyzer, *Beobachtungen an Leukocyten bei Variationen der Ionenkonzentration* (vgl. S. 1511). Durch einige Verss. über die Verteilung der Leukocyten in Deckglascapillarräumen und in Blutabstrichpräparaten bei wechselnden H-Ionenkonzentrationen glaubt Vf. bewiesen zu haben, daß die Oberflächenspannung der Leukocyten eng mit der Ionisierung zusammenhängt. Erhöhung der OH-Ionenkonzentrationen innerhalb vitaler Grenzen erhöht die Lebenstätigkeit der Leukocyten (Pseudopodienbildung) durch Erniedrigung ihrer Oberflächenspannung. Erhöhung der H-Ionenkonzentration vermehrt die Oberflächenspannung und schädigt die Funktionen der Leukocyten, die gleichzeitig kugelförmige Gestalt annehmen. (Biochem. Ztschr. **60.** 447—53. 21/3. [23/2.].) RIESSER.

Fritz Schwyzer, *Die Rolle der Leukocyten beim Entzündungsphänomen, ein kontaktelektrisches Problem.* (Vgl. vorst. Ref.) In der Endothelschicht der Gefäße entzündeter Gewebe herrscht negatives Potential, die OH-Ionenkonzentration ist hier relativ erhöht. Die Leukocyten, die sich infolge bekannter physikalischer Gesetzmäßigkeiten schon an und für sich an der Gefäßwand anhäufen, geraten hier unter den die Oberflächenspannung herabsetzenden Einfluß der erhöhten Konzentration der OH-Ionen, werden amöboid und kleben an. Der Durchtritt der OH-Ionen durch das Endothel von außen her wird an bestimmten Punkten geringeren Widerstandes, insbesondere an den sogenannten Endothellücken, am intensivsten sein und dadurch einen richtenden Einfluß auf die austretenden Pseudopodien ausüben. Der weitere Durchtritt soll dann auf Grund bekannter kolloidchemischer Prinzipien durch Verflüssigung der Membrankolloide erfolgen. (Biochem. Ztschr. **60.** 454—62. 21/3. [23/2.].) RIESSER.

L. Hirschfeld und **R. Klinger**, *Über das Wesen der Inaktivierung und der Komplementbindung.* Nach Schütteln in physiol. NaCl-Lsg. oder Stehen in Verdünnung mit destilliertem W. tritt im aktiven Serum eine Labilisierung der Eiweißkolloide ein, welche zum Auftreten sichtbarer Globulintrübungen führt u. zur Folge hat, daß so behandelte Sera antikomplementäre Eigenschaften haben, resp. positive WASSERMANNsche Rk. geben; dieses Verhalten bleibt bestehen, wenn die Trübung abzentrifugiert wird. Im inaktivierten Serum treten diese Veränderungen nicht ein; das Wesen der Inaktivierung wird daher als eine Stabilisierung der

Globuline aufgefaßt. Die Verff., welche die Stabilität der Globuline im Serum erhöhen, haben gleichzeitig zur Folge, daß gewisse Wrkgg. des Serums aufgehoben werden. Aus der Tatsache, daß ein Serum nach Inaktivierung eine bestimmte Wrkg. nicht mehr auszuüben vermag, darf daher nicht ohne weiteres geschlossen werden, daß diese Wrkg. von einer thermolabilen Substanz ausgehe. Die Beeinträchtigung der betreffenden Funktion durch Erhitzung und Hypertonie könnte allein dadurch bedingt sein, daß das Serum diese Funktion nur dann ausüben kann, wenn seine Kolloide einen gewissen Grad von Labilität (die Fähigkeit einer Änderung ihres Dispersitätsgrades) aufweisen.

Da Schütteln die Globuline labilisiert und dadurch zum Auftreten einer positiven WASSERMANNschen Rk. im Serum führt, gewinnt die Theorie, welche in einer primären oder sekundären Zustandsänderung der Globuline die Ursache der WASSERMANNschen Rk. erblickt, eine festere Stütze. Das Auftreten antikomplementärer Wrkgg. spricht dafür, daß auch bei der Giftbildung eine Labilisierung der Globuline vor sich geht und möglicherweise im kausalen Zusammenhang mit der Giftbildung steht. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Tl. **21**. 40—76. 14/3. [13/2.] Zürich. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Karl Landsteiner und **Benjamin Jablons**, *Über die Antigeneigenschaften von acetyliertem Eiweiß.* Durch Behandlung von Eiweiß mit Acetanhydrid entstehen neue Antigene mit sehr geringer Artspezifität, aber ausgepräpter Strukturspezifizität. Als chemisches Substrat der Antigenveränderung ist wahrscheinlich der nachgewiesene Eintritt von Acetylgruppen in das Eiweißmolekül anzusehen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Tl. **21**. 193—201. 14/3. [15/2.] Wien. Wilhelminen-Spital.) PROSKAUER.

L. R. Grote, *Zur Kritik der Säureausflockung nach Michaelis.* Die Seroagglutination unterscheidet sich von der Säureausflockung dadurch, daß erstere ihre Bedeutung für die Artdiagnose durchaus behält. Sie ist in dieser Beziehung sogar die am feinsten wirksame Rk. Die individuell verschiedene Natur der Antikörper, deren Konstitution im einzelnen immer abhängig ist von dem jeweils immunisierenden Agens, bedingt gerade ihre äußerst strenge Spezifizität. Dagegen geht die Bedeutung der Säureausflockung sicherlich über die Artdiagnose hinaus. Sie wendet sich möglicherweise an noch andere Stoffe im Protoplasma. Das häufige Übereinstimmen zweier Arten bei der Säureausflockung läßt annehmen, daß die reagierenden Stoffe in verschiedenen Bakterien identisch sind. Wir wissen nicht, um welche Stoffe es sich hier handelt, nur erscheint es ersichtlich, daß ein dauernder Wechsel in ihrer chem. Zus. statthat. Es handelt sich somit nicht um eine Artdifferenzierungsdiagnose im engsten Sinne bei der Säureausflockung, sondern um eine Zustandsdiagnose des Protoplasmas, deren Symbole allerdings noch nicht gel. sind. Daß diese hypothetischen Stoffe auch artverschieden sein können, ist durch die vom Vf. angeführten Beispiele zur Genüge erörtert. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **73**. 202—8. 21/3. Charlottenburg.) PROSKAUER.

Oskar Bail, *Untersuchungen über Normalhämolysine.* Aus Schafblutkörperchen, die mit Schweineserum sensibilisiert wurden, lassen sich durch Extraktion mit NaCl-Lsg. hämolytische Eigenschaften gewinnen, so daß sie nur auf Schafblutkörperchen lösend einwirken und nur durch sie absorbierend sind. Eine Ablösung der Hämolysine in Schweineserum gelingt nicht, weil sich solche abgelösten n. Immunkörper nur bis zu einem gewissen Konzentrationsgrade in einer Fl. anhäufen lassen und das n. Serum schon von vornherein die größtmögliche Konzentration von n. Hämo-

lysinen enthält. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **21**. 202 bis 213. 14/3. [16/2.] Prag. Hyg. Inst. d. Deutschen Univ.) PROSKAUER.

Otto Rosenheim, *Die Galaktoside des Gehirns. I.* Vf. untersuchte, in welcher Form die Galaktoside im Gehirn vorkommen, d. h. ob sie präformiert vorhanden sind oder erst während der Verarbeitung aus komplexeren Substanzen abgespalten werden. Durch Anwendung eines Lösungsmittels, in dem die Galaktoside in der Kälte löslich sind, dagegen nicht die Phosphatide und Sulfatide, nämlich des Pyridins, gelang es Vf. nachzuweisen, daß die Galaktoside frei vorkommen. Über Einzelheiten der Methodik vgl. Original. Ausbeute 9,8% an Rohgalaktosiden, berechnet auf trockene Hirnsubstanz. Durch Best. der Hydrolysierungsprodd. in methylalkoh.-schwefelsaurer Lsg. gelang der Nachweis, daß das mit Pyridin isolierte Prod. ausschließlich aus Galaktosiden bestand. (Biochem. Journ. **7**. 604—10. Dezember [10/11.] 1913. Physiological Lab. Kings College. London.) FRANCK.

H. H. Dale, *Der Einfluß des variierten osmotischen Druckes auf die anaphylaktische und andere Reaktionen des glatten Muskels.* Die Unters. wurde ausgeführt, um den Einfluß konz. Salzlsgg. auf den Schutz des anaphylaktischen Meerschweinchens gegenüber den schädlichen Folgen der Reinjektion festzustellen. Sie führte zu folgenden allgemeineren Folgerungen für die Aktivität des glatten Muskels: Jede Steigerung des osmotischen Druckes einer RINGERschen Lsg., in der ein isolierter glatter Muskel suspendiert ist, hat einen hemmenden Einfluß auf den Tonus. Ein Sinken des osmotischen Druckes wirkt als Stimulans. Ist die Änderung des osmotischen Druckes in der einen oder anderen Richtung an sich zu gering, um ein Steigen oder Sinken des Tonus hervorzurufen, oder hat sich der glatte Muskel den veränderten Bedingungen angepaßt, so ist im Falle einer Drucksteigerung der hinterherfolgende Effekt einer stimulierenden Droge abgeschwächt, der Effekt eines hemmenden Präparates verstärkt. Ein Sinken des osmotischen Druckes ruft den umgekehrten Effekt hervor. Der Schutzeffekt konz. Salzinjektionen beim anaphylaktischen Shock des Meerschweinchens ist ein spezieller Fall des hemmenden Einflusses gesteigerten osmotischen Druckes auf die Rk. des glatten Muskels gegenüber einer stimulierenden Droge. (Journ. of Pharmacol. and Experim. Therapeutics **4**. 517—37. Juli [19/5.] 1913. Wellcome Physiological Research Lab. Herne Hill, London. Sep.) FRANCK.

L. und M. Lapicque und R. Legendre, *Veränderung der Reizbarkeit der Nerven bedingt durch eine Änderung ihrer Myelinscheide.* Unter dem Einfluß verschiedener Gifte — Chlf., W., Ä., Cocainchlorhydrat, Na-Oxalat, Solanin- und Morphinchlorhydrat zeigte sich in den Nervenfasern des Frosches eine deutliche morphologische Veränderung (Quellung der Myelinsubstanz), welcher eine deutliche Änderung der elektrischen Reizbarkeit parallel geht. Curare ist ohne Wrkg. Hingegen rief große Kälte, ohne die Mitwirkung irgend eines Giftes am intakten Frosch dieselbe anormale Reizbarkeit und dieselben strukturellen Veränderungen der Myelinsubstanz hervor. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 803—5. [16/3.*].) GUGGENHEIM.

P. Kirschbaum, *Beiträge zur Chemie und Toxikologie des Dysenteriegiftes.* Die durch Ultrafiltration, Auflösung in Alkali und Fällung mit S. aus den Bacillen (Bacterium dysenteriae Shiga) gewonnene Substanz ist als Trägerin der gesamten am Kaninchen nachweisbaren Giftigkeit der Dysenteriebouillon anzusehen. Das Gift wird durch Eg.-Kollodiumfilter bei 6 Atm. Druck völlig zurückgehalten; es ist l. in verd. Alkalicarbonaten u. unl. in verd. SS. In diesem Umstande scheint auch die von DOERR gefundene Eigentümlichkeit dieses Giftes, durch Einw. von

SS. unwirksam zu werden, ihre Erklärung zu finden, ebenso wie die Reversibilität dieser Erscheinung. Die an sich ungiftige saure Modifikation des Giftes wirkt stark immunisierend und regt auch die B. von Agglutininen an.

Das Gift gibt eine schwache, aber deutliche Biuretrk.; mit dem MILLONschen Reagens tritt beim Kochen eine positive Rk. auf, was die Ggw. von Tyrosin im Molekülkomplex beweist. Die Tryptophanrk. ist sehr schwach, Schwefel konnte weder als Sulfhydrylschwefel, noch nach oxydativer Verbrennung der Substanz mit Soda und Salpeter als SO_3 nachgewiesen werden. Ebensowenig konnte die Ggw. einer Kohlenhydratgruppe oder eines Purinkernes konstatiert werden. Phosphor ist in äußerst geringen Spuren nachweisbar, dürfte aber von noch anhaftenden Spuren Mutterlauge herrühren, da die Mutterlauge Phosphor enthält. (Wien. klin. Wchschr. **27**. 289—91. 19/3. [13/3.] Serotherap. Inst. u. Lab. d. SPIEGLER-Stiftung.) PROSKAUER.

Vittorio Scaffidi, *Über die Wirkung des Alkalis auf die Antitoxinverbindung des Cobra-Neurotoxins.* Aus den neutralen Gemischen von Cobra-Neurotoxin u. -Antitoxin gelingt es, sowohl durch Salzsäure-, als auch durch Natronlaugeeinw. ohne thermischen Eingriff, Neurotoxin wieder zu gewinnen Eine Restitution des Neurotoxins gelang auch aus 8 Tage lang gelagertem Toxin-Antitoxingemischen. Stärkere Alkalikonzentrationen führen nicht nur zur Inaktivierung des Antitoxins, sondern auch zugleich zur Inaktivierung des Neurotoxins. Demnach können unter sonst gleichen Versuchsbedingungen schwächere Alkalikonzentrationen zur Demonstration der Giftrestitution günstiger sein, als stärkere. Bei Verwendung stärkerer Alkalikonzentrationen muß die Einwirkungsdauer erheblich abgekürzt werden, um eine wesentliche Schädigung des Toxins zu vermeiden. Es gelang schon nach 5 Min. langer Einw. starker Alkalikonzentrationen, nicht unerhebliche Mengen von Neurotoxin wiederzugewinnen. Wegen der Interferenz der Toxinschädigung durch Alkalieinfluß ist eine quantitative Restitution des Giftes schwierig; unter den bisher als optimal befundenen Verhältnissen wurde etwa ein $^1/_3$—$^1/_2$ der enthaltenen Neurotoxinmenge wiedergewonnen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **21**. 17—31. 14/3. 1914. [12/11. 1913.] Frankfurt a/M. Experim.-biolog. Abt. d. Inst. f. experim. Therap.) PROSKAUER.

A. T. Glenny, *Eine Modifikation des Diphtherieantitoxins.* Vorläufige Mitteilung. Vf. beschreibt das Verhalten eines Serums, das 7 Jahre bei einer Temp. von 37° in einer luftdicht verschlossenen Flasche steril aufbewahrt wurde. Es besaß in verhältnismäßig hohem Grade die Eigenschaft, die die Lokalrk. des Diphtherietoxins hervorrufende Fähigkeit zu neutralisieren, war aber nur von geringem Einfluß auf seine letale Wrkg. Es schwindet also die „Differentialregion" im Sinne EHRLICHS. Vf. schließt daraus, daß der Bestandteil, der die lokale Rk. des Diphtherietoxins bei der Injektion hervorruft, nicht identisch ist mit dem akut letal wirkenden. Infolgedessen kann die Fähigkeit eines Serums, den einen Faktor zu neutralisieren, unabhängig von seinem Einfluß auf den anderen Bestandteil variieren. (Journ. of Hygiene **13**. 63—67. April 1913. Wellcome Physiological Research Lab. Herne Hill, London. Sep.) FRANCK.

R. A. O'Brien, *Das Verhältnis der Neubildung verschiedener Blutbestandteile eines immunisierten Pferdes nach einem starken Aderlaß.* Vf. suchte an Pferden, denen man größere Blutmengen ohne Schaden entnehmen kann, festzustellen, welche Beeinflussung die Blutbestandteile, speziell der Antikörpertiter dadurch erleiden. Diese Resultate sind von praktischem Wert, da die Pferde in den Serenfabriken benutzt werden. Nach Entnahme von 10 l Blut von einem immunisierten Pferde fand Vf. die Zahl der weißen Blutkörperchen unregelmäßig schwanken. Der

hämolytische Titer blieb praktisch konstant u. zeigte gegenüber dem Anfangswert maximale Schwankungen von 10%. Der totale Salzgehalt stieg ungefähr um 10%, dagegen nahm der Gehalt aller anderen Blutbestandteile ab: Hämoglobin und Erythrocyten waren auf ca. 50—60% ihres Anfangswertes gesunken. Der Gesamtgehalt an Proteinen stand in enger Beziehung zum Gehalt an Diphtherieantitoxin. (Journ. of Pathol. and Bacteriol. **18.** 89—98. Wellcome Physiological Research Lab. London. Sep.) FRANCK.

Erwin Rohde und **Nagasaki**, *Über die Beziehungen zwischen Fähigkeit, Gaswechsel und Stoffverbrauch des überlebenden Warmblüterherzens.* In einer früheren Arbeit (vgl. ROHDE u. OGAWA, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **69.** 200; C. **1912.** II. 1475) war gezeigt worden, daß am überlebenden Warmblüterherz unter dem Einfluß bestimmter Schädigungen die Umsetzung der durch den O_2-Verbrauch gemessenen chemischen Energie in mechanische geschädigt wird. Bei der Unters. der Ursachen dieses Störungsmechanismus ergab sich, daß fast jede Schwächung des Energiewechsels sich in einer Steigerung des Kohlenhydratstoffwechsels und Hemmung des Reservestoffwechsels geltend macht. Dabei scheint der Zuckerstoffwechsel primär gesteigert und der Reservestoffwechsel nur sekundär gehemmt. Meist treten dabei abnorme Spaltungsprodukte (organische SS.) auf u. bei weiterer Herabsetzung der Oxydationsgröße, wie man sie am stärksten durch O_2-Mangel oder KCN erreichen kann, wird der Zucker nicht mehr oxydiert, sondern nur noch hydrolytisch gespalten, und reine Spaltungsprodukte erscheinen als organische SS. u. Aldehyde in der Nährlösung. Gleichzeitig und parallel mit dieser Störung des Zuckerstoffwechsels erscheint auch das Verhältnis O_2-Verbrauch / Druckleistung verschlechtert. Trotzdem darf die Verschlechterung des Ausnutzungskoeffizienten nicht auf den veränderten Zuckerstoffwechsel zurückgeführt werden, denn bei der CO_2-Vergiftung erweist sich die Druckleistung im Verhältnis zum O_2-Verbrauch aufs schwerste geschädigt, ohne daß der Zuckerumsatz verändert wird. Vf. sucht schließlich der Ursache der geschädigten Energiewandlung in der Ggw. abnormer Säuremengen (CO_2, Milchsäure), indem er annimmt, daß eine Vergrößerung der H_2-Ionenkonzentration eine Veränderung der Struktur u. dadurch eine Verschlechterung des energetischen Mechanismus der Muskelzelle verursacht. (Zentralblatt f. Physiol. **27.** 1114—22. 10/1. 1914. [12/12. 1913.] Heidelberg.) GUGGENHEIM.

J. B. Rather, *Die Ausnutzung der Baumwollsamenproteine durch den Menschen.* Die Ausnutzung der Proteine der groben und feinen *Baumwollsamenmehle* durch den Menschen ist die gleiche und beträgt im Durchschnitt 78,6%. Von Fleischproteinen wurden von dem gleichen Menschen 96,6% ausgenutzt. Die Ausnutzung der Baumwollsamenproteine ist etwa die gleiche wie die der Hülsenfrüchte, $^9/_{10}$ der der Cerealien u. nur $^8/_{10}$ der der Fleischproteine. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36.** 584—86. März. [1/1.] Texas, Experiment Station of the College.) STEINHORST.

Ernst Schloß und **Leonhard Frank**, *Tricalciumphosphat als Knochenbildner beim menschlichen Säugling.* An einem natürlich und einem künstlich ernährten Säugling wird der Einfluß von Tricalciumphosphat und Lebertran auf N-, Ca- und P_2O_5-Umsatz festgestellt. Beide Kinder sind rhachitisch und zeigen bei normaler N-Bilanz schlechte Ca- und P_2O_5-Retention. In beiden Fällen ist das Resultat der Medikation das gleiche. Lebertran allein verschlechtert die N-Bilanz, verbessert dagegen Ca- u. P_2O_5-Retention etwas. Zugabe von Tricalciumphosphat bei gleichzeitiger Fortführung der Lebertrangaben verbessert die N-Bilanz und erhöht die Retention von Ca u. P_2O_5 sehr stark. Diese Verbesserung, bezgl. der Ca- u. P_2O_5-Bilanz hält auch in der Nachperiode, wenn auch in etwas schwächerem Grade, an,

während die N-Bilanz wieder auf den ursprünglichen Wert herabgeht. Der klinische Erfolg der Behandlung war ein günstiger. (Biochem. Ztschr. **60**. 378—94. 21/3. [21/2.] Berlin. Großes FRIEDRICHS-Waisenhaus Rummelsburg u. Chem. Abt. d. städt. Unters.-Amts.) RIESSER.

Alfredo Chistoni, *Über die angebliche Purgativwirkung der auf subcutanem Wege eingeführten Glucoside von Cascara sagrada.* Aus den an Hunden, Kaninchen und Meerschweinchen ausgeführten Verss. ergab sich, daß die *Glucoside von Cascara sagrada, das Peristaltin*, nach subcutaner Injektion keine Purgativwirkung entfalten. Sowohl beim Herbivoren als beim Carnivoren wird das verabreichte Peristaltin sehr rasch ausgeschieden, und zwar nur auf renalem, nicht auf intestinalem Wege. Hierbei zeigten sich vorübergehende Nierenreizungen, die namentlich beim Kaninchen ausgeprägt waren u. Albuminurie, Glucosurie und Hämaturie zur Folge hatten. Oral verabreichtes Peristaltin wirkt deutlich purgativ und entspricht in seiner Wrkg. auf die Darmsekretion ganz der eines Fluidextrakts aus Cascara. Am überlebenden Dünn- u. Dickdarm der Katze ist Peristaltin in Lsgg. von 1 : 20000 bis 1 : 10000 ohne Wrkg. Lsgg. von 1 : 5000 bis 1 : 2000 lähmen den AUERBACHschen Plexus und besitzen keine direkte Muskelwrkg. (Arch. d. Farmacol. sperim. **17**. 97—123. 1/2. Neapel. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Domenico lo Monaco, *Die Wirkung der Zucker auf die Sekretion.* Im Anschluß an die von PIANTONI ausgeführten Unterss. über den Einfluß der Kohlenhydrate auf die Milchsekretion der Ziege (Arch. d. Farmacol. sperim. **7**. 371; C. **1908**. II. 1785) wurde die Wrkg. subcutaner Zuckerinjektionen auf andere Sekretionsvorgänge studiert. Zunächst wurden die Tierverss. PIANTONIs gemeinsam mit **Sammartino** an lactierenden Frauen bestätigt, indem sich durch subcutane und intramuskuläre Injektion großer Kohlenhydratdosen (100%ige Lsg. von Rohrzucker, Glucose und Galaktose) Hemmung, durch kleine Dosen Steigerung der Sekretion erzielen ließ. Die Behandlung, welche zu therapeutischen Zwecken monatelang fortgesetzt wurde, hatte keine nachteiligen Folgen. Die Wrkg. der Kohlenhydratinjektionen zeigte sich auch in histologischen Veränderungen, welche von **Cuzzi** nachgewiesen wurden.

Einen ähnlichen Effekt wie auf die Milchsekretion zeigten die Zuckerinjektionen auf andere Sekretionsvorgänge. Intravenöse Injektion von 4—12 g Rohrzucker bewirkt an Hunden eine deutliche Verminderung der Speichelsekretion, welche sich auch zeigt, wenn das Tier unter Pilocarpinwirkung steht. Hingegen gelang es nicht, durch wiederholte kleine Dosen die durch Atropin verminderte Sekretion zu fördern. Die Sekretion des Pankreas und der Darmwand erwies sich in analoger Weise durch subcutane und orale Verabreichung von Kohlenhydraten beeinflußbar. Die Nierensekretion wird durch wiederholte Injektion größerer oder auch kleinerer Dosen vermindert. Zirka 24 Stdn. nach der Injektion zeigt sich eine mäßige Saccharosurie. An pankreas-diabetischen Hunden verursachte die Injektion großer Dosen eine Verminderung der Diurese und der Glucosurie. Auf die Sekretion des Spermas wird weder durch kleine, noch durch große Dosen ein Einfluß ausgeübt, ebenso nicht auf den Ablauf des Phlorrhizindiabetes. (Arch. d. Farmacol. sperim. **17**. 127—44. 1/2. 145—77. 15/2. Rom. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

F. L. Gates und **S. J. Meltzer**, *Über die kombinierte Wirkung von Oxalaten und Magnesiumsalzen und die Gegenwirkung von Calciumsalzen.* Der früher durch MELTZER und AUER (Zentralblatt f. Physiol. **21**. 788; C. **1908**. I. 1307) beobachtete Antagonismus zwischen Ca- und Mg-Salzen hatte den Gedanken nahegelegt, daß Ca-Entziehung den Eintritt der durch die Mg-Salze hervorgerufenen Narkose be-

fördern könne. Dieser Gedanke wurde an Kaninchen durch Einspritzung von Oxalat experimentell geprüft. Während Oxalat allein immer nur Erregung oder Konvulsionen bewirkte, wurde durch nacheinander erfolgende Injektion von oxalsaurem Na und $MgSO_4$ in Dosen, die für jedes Salz allein eine nur geringe spezifische Wrkg. zu erzielen vermag, eine tiefe, stundenlang andauernde Narkose und Erschlaffung erzielt. Wurde einem solchen tief narkotisierten und gelähmten Tiere intravenös eine mäßige Quantität von einem Ca-Salze eingespritzt, so setzte sich das Tier in weniger als einer Minute auf und erschien bald normal. Injiziert man gleichzeitig mit einer sicher letal wirkenden Dosis Na-Oxalat (0,2 g pro kg) $MgSO_4$ (0,4 g pro kg), so konnte eine deutliche antitoxische Wrkg. des Mg beobachtet werden, indem es entweder lebensrettend oder -verlängernd wirkte. (Zentralblatt f. Physiol. **27**. 1169—70. 24/1. [20/1.] New York. ROCKEFELLER Inst. for medical research.) GUGGENHEIM.

Vittorio Cantoni, *Die Wirkung der Galle auf die Uterusbewegungen.* In Verss. an überlebenden Uteris von Meerschweinchen u. Kaninchen ließ sich ein fördernder *Einfluß der Galle und gallensaurer Salze* auf die Häufigkeit und Stärke der Uterusbewegungen nicht regelmäßig (vgl. KEHRER, Arch. f. Gynäkol. **84** [1908] 687) nachweisen. Aktivitätssteigerung zeigte sich mit einiger Regelmäßigkeit nur unter dem Einfluß kleinerer Dosen, speziell an graviden Uteris. Größere Dosen haben eher eine lähmende Wrkg. Der bei ikterischen Frauen eintretende Abortus oder die frühzeitige Geburt können somit nicht auf die Wrkg. der Gallensalze zurückgeführt werden. (Arch. d. Farmacol. sperim. **17**. 178—86. 15/2. Genua. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Rudolf A. P. Rosenfeld, *Über die Spezifität der Alkoholgewöhnung.* Längere Zeit mit Methylalkohol vorbehandelte Kaninchen reagieren auf hohe Dosen A. geringer als n. Kaninchen; jedoch ist der Grad der so erworbenen Immunität nicht erheblich. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie. I. Tl. **21**. 228—36. 14/3. [17/2.] Berlin. Biochem. Lab. d. Krankenhauses Moabit.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

G. E. Ritter, *Ammonnitrat und freie Salpetersäure als Stickstoffquelle für Schimmelpilze.* Auf einer Nährlösung, die als einzige N-Quelle Ammoniumnitrat enthält, wächst Aspergillus niger unter B. freier HNO_3. Bei Anwendung von 0,8 oder 1,6% NH_4NO_3 ist die Konzentration der gebildeten HNO_3 bald so hoch, daß das Wachstum gehemmt wird. Bei Anwendung von 0,4% NH_4NO_3 dagegen wird die entstehende HNO_3 vom Pilzmycel verwertet, unter reichlicher B. von Oxalsäure, u. das Wachstum außerordentlich gefördert. In weiteren Verss. wurde direkt freie HNO_3 als N-Quelle benutzt in einer Konzentration von 0,015—0,03 Mol. Dabei tritt gute Entwicklung des Pilzes unter Ausnutzung von ca. 90% des Salpetersäure-N ein. Bei allmählicher Zuführung der salpetersauren Nährlsg. im Laufe von 30 Tagen konnte eine enorme Pilzentwicklung, bis zu 5 g Trockengewicht, erzielt werden. Mit Penicillium wurden ähnliche Resultate erhalten. (Biochem. Ztschr. **60**. 370—77. 21/3. [21/2.] Nowo-Alexandria. Pflanzenphysiolog. Lab. d. Inst. f. Land- u. Forstwirtschaft.) RIESSER.

A. v. Lebedew, *Notiz über zellenfreie Gärung der Polyoxymonocarbonsäuren.* Mit Rücksicht auf des Vfs. Mitteilung (S. 1447) hat NEUBERG brieflich darauf aufmerksam gemacht, daß er schon 1911 die Vergärbarkeit der Glycerin- u. Glucon-

säure gezeigt habe (vgl. Biochem. Ztschr. **31**. 176; C. **1911**. I. 1603). Bei diesen orientierenden Verss. wurde als einziges Spaltungsprod. CO_2 ermittelt. Der Schwerpunkt der Arbeit des Vfs. liegt nicht darin, daß Polyoxymonocarbonsäuren unter Abspaltung von CO_2 vergärbar sind, sondern daß dabei W. enzymatisch abgespalten wird, wie Vf. an dem Beispiel der Glycerinsäuregärung zuerst gezeigt hat. Damit ist die B. der Methylgruppe aus der $CH_2(OH)\cdot CH(OH)$-Gruppe experimentell verständlich gemacht, nämlich so, daß sie infolge der intramolekularen Oxydation, wahrscheinlich unter Teilnahme eines besonderen Enzyms, „Dehydratase" erfolgt. — Bei den Gärungsverss. mit Weinsäure von KARCZAG fand zweifellos nicht Hefe-, sondern Bakteriengärung statt. — Im Gegensatz zu NEUBERG schaltet Vf. das nicht vergärbare Methylglyoxal aus seiner Gärungstheorie vollständig aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 965—67. 28/3. [17/3.] Agr.-chem. Lab. d. Donschen Polyt.) JOST.

Carl Neuberg u. **Ernst Welde**, *Phytochemische Reduktionen. I. Umwandlung der Nitrogruppe in die Aminogruppe.* Gärende Hefe reduziert zugesetztes *Nitrobenzol* zu *Anilin* mit einer Ausbeute bis zu 70%. Damit ist die phytochemische Reduktion einer Nitrogruppe zur Amidogruppe zum ersten Male klar bewiesen. Die Versuchsanordnung ist ganz einfach. Es wurden in 5-Literflaschen 250 g Rohrzucker in 2500 ccm Leitungswasser gel. und mit 250 g obergäriger Hefe versetzt. Sobald die Gärung lebhaft geworden war, wurden je 5 ccm frisch dest. Nitrobenzols zugesetzt. Nach 3tägigem Stehen bei Zimmertemp. u. 2tägigem Aufbewahren im Brutschrank wurde im Wasserdampfstrom abdestilliert. Nach Ansäuern des Destillats wird das unveränderte Nitrobenzol abdestilliert u. aus dem schwefelsauren Destillationsrückstand, nach Herstellung alkal. Rk., das Anilin abgetrieben.

Der Vorgang ist regelmäßig reproduzierbar. Verss. mit abgetöteter Hefe, sowie mit den Bestandteilen der Gärungslsg. allein ohne Hefe, ergeben eine so geringe Reduktion, daß der ganze Vorgang mit Sicherheit als eine Vitalleistung der Hefe zu betrachten ist. (Biochem. Ztschr. **60**. 472—79. 21/3. Berlin. Dahlem. Chem. Abt. d. Kaiser WILHELM-Inst. f. experim. Therapie.) RIESSER.

C. Wehmer, *Versuche über die Bedingungen der Holzansteckung und -zersetzung durch Merulius. IV.* (III. s. Mycologisches Zentralblatt **1**. 166; C. **1913**. II. 891.) Gesunde Holzproben wurden unter den Bedingungen des Kellerraumes durch abgetrennte lebende Teile des jungen Meruliusmycels nicht angesteckt; diese gehen früher oder später zugrunde. In keinem Falle vermag der Pilz, selbst bei relativ großen Aussaatmengen, auf der Holzoberfläche festen Fuß zu fassen. (Mycologisches Zentralblatt **3**. 321—32. Sep. vom Vf. Bakt. Lab. d. Techn.-Chem. Inst. d. Techn. Hochschule. Hannover.) SCHÖNFELD.

Charles Richet, *Die vererbbare Gewöhnung niederer Organismen (Milchsäurebakterien) an Gifte.* Läßt man Milchsäurebakterien in einem Milieu wachsen, welches einen für den Milchsäurebildner giftigen Stoff — K-Arseniat, K-Phosphat, K-Seleniat, KBr, KNO_3, Thalliumnitrat, $CuSO_4$, NaCl, Rohrzucker — enthält, so gewöhnt sich der Mikroorganismus in wenigen Tagen an diese Substanz, so daß er in diesen vergifteten Nährlsgg. intensiver wächst als das nicht gewöhnte Bakterium. Die Aktivität des Bakteriums wurde gemessen durch die Stärke der Acidität der Nährlsg. Die Gewöhnung variiert je nach der Art des Giftes. Sie ist am ausgesprochensten beim Arsenik und manchmal so intensiv, daß das an das Arsenik gut gewöhnte Bakterium kaum mehr auf normalem Nährboden wächst. Die Gewöhnung erfolgt sehr rasch und manifestiert sich schon nach 24 Stdn., erreicht jedoch erst nach 4, 5 und 8 Tagen das Maximum, welches sie dann nicht mehr überschreitet.

Das Maximum der Gewöhnung, ausgedrückt durch das Verhältnis der Aktivität des gewöhnten zu der des ungewöhnten Bakteriums, variiert je nach der Konzentration des Giftes. Ist dessen Konzentration zu gering, so ist das Aktivitätsverhältnis klein, ist die Konzentration zu stark, so entwickelt sich sowohl das gewöhnte, wie das ungewöhnte Bakterium nur schwach. Jedesmal, wenn die Konzentration des Giftes geändert wird, so sind einige Tage erforderlich, bis sich das Bakterium an die neue Konzentration gewöhnt hat, so daß also nicht bloß für jedes Gift, sondern auch für jede Konzentration eine Gewöhnung nötig erscheint. Das auf normales Milieu zurückgebrachte gewöhnte Bakterium nimmt sehr rasch wieder seine normalen Eigenschaften an, eine beständige Varietät konnte bis jetzt nicht gezüchtet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 764—70. [16/3.*].)
GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. Philippe, *Über sogenannte Kropfwässer vom Standpunkte des Chemikers.* Vf. bespricht zunächst an Hand der Literatur die Meinungen, die über die Ursachen der B. des endemischen Kropfes verfochten werden u. die alle mehr oder weniger bestimmten Wässern unmittelbaren Einfluß darauf zuschreiben. Die chemische Unters. von 5 Wässern, die in dem Rufe starker, kropferzeugender Wrkg. standen, hatte ein für diese Frage negatives Ergebnis und auch die Unters. dieser Wässer im Ultramikroskope auf besonderen Gehalt an kolloid gelösten Stoffen verlief ergebnislos. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **5**. 1—9. Lab. d. schweiz. Gesundheitsamtes [Vorstand: SCHAFFER].)
RÜHLE.

O. Bürger, *Versuche mit gelöstem Ozon.* (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **27**. 100—2. März. — C. **1913**. II. 1421.)
FRANZ.

Karl Rotky, *Über die Wirkung von Saponin als Zusatz zu Desinfektionsmitteln.* Zwischen den in Ölemulsion und den in wässeriger Aufschwemmung befindlichen Bakterien zeigte sich anorganischen Desinfektionsmitteln gegenüber in der Wirkung ein großer Unterschied, derart, daß die Ölhülle schützend wirkte. Eine desinfektionsfördernde Wrkg. des Saponins war nicht vorhanden. Auch organischen Desinfektionsmitteln gegenüber zeigte sich dasselbe. Die auch im mkr. Bild erkennbare Ölhülle verhindert den Eintritt des Giftes in die Zellen oder verzögert denselben. Durch Saponin läßt sich diese Ölhülle nicht beseitigen. Nur eine Reihe von Desinfektionsmitteln, wie z. B. Carbolsäure, Lysol, Odorit u. Formalin, wird unter dem Einfluß von Saponin auch gegenüber öligen Bakterienemulsionen wirksamer, als ohne einen solchen Zusatz. Dies bedeutet einen wesentlichen Fortschritt für die Desinfektionspraxis und kann, etwa für die Desinfektion von Hautpartien des menschlichen Körpers, mit Vorteil Verwendung finden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **73**. 195—202. 21/3. Prag. Hyg. Inst. d. Deutschen Univ.)
PROSKAUER.

Marchadier und **Goujon**, *Giftige Kleien.* Die Vff. berichten über Vergiftungserscheinungen durch verdorbene Kleien. Die Unters. an Ort u. Stelle ergab eine fortschreitende Zers. äußerlich kenntlich durch eine vom Zentrum zur Peripherie abnehmende Dunkelfärbung. Die chemische Analyse ergab direkt keinen Anhalt für die Zers., nur war der hohe Säuregehalt auffällig, womit gleichzeitig ein Abnehmen oxydierender Fermente Hand in Hand ging. Auf Grund ihrer Verss. kommen die Vff. zu dem Schlusse, daß Kleien mit einem Gehalt an S. unter 0,15 als normal anzusprechen sind, ein Gehalt von 0,15—0,30 zeigt eine fortschreitende Zers. an, die jedoch keine direkten Gefahren für die Verfütterung bedeutet, die

aber schon Vorsicht gebietet. Kleien mit einem Säuregehalt über 0,30 sind von der Verfütterung auszuschließen. (Ann. des Falsifications **7**. 77—81. Februar. Le Mans. Städt. Lab.) GRIMME.

M. P. Cram, *Ein Fall von Kaliumcyanidvergiftung.* Eine Vergiftung durch kaliumcyanidhaltigen Wisky führte zum Tode; durch Analyse des Mageninhaltes wurde gefunden, daß 0,053 g KCN zugegen waren. Wird die Analyse nicht bald nach dem Tode, sondern erst nach 23 Tagen ausgeführt, so ergab sich nur ein Gehalt von 0,039 g KCN. Nach 76 Tagen konnte kein KCN mehr nachgewiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 606—7. März. Brunswick, Maine, Bowdoin College.) STEINHORST.

F. W. Dafert, *Sind Saccharin und die anderen künstlichen Süßstoffe zur Nachahmung oder Fälschung von Lebensmitteln bestimmt?* Der Bedarf der Apotheken und der Technik an *Saccharin* ist verschwindend gegenüber den als Ersatz für Zucker vertriebenen Mengen. Bei dem Nachteil für die öffentliche Wohlfahrt, der durch den Ersatz des Zuckers durch künstliche Süßstoffe hervorgerufen wird, ist eine scharfe Regelung des Verkehrs mit künstlichen Süßstoffen angebracht. (Arch. f. Chem. u. Mikroskop. **1914**. Heft 2. 1—6. 26/3. Sep.) JUNG.

H. Fortuné, *Analysen spanischer Weine der Ernte 1913 (Bezirk Valencia).* Vollständige Analyse verschiedener Weine. Die Resultate werden an der Hand von Tabellen besprochen. Es gestattet sich der Schluß, daß für die Weine genannten Bezirkes die Summe Alkohol + reduzierter Extrakt über 14 liegt, u. daß sie der HALPHENschen Regel folgen. (Ann. des Falsifications **7**. 69—74. Febr. Béziers.) GRIMME.

Rousseaux und **Maurice Sirot**, *Die Entsäuerung von 1912er Weißweinen der Yonne.* Die Weißweine der Yonne des Jahrganges 1912 weisen einen außerordentlich hohen Säuregehalt auf, 12—13 Säuregrade gegenüber 5—7 in normalen Jahren. Die Vff. berichten über ihre Verss. zur Entsäuerung. Zum Binden der S.

	Naturreller Wein	Wein, behandelt pro 1 hl mit				
		400 g $CaCO_3$	400 g Kaliumtartrat	400 g trocknem K_2CO_3	400 g KOH	1000 g Kaliumtartrat
Alkohol	9,30°	9,30°	9,30°	9,30°	9,30°	9,30°
Trockenextrakt (100°)	32,60	29,20	31,30	30,95	31,20	—
Desgl. (Vakuum)	38,90	35,80	37,60	37,20	37,00	—
Gesamtsäure	12,30	8,40	10,72	8,50	8,20	9,20
Nicht flüchtige Säure	1193	7,92	10,48	8,00	7,76	—
Reduzierende Substanzen	1,30	1,29	1,28	1,30	1,31	—
Kaliumbitartrat	3,54	0,67	3,21	2,74	2,54	—
Gesamtkali (als Bitartrat)	3,74	2,45	4,90	6,80	6,21	—
Gesamtweinsäure (als Bitartrat)	6,80	0,72	5,37	3,11	2,74	—
Freie Weinsäure (als Bitartrat)	3,26	0,05	2,16	0,37	0,20	—
Asche	1,77	2,60	2,40	4,25	4,62	—
Alkalität (als K_2CO_3)	1,07	2,48	1,59	3,38	3,55	—
Gesamtkalk	0,19	0,77	0,19	0,19	0,19	—

wurden benutzt je 400 g $CaCO_3$, neutrales Kaliumtartrat, trocknes K_2CO_3 oder KOH pro hl, in einer Reihe auch 1000 g Kaliumtartrat. Die Geschmacksprobe ergab folgendes: Mit $CaCO_3$ behandelter Wein wurde besser gewertet, als die unbehan-

delte Probe, Kaliumtartrat in geringer Dosis setzt den Säuregehalt nur wenig zurück, K_2CO_3 verschlechtert den Geschmack, KOH erzeugt laugenartigen Geschmack, hohe Dosis von Kaliumtartrat ergab einen minderwertigen, schlecht schmeckenden Wein. Diese Tatsachen lassen folgende Schlüsse zu: K_2CO_3 u. KOH sind als Entsäuerungsmittel zu verwerfen, für eine geringe Entsäuerung verdient Kaliumtartrat den Vorzug, da es am wenigsten die natürliche Zus. des Weines beeinflußt, sind jedoch große Säuremengen zu binden, so empfiehlt sich die Anwendung von $CaCO_3$, einmal seines billigen Preises wegen, dann wegen seines negativen Einflusses auf den Geschmack. Umstehend die Analysen des unbehandelten Weines und der behandelten Weine. (Ann. des Falsifications 7. 74—77. Februar. Auxerre. Lab. Régional.) GRIMME.

Philippe Malvezin, *Die Wirkung der Hefen bei der Bildung des Buketts der Weine.* Gegenüber DEJEANNE (Annales des sciences Agronomiques **1913**. Nov.), der meinte, daß die Bukettstoffe flüchtig seien, betont Vf., daß diese Stoffe nur zum Teil flüchtig sind, ein Teil ist nicht flüchtig und verbleibt beim Abdestillieren von Wein im Destillationsrückstande. Auch die Meinung DEJANNES (l. c.) über die B. der Bukettstoffe mittels der Einw. eines in der Hefe enthaltenen Stoffes — Anthophor — auf einen im Rebensafte enthaltenen Stoff — Anthogen — kann Vf. nicht teilen; nach ihm entstehen die Bukettstoffe durch Mikrobentätigkeit veranlaßt auf rein chemischem Wege. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **31**. 586 bis 588. Februar.) RÜHLE.

A. Reinsch, unter Mitwirkung von **Fr. Bolm**, *Bericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona für das Jahr 1913.* (Vgl. REINSCH, Sep.; C. **1913**. I. 1450.) Die Verwendung sogenannter Hacksalze hat weiter zugenommen; sie konnte bei 33% der untersuchten Proben Hackfleisch (1912: 27%) festgestellt werden; hauptsächlich wurde tho Seethsches Hacksalz, daneben auch Hacksalze Alfa, Gelo, Laus Hacksalz und Kortin gefunden. Letzteres ist im wesentlichen ein Gemisch aus phosphorsaurem und benzoesaurem Natrium und enthält rund 11% an letzterem. — Wiener Würste enthielten 3,8% Kartoffelmehl. — Als höchster Wassergehalt wurden im Schweineschmalz 8,66% festgestellt. — Die Zus. frischer Heringe und Krabben war (%):

	frische Heringe	frische Krabben
Wasser	80,25	71,70
Protein	17,50	22,30
Fett	1,70	1,01
Asche	1,20	4,10.

Der durchschnittliche Fettgehalt der in Altona entnommenen Milchproben, mit Ausnahme der auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes beanstandeten Proben, war 3,08%. — 1 Milchpulver hatte deutlichen ranzigen Geruch und Geschmack; der Säuregrad betrug für 100 g Pulver 14,7 ccm Normallauge; bei einem anderen normalen Milchpulver entsprach er 8,8 ccm Normallauge. — Von 62 Proben Margarine enthielten 18 über 16% W.; der höchste Gehalt daran betrug in 2 Fällen 21—22%. — Von 8 Proben Mohnsamen enthielten 3 Proben Bilsenkrautsamen. — Das Leitungswasser enthielt im Jahre 1913 in 1 l mg (12 Analysen, in jedem Monat eine): Gesamtrückstand 296,0—798,0, Glühverlust 60,0—168,6, Chlor 81,6 bis 241,4, H_2SO_4 46,6—76,3, HNO_3 Spuren, HNO_2 0, SiO_2 1,9—6,5, NH_3 0, CaO 54,8 bis 91,6, MgO 19,9—44,2, Verbrauch an $KMnO_4$, mg auf 1 l 20,6—33,5, Härte nach WARTHA 8,2—15,7. (Sep. vom Vf. 35 SS. März.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

P. Morawitz u. J. Chandler Walker, *Über ein tonometrisches Verfahren zur Bestimmung des Gleichgewichts zwischen Säuren und Basen im Organismus.* Während die direkte Best. der CO_2 im Blute aus vielen Gründen kein einwandfreies Maß des Säuregrades des Blutes zu geben vermag, bietet die von den Vff. ausgearbeitete *aerotonometrische Methode* ein sehr brauchbares Hilfsmittel zur *Ermittlung der Blutacidität.* Das Blut wird unter bestimmten Bedingungen mit einer Gasmischung von bekanntem und konstantem CO_2-Gehalt geschüttelt. Es folgt dann die Best. der CO_2-Menge in einer kleinen abgemessenen Blutmenge. Es wird also die Menge CO_2 gemessen, die das Blut noch aufzunehmen vermag. Hinsichtlich der einfachen und handlichen Apparatur für Herstellung des Gasgemisches und Schüttlung des Blutes damit bei 37° muß auf das Original verwiesen werden, wo auch die Ausführung der Best. genau geschildert ist. 3—5 ccm Blut genügen zur Best., beim Tiere aus einer Arterie, beim Menschen aus der Kubitalvene zu entnehmen. Das CO_2-Luftgemisch soll 5% CO_2 enthalten. Das Verf. bietet gegenüber der elektrometrischen Best. der aktuellen Rk. und der Methode der Best. der CO_2-Spannung der Alveolarluft den Vorteil sehr großer Ausschläge, so daß sich noch Unterschiede messen lassen, die jenen Methoden nicht mehr zugänglich sind. Weder von der Ventilation des Blutes, noch von der jeweiligen CO_2-Bildung in den Geweben ist es abhängig.

Einige Verss. zeigen den Wert der Methode. So findet man im Armvenenblut des Menschen nach Betätigung der Armmuskulatur ein um 30—40% geringeres CO_2-Bindungsvermögen als im Blute des ruhenden Armes. Die Produktion von SS. (Milchsäure) im tätigen Muskel kommt also deutlich zum Ausdruck. Bei Kaninchen, die normalerweise ein CO_2-Bindungsvermögen von 32—38% haben, mißt man nach Asphyxie in einem Vers. 16, in einem anderen 20,7%. (Biochem. Ztschr. **60**. 395 bis 420. 21/3. [20/2.] Freiburg i. B. Med. Poliklinik.) RIESSER.

R. Bieling, *Experimentelle Untersuchungen über die Sauerstoffversorgung bei Anämien.* Durch eine Reihe von Kompensationseinrichtungen vermag der Organismus dem durch Hämoglobinverarmung drohenden O_2-Mangel entgegen zu arbeiten. Die älteren Arbeiten über diese Frage sollten durch Best. des CO_2-Aufnahmevermögens bei herabgesetzter Hämoglobinmenge ergänzt werden, mit Hilfe der im vorst. Ref. geschilderten aerotonometrischen Methode von MORAWITZ. Das normale CO_2-Bindungsvermögen schwankt beim Kaninchen individuell, ist aber beim einzelnen Tiere konstant. Die Menge der Blutkörperchen spielt für das Resultat der Best. an sich keine Rolle, denn das durch Zentrifugieren an Hämoglobin arm gemachte Blut gibt dieselben Werte wie das ursprüngliche Blut. Kaninchen, die künstlich durch Phenylhydrazin, anämisch gemacht waren, und deren Hämoglobinwerte, nach SAHLI bestimmt, nur 25—29% betrugen, zeigten im Ruhestand keine Regulationsstörung in dem Sinne, daß abnorme SS. infolge O_2-Mangels an Stelle der CO_2 getreten sind. Erst unterhalb 20% Hämoglobin macht sich eine Störung bemerkbar, indem das CO_2-Bindungsvermögen absinkt. Zweitägiger totaler Hunger setzte das CO_2-Bindungsvermögen merklich herab, wohl infolge Hungeracidose. (Biochem. Ztschr. **60**. 421—37. 21/3. [20/2.] Freiburg i. B. Med. Poliklinik.) RIESSER.

Fritz Elmendorf, *Über verminderte Blutalkalescenz bei experimenteller Urämie.* Vf. bestätigt zunächst die Angabe von BIELING (vgl. vorst. Ref.) bezgl. der individuellen Konstanz des CO_2-Bindungsvermögens, gemessen nach dem Verf. von MORAWITZ, ebenso die Unterschiede zwischen verschiedenen Individuen der gleichen

Art. Auch die Unterschiede zwischen verschiedenen Tierarten sind deutlich ausgeprägt. So wurden beim Menschen z. B. 41,4 und 44,0%, bei Katzen 29,1 und 29,0%, bei Hunden 30,6 u. 32,7% gefunden, wobei zwischen venösem u. arteriellem Blut kein wesentlicher Unterschied zu konstatieren war.

Um festzustellen, ob Urämie die Alkalescenz des Blutes herabsetzt, wurde an Hunden und Katzen experimentell Urämie durch Abbinden der Ureteren erzeugt. In allen Fällen sank das CO_2-Bindungsvermögen, als Zeichen erhöhter Acidität des Blutes. Auch durch Uranvergiftung trat zugleich mit den schweren Nierenstörungen starke Herabsetzung des CO_2-Bindungsvermögens auf; doch sind diese letzten Verss. wegen der Schwere der Vergiftung u. der länger dauernden Inanition nicht eindeutig. (Biochem. Ztschr. **60**. 438—46. 21/3. [20/2.] Freiburg i. B. Med. Poliklinik.) RIESSER.

E. Pawel, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Stoffwechsels während der Narkose.* Paraldehyd bewirkt in großen, narkotisierenden Dosen ein starkes Ansteigen der Blutzuckermenge, Erhöhung des Eiweißzerfalls und Herabsetzung der Körpertemp. Kleine, nur hypnotisch wirksame Gaben dagegen führen zu Herabsetzung der Menge des Blutzuckers, ohne den Temp. und Eiweißumsatz wesentlich zu beeinflussen. In Übereinstimmung mit den Verss. von OPPERMANN (Deutsche Ztschr. f. Nervenheilkunde **47/48**. 590) und den von ihm geäußerten Anschauungen ergibt sich die Schlußfolgerung, daß die Narkotica in geringeren Konzentrationen, in denen sie nur Schlaf herbeiführen, Hypoglykämie bewirken, und daß mit der Steigerung der Wirkung bis zum Eintritt der Allgemeinnarkose Erscheinungen auftreten, insbesondere Hyperglykämie, die für eine *Herabsetzung der oxydativen Fähigkeiten der Gewebe durch die Allgemeinnarkose* sprechen. (Biochem. Ztschr. **60**. 352—69. 21/3. [13/2.] Leipzig. Med. Klinik d. Univ.) RIESSER.

Pharmazeutische Chemie.

Ferdinand Roques, *Regenerierung der verdorbenen Jodtinktur.* Jodtinktur, welche bei der Aufbewahrung HJ-haltig geworden ist, kann durch Schütteln mit fein pulverisierter Jodsäure, die im Sinne der Gleichung: $HJO_3 + 5HJ = 6J + 3H_2O$ reagiert, für chirurgische Zwecke wieder gebrauchsfähig gemacht werden. Am besten verwendet man Jodsäure in der Form, wie sie durch Fällen der kalt gesättigten wss. Lsg. mit A. erhalten wird. Durch diese Regenerierung wird die Jodtinktur etwas zu stark; um sie auf den richtigen Jodgehalt zu bringen, setzt man für jedes Gramm Jod, welche die vorgeschriebene Menge übersteigt, 11 ccm A. hinzu. Bewahrt man die Jodtinktur über Jodsäure auf, so ist man sicher, daß die Tinktur so lange frei von HJ bleibt, als noch ungel. Jodsäure vorhanden ist. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **9**. 277—81. 16/3.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich und G. Leemhuis, *Felkesche Präparate. Santa Flora* besteht in der Hauptsache aus verd. A., der 0,9% Pflanzenextrakt gel. enthält. — *Milztonicum* ist im wesentlichen eine weinige Rhabarbertinktur, welche in 100 ccm 12,5% A. u. 9,2% Pflanzenextrakt enthält. — *Weißer Nervenwein* enthält 5,71 Vol.-% A., etwas Baldriantinktur, 4,8% Extrakt u. ca. 0,1% eines Bromsalzes. — *Roter Nervenwein, Gichtwein, Herzgold, Dolorosa und Migränelikör* bestehen in der Hauptsache aus einer weinartigen, unter Zusatz von Citronensäure bereiteten Fl., welche mehr oder weniger Pflanzenextrakte gel. enthält. Alkaloide sind nicht vorhanden, jedenfalls nicht in nachweisbarer Menge. — *Lungensirup* besteht im wesentlichen aus ca. 58% Zucker, 3,7% Kalium sulfoguajacolicum, etwas Wein u. Pomeranzensirup als Geschmackskorrigens. — *Pflanzentonicum* ist ein wss. Auszug aus emodinhaltigen

Drogen, dem Zucker u. A., sowie geringe Mengen Campher u. eines Eisenpräparats zugesetzt sind. (Apoth.-Ztg. **29**. 222—23. 18/3. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

C. Mannich und **W. Dühr**, *Haarkur der Pilocaptin-Gesellschaft.* Das von der Firma FR. LEUTHNER, Frankfurt a. M., unter der Bezeichnung „LASSARsche Haarkur" vertriebene Mittel besteht aus einem Teerextrakt, einem Haarwasser, einem Haarspiritus u. einem Haaröl. Der Teerextrakt ist eine mit einem Holzteer bereitete, etwa 25% Kaliseife enthaltende, fl. Teerseife. Das Haarwaschwasser enthielt 8,4% Glycerin, etwas A., aber entgegen der LASSARschen Vorschrift kein Sublimat. Der Haarspiritus besteht aus einer 0,6%igen Lsg. von β-Naphthol in 65%igem A., während nach der LASSARschen Vorschrift in 150 g 3 g Naphthol enthalten sein sollen. Das Haaröl enthielt ca. 0,65% Salicylsäure, aber keine Benzoetinktur. Nach der LASSARschem Vorschrift besteht das Haaröl aus 2 g Salicylsäure, 3 g Benzoetinktur und 100 g Olivenöl. (Apoth.-Ztg. **29**. 249. 25/3. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

J. Solonoutz, *Liquor Ferri albuminati.* Vf. hat die Beobachtung gemacht, daß ein aus Liquor Ferri oxychlorati und trocknem Eiweiß hergestelltes Eisenalbuminat sich nur trübe und schwer in NaOH löst, beim Verdünnen mit Wasser, A. etc. entsteht eine etwas trübe Lsg., die sich in 12 Stdn. in 2 Schichten trennt. Vf. fragt bei den Fachgenossen an um eine Erklärung des merkwürdigen Verhaltens. (Pharmaz. Ztg. **59**. 252—53. 28/3. Wilna. Chem. Fabrik „Ars", J. B. SEGALL.)
GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

M. Rózsa, *Über die posthumen Umwandlungen in den Staßfurter Salzablagerungen.* Nach den Unterss. des Vfs. besteht zwischen den sekundären Salzen des „deszendenten" Steinsalzes u. des Hartsalzlagers einerseits u. den von VAN'T HOFF für höhere Tempp. angegebenen Umwandlungsprodd. andererseits Übereinstimmung. Die Möglichkeit einer primären Ausscheidung dieser Salze besteht nicht. Auch die Annahme von Eintrocknungsprozessen „deszendenter" Laugen in einzelnen Erosionsbecken ist hinfällig, da sich das „deszendente" Steinsalz als posthum umgewandelter Lagerteil der kieseritischen Übergangszone, der carnallitischen Kiserithalit- u. der kieseritischen Carnallithalitzone und das Hartsalz als Umwandlungsprod. des als Hauptsalz benannten kieseritischen Halitcarnallits erwiesen haben. (Ztschr. f. anorg. Ch. **86**. 163—68. 18/3. [12/1.] Budapest. Chem. Lab. d. städt. höh. Fachinst.)
HÖHN.

A. Lacroix, *Die Laterite von Guinea.* Die Frage nach der Entstehung des Laterits ist durchaus noch nicht geklärt. Vf. konnte im Felde und im Laboratorium schrittweise die Lateritbildung aus Nephelinsyeniten, Gabbros, Diabasen, Peridotiten, Graniten, krystallinen Schiefern und alluvialen BB. verfolgen. Bei allen diesen Tonerdesilicaten führt die atmosphärische Umwandlung im chemischen Sinne zu demselben Endprod., indem aus dem Ursprungsgestein Alkalien, Kalk, Magnesia und Kieselsäure weggeführt werden, während die Hydrate von Al u. Fe, sowie etwas Titansäure zurückbleiben (Laterit). Bei der großen mineralogischen Verschiedenheit der Muttergesteine ist der Umwandlungsweg natürlich ein verschiedener, stets aber lassen sich zwei übereinander lagernde und ineinander übergehende Zonen unterscheiden, nämlich eine der Abgabe und eine der Konkretion. In der ersteren wird die Struktur des Ursprungsgesteins festgehalten. Dabei erfolgt bei den Gabbros, Diabasen und Nephelinsyeniten die Umwandlung so, daß man das frische u. umgewandelte Gestein mit der Hand bedecken kann, während

bei den Glimmerschiefern und Graniten ein ganz allmählicher Übergang sich vollzieht. In der Konkretionszone geht die ursprüngliche Struktur verloren, die letzten Reste der entweichenden Stoffe verschwinden, das Eisen reichert sich an der Oberfläche als krystalliner Limonit oder kolloidaler Stilpnosiderit an, gleichzeitig ballen sich Eisen und Tonerde so zusammen, daß letztere von ersterem wie von einem Zement umgeben wird. Wenn die Konzentration des Eisens am meisten in die Augen fällt, so sind die Umwandlungen der Tonerde nicht weniger stark. Einmal erhält man Gibbsitlaterite, bei denen die Tonerde fast ausschließlich Hydrargillit bildet, und gewissermaßen mikrogranitische Struktur herrscht. Andererseits bleibt die Tonerde bei Kaolinen und lateritischen Tonen im kolloidalen Zustand (bauxitartige Laterite). Schließlich konnte Vf. bei Alluvionen verfolgen, daß sie entweder aus umgelagertem Laterit bestanden, oder daß sich in ihnen das Eisen oberflächlich ganz so anreicherte, wie es oben für die Konkretionszone ausgeführt wurde. Ausführlicher hat Vf. seine Beobachtungen und Unterss. niedergelegt in den Nouvelles Archives du Muséum [5] **5**. 255—355. 1913. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 835—38. [23/3.*].) ETZOLD.

Gustav Rother, *Über einige natürliche Eisenmanganoxyde.* Es fehlen Unterss., inwieweit der Kolloidzustand natürlicher und künstlicher Eisenmanganoxyde zu vergleichen ist. Vf. analysierte drei am Zosnerkogel bei Hüttenberg gesammelte Erzproben nach erfolgtem Trocknen bei 105° und bestimmte deren Hygroskopizität. Die Glühverluste betrugen für 1—3: 10,00, 7,26 und 12,13%, die Hygroskopizität 16,67, 9,97 und 1,92. 3 ist ein Eisenerz, das, ohne krystallisiert zu sein, die Geleigenschaften verloren hat, die Hygroskopizität ist äußerst gering, die Zus. ungefähr 2 Mol. H_2O auf 1 Mol. Fe_2O_3, das W. dürfte zum Teil dem Mn und der SiO_2 zukommen. Nr. 2 war stark tonig, die Hygroskopizität entspricht fast genau dem gesamten Wassergehalt, die amorphe Substanz hat also einen Teil ihrer Geleigenschaften bewahrt. Nr. 1 hat SiO_2, Al_2O_3 und die Basen als Quarz und Glimmer beigemengt, infolgedessen kommt die hohe Hygroskopizität den 38,5% an Eisenmanganoxyden zu. Frisch gefälltes Eisenoxydul hat nach STREMME und AARNIO eine Hygroskopizität von 56,73%, KAHLBAUMsches käufliches Eisenoxydhydrat, ein ziemlich eingetrocknetes Gel, eine solche von 21,30%. Das Eisenmangangel Nr. 1 von Hüttenberg dürfte in der Hygroskopizität dem frisch gefällten Eisenoxydgel nahekommen und das ausgetrocknete KAHLBAUMsche übertreffen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1914**. 223—24. 1/4. Berlin.) ETZOLD.

Wallace E. Pratt und **Warren D. Smith**, *Geologie und Petroleumvorkommnisse des südlichen Teils der Bondochalbinsel, Provinz Tayabas, P. I.* Das Öl könnte bei seiner niedrigen D. und seinem hohen Gehalt an Leuchtölen ein wertvolles Handelsobjekt werden, ist, wie gewöhnlich, in Antiklinalen verteilt und kann von Globigerinen herstammen, möglicherweise aber auch aus anderen Schichten zugewandert sein. (The Philippine Journal of Science **8**. Serie A. 301—76. Okt. 1913. Manila.) ETZOLD.

Leslie Russell Milford, *Neuere Analysen der Mineralwässer von Saratoga.* IV. Mitteilung. (III. Mitteilung vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**. 557; C. **1913**. II. 1082.) Beschreibung des Geyser-, New Red-, Old Red-, Columbian- und Washingtonsprudels nebst vollständiger chemischer Analyse ihrer Wässer. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 207—9. März 1914. [6/12. 1913.] Albany. New York. Hygien. Lab.) GRIMME.

Analytische Chemie.

A. Gutbier, *Fortschritte auf dem Gebiete der analytischen Chemie der Metalloide im Jahre 1913.* Zusammenfassung der neuesten Forschungsergebnisse. (Chem.-Ztg. **38**. 185—87. 7/2. 195—97. 10/2. 226—28. 17/2. u. 291—93. 3/3.) JUNG.

K. Wörner, *Der Nachweis des Phosphors in den Knochen.* Man erhitzt trocknes Knochenpulver mit $^1/_3$ Volumen Mg-Pulver in einem Porzellantiegel u. erzeugt aus dem entstandenen Phosphid durch Erwärmen mit W. Phosphorwasserstoff. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **27**. 106. März. Frankfurt a. M.) FRANZ.

Edeleanu, *Bestimmung der Carbüre in Mineralöldestillaten, sowie in Leucht- und Schmieröldestillaten.* Beschreibung eines *Apparates zur Best. von Carbüren in Erdölen* durch Lösen in fl. SO_2 und Best. der ungelösten gesättigten KW-stoffe. Der App., dessen Einzelheiten im Original nachgesehen werden müssen, wird von der Firma Dr. ROB. MUENCKE, G. m. b. H., Berlin N 4, Chausseestr. 8, geliefert. (Chem.-Ztg. **38**. 391. 24/3.) JUNG.

L. Blum, *Bestimmung des Kalkes und der Magnesia in Erzen und Schlacken.* Bei der Best. von *Ca* und *Mg* in *Erzen* und *Schlacken* werden bei der einmaligen Fällung der Sesquioxyde mit NH_4OH nicht unbedeutende Mengen Ca u. Mg zurückgehalten; bei zweimaliger Fällung ist der Ammoniakniederschlag zwar frei von Ca und Mg, aber in den stark NH_4Cl-haltigen Lsgg. werden Ca und Mg unvollständig gefällt. Durch die kombinierte Natriumacetatbrommethode mit partieller Filtration läßt sich eine vollständige Trennung des Ca und Mg von Fe, Mn, Al und H_3PO_4 erreichen. Es ist ohne Einfluß, ob die Fällung des Magnesiumammoniumphosphats in der Kälte oder in der Hitze erfolgt. Für die Best. des Mg ist das Na_2HPO_4 dem $NaNH_4HPO_4$ vorzuziehen. (Stahl u. Eisen **34**. 487—91. 19/3. Esch a. d. Alzette.) JUNG.

G. D. Lander und J. J. Geake, *Jodometrische Bestimmung von Arsen, Kupfer und Eisen.* Vff. haben das Verf. von AVERY und BEANS (vgl. AVERY, Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1096; C. **1903**. II. 1473) nachgeprüft und in einer großen Zahl von Fällen seine Brauchbarkeit erwiesen und seine Anwendbarkeit nach verschiedenen Richtungen hin erweitert. So läßt sich das erwähnte Verf. außer auf Gemische von Cu und As_2O_3 auch auf Gemische von Cu und As_2O_5 anwenden; in solchem Falle muß zuvor die As_2O_5 durch SO_2 zu As_2O_3 reduziert werden, und es darf nur H_2SO_4 zugegen sein. In gleicher Weise kann das Verf. auch auf Gemische von As und Ferrisalzen angewendet werden. Weiterhin wird gezeigt, daß die Gleichung $CuX_2 + 2KJ = CuJ + J + 2KX$ nach Zusatz von Kaliumnatriumtartrat und Dicarbonat quantitativ umkehrbar ist, so daß es möglich ist, Cupro- u. Cuprisalze in Gemischen miteinander jodometrisch zu bestimmen. Verss., Ferrosalze in gleicher Weise zu bestimmen, befriedigten nicht in dem Maße wie bei Cuprosalz. (The Analyst **39**. 116—21. März. [4/2.*].) RÜHLE.

William M. Thornton, *Die Verwendung des Ammoniumsalzes von Nitrosophenylhydroxylamin („Cupferron") bei der quantitativen Trennung von Titan und Eisen.* Durch Fällung des Eisens in Ggw. von *Weinsäure* kann Titan im angesäuerten Filtrat von Eisensulfid durch *„Cupferron"* quantitativ gefällt werden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **37**. 173—78. Febr. [6/1.] Kent Chem. Lab. of YALE Univ.) JUNG.

Hans Meyer und **Karl Steiner**, *Notiz zur Bestimmung des Alkyls am Stickstoff.* Bei der Best. des an N gebundenen Alkyls nach HERZIG u. MEYER werden die nach: $RR_1NCH_3 + HJ = (RR_1NHCH_3)J$ entstandenen quaternären Salze durch Hitze in RR_1NH und CH_3J zers. Wenn sich H an Stelle von R und R_1 befindet, d. h. wenn die Substanz während der Rk. Methylamin abspaltet, so ist ein glatter Reaktionsverlauf dadurch in Frage gestellt, daß das Methylaminjodhydrat mit den Dämpfen des HJ merklich flüchtig ist. Es wird daher die Umsetzung des Methylaminsalzes zu CH_3J und Ammoniumjodid nur unvollkommen erfolgen, u. man ist genötigt, die HJ wiederholt in das Doppelkölbchen zurückzubringen u. zu erhitzen. — Die Methylimide der Benzolpolycarbonsäuren (*Phthalsäuremethylimid*, das weiße *Pyromellitsäuremethylimid*, *Trimethylmellimid*) werden durch HJ leicht zu Methylamin und Carbonsäure verseift; analog verhält sich *Benzoesäuremethylamid.* — In derartigen Fällen wird man an Stelle der N-Methylbest. nach HERZIG und MEYER am besten mit KOH verseifen, das Methylamin in titrierter S. auffangen u. volumetrisch bestimmen. (Monatshefte f. Chemie 35. 159—61. 28/2. 1914. [4/12.* 1913.] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HÖHN.

L. Moser und **O. Schmid**, *Die Bestimmung des Kohlenoxyds durch gelbes Quecksilberoxyd. Gelbes* und *rotes Quecksilberoxyd* verhalten sich gegen *Kohlenoxyd* verschieden. Nur das erstere ist dazu geeignet, CO in CO_2 bei 100° quantitativ überzuführen. Vergleichende Verss. mit diesem Verf. und anderen Methoden zur CO-Best. zeigten seine Brauchbarkeit für analytische Zwecke. CO läßt sich mittels Quecksilberoxyd von Wasserstoff und Methan trennen. H wird partiell oxydiert, Methan bei 100° nicht verändert. CO_2 kann in derselben Probe gleichzeitig durch Vorschaltung einer Waschflasche mit Barytwasser bestimmt werden. Bezüglich der Versuchsanordnung und der Einzelheiten des Verf. muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 217—33. 3/3. Analyt. Lab. d. techn. Hochschule Wien u. Lab. d. Dynamitfabrik NOBEL, Preßburg.) JUNG.

E. Riegler, *Eine colorimetrische Bestimmungsmethode des Eiweißes.* Eine alkal. *Eiweißlösung* löst *Kupferoxyd* auf. Die Intensität der violetten Färbung ist der Eiweißmenge proportional. Eiweiß kann auf diesem Wege colorimetrisch quantitativ bestimmt werden. Um den Eiweißgehalt im Harn festzustellen, wird das Eiweiß in Zentrifugierröhrchen mit β-Naphthalinsulfosäure gefällt, der Nd. mit 3%ig. NaOH-Lsg. behandelt, 20%ige Kupfersulfatlsg. zugesetzt, wieder zentrifugiert und der Eiweißgehalt im Colorimeter bestimmt. (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 242—45. 3/3. Jassy.) JUNG.

Remy, *Beitrag zur Prüfung der Himbeersäfte nach Angabe des Deutschen Arzneibuches, Ausgabe 5.* Die Prüfungsvorschriften des D. A.-B. 5 genügen oftmals nicht zur einwandfreien Begutachtung von Himbeersäften. Vf. gibt Methoden, die ergänzend wirken: 1. Best. des Extrakt- und Alkoholgehaltes. Einwiegen von genau 25 g Saft in einen geeichten 100 ccm-Kolben, auffüllen zur Marke mit W. bei 15°. Best. der D. Inhalt des hierzu benutzten Pyknometers in einen Erlenmeyerkolben spülen (nicht mehr wie 25 ccm). Aus der Lsg. den A. abdestillieren, wobei der Pyknometer als Vorlage dient. Auffüllen und D. des Destillats bestimmen. Ist s = D. der Saftlsg., s_1 = D. des alkoholhaltigen Destillats, so ist $1 + s - s_1$ = D. der entgeisteten Saftlsg. Aus den DD. Extrakt und A. nach WINDISCH berechnen. — 2. Best. der Gesamtacidität. 10 g Saft mit W. verd. u. w. mit $^1/_{10}$-n. NaOH titrieren (Indicator: Tüpfeln auf Lackmuspapier, bis blaues nicht mehr gerötet, rotes nur schwach gebläut wird). Berechnen auf Citronensäure. 1 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH = 0,0064 g Citronensäure. — 3. Best. der Mineral-

bestandteile und der Alkalinitätszahl. 20 g Saft auf einen Asbestteller in Pt-Schale vorsichtig eindampfen, auf kleiner Flamme verkohlen, Kohle mit W. ausziehen, Filter nebst Ungel. weißbrennen und wss. Lsg. abdampfen. Zur Best. der Alkalinitätszahl erwärmt man die Asche mit 20 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 und etwas W., titrieren mit $^1/_{10}$-n. KOH. Indicator Cochenille oder Methylorange. Die Alkalinitätszahl wird stets für 100 g Saft berechnet nach der Formel: $z = \frac{100 \times n}{a \times 10}$, wobei a = angewandte Substanzmenge, n = verbrauchte ccm $^1/_{10}$-n. Säure, z = Alkalinitätszahl ist. — 4. Nachweis eines Zusatzes von Capillär- bezw. Stärkesirups durch Polarisation. Wird bestimmt nach dem Verf. von JUCKENACK. — 5. Prüfung auf fremde Farbstoffe. Die Prüfung des D. A.-B. 5 durch Ausschütteln mit Amylalkohol gibt oft Veranlassung zu Trügschlüssen. Zum Nachweis von Teerfarbstoffen wendet man am besten die Ausfärbung des Saftes auf gebeizter Wolle an, Kirschsaft wird am besten nach der Methode SCHÖNBEIN nachgewiesen, beruhend auf der Blausäurerk. des Destillats mit $CuSO_4$-Lsg. und Guajactinktur, hervorgerufen durch die aus den Kirschsteinen in den Kirschsaft gelangte HCN. — 6. Nachweis von Konservierungsmitteln. Neben Salicylsäure ist zu prüfen auf Ameisensäure, Flußsäure, Benzoesäure und deren Salze, ferner Zimtsäure, die hauptsälich in Form des Konservierungsmittels Phenacrol in den Handel kommt, und auf Abrastol (= β-Naphtholcarbonsäure). — 7. Anhaltspunkte zur Beurteilung der Himbeersäfte. Es empfiehlt sich, die erhaltenen Werte %ig auf Rohsaft zu berechnen, wobei sich der Rohsaft aus der Differenz von 100 und dem Extraktgehalte ergibt. Der Extraktgehalt soll 65% betragen, wobei Schwankungen von 3% nach beiden Seiten gestattet sein sollen. Säfte mit künstlicher Färbung und mit Stärkesirup sind zu beanstanden. Himbeersäfte mit weniger als 0,170%, resp. Rohsäfte mit weniger als 0,370% Mineralbestandteilen sind einer Wässerung oder Nachpresse verdächtig. Der Säuregehalt, berechnet als Citronensäure, soll bei Rohsaft über 1% betragen. (Apoth.-Ztg. **29**. 258—60. 28/3.)
GRIMME.

J. Thöni, *Untersuchungen über die hygienisch-bakteriologische Beschaffenheit der Berner Marktmilch mit Berücksichtigung des Vorkommens von Tuberkelbacillen.* Es sollte an reichhaltigem Versuchsmaterial ein möglichst genauer Einblick erhalten werden in die hygienische Beschaffenheit der für den menschlichen Verbrauch bestimmten Milch im Stadtbezirke Bern, u. ferner sollten auch Anhaltspunkte dafür beschafft werden, welche Untersuchungstechnik eine schnelle und für praktische Erfordernisse möglichst erschöpfende Auskunft über den gesundheitlichen Zustand der Milch gibt. Auf die Einzelheiten der umfangreichen Arbeit kann nicht eingegangen werden. Die Ergebnisse der Unterss. sind: 28,8% der untersuchten Proben (71 von 246 Proben) erwiesen sich nach Tuberkuloseprüfung und Leukocytenprobe als abnorm u. zeigen somit die Notwendigkeit intensiver hygienischer Kontrolle der Marktmilch. Bei den Unterss. erwies sich die Leukocytenprobe als das empfindlichste Reagens, wenn das Sediment einer genauen mkr. oder kulturellen Prüfung unterzogen wird. Wenig Zeit nimmt die Gärprobe in Anspruch und gibt dabei doch wichtige Anhaltspunkte; sie sollte auch stets ausgeführt werden. Die Tuberkuloseprüfung ist für eine schnelle Prüfung zu zeitraubend, desgleichen die Keimzahlbest. Die Katalaseprobe u. die Alizarolprobe sind für die Marktmilchkontrolle nicht empfindlich genug, haben sich aber bei Unters. von Einzelgemelken bewährt. Somit eignen sich für die ständig durchzuführende hygienische Kontrolle der Marktmilch die Leukocytenprobe u. die Gärprobe, denen ferner noch die sogen. Schmutzprobe anzuschließen wäre. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **5**. 9—92. Lab. d. schweiz. Gesundheitsamtes.) RÜHLE.

Feyen, *Über eine einfache Methode zur Fettbestimmung der Lebertranemulsionen mittels der in jeder Apotheke vorhandenen Geräte.* 20 g Emulsion werden mit 180 ccm W. durch Schütteln gemischt. 20,0 g der Mischung = 2 g Emulsion werden in einem graduierten 100 ccm-Zylinder mit 10 ccm A. und je 25 ccm Ä. und PAe. durchgeschüttelt; nach dem Absitzen pipettiert man 25 ccm der äth. Lsg. ab und verdampft das Lösungsmittel. Rückstand × 100 = % Lebertran. (Pharmaz. Ztg. **59**. 252. 28/3. Köln a/Rh. Rolandapotheke.) GRIMME.

Clemens Grimme, *Zur Untersuchung von Kakaobutter.* Bezugnehmend auf die Mitteilung von BOHRISCH u. KÜRSCHNER (vgl. S. 1224) berichtet Vf. über eine neue, äußerst geschickte *Fälschung von Kakaobutter.* Die beiden zur Unters. vorliegenden Proben unterscheiden sich so gut wie gar nicht von echter Kakaobutter, weder im Aussehen, noch in ihren Konstanten (s. Original). Verdächtig war nur die Farbe der Fettsäuren und ihr E. Während reine Proben weiße bis hellgelbe, äußerst fein krystallinische Fettsäuren von E. 48,8—49,2° lieferten, waren sie bei den fraglichen Proben grobkörnig krystallinisch, die Oberfläche des Schmelzflusses erstarrte stets höckerig. F. 44,9—45°. Der Beweis der Verfälschung konnte wie folgt geführt werden: Die kritische Lösungstemp. reiner Proben in 2 Tln. absol. Ä. betrug 79,5—80,5°, die der verfälschten 76°; die mit dem gleichen Volumen Eg. erhaltenen Werte betrugen 65—69, resp. 35°. Durch Krystallisation aus der dreifachen Menge einer Mischung von 3 Tln. Ä. + 1 Tl. A. wurden bei den echten Proben Glyceride vom F. 56—57,4°, bei den verfälschten vom F. 39,5—40,9° erhalten. (Pharm. Zentralhalle **55**. 285—88. 26/3. Hamburg. Inst. f. angew. Botanik.) GRIMME.

Clemens Grimme, *Über eine neue, äußerst geschickte Verfälschung von Kakaobutter.* Die Arbeit des Vfs. deckt sich im wesentlichen mit dem im vorstehenden Referat Ausgeführten. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **21**. 47—49. März. 74—75. April. Hamburg. Inst. f. angew. Botanik.) GRIMME.

A. Eibner und **K. Wilisch**, *Über die Thermozahlen fetter Öle und ihre Beziehungen zu den Jod- und Hexabromidzahlen.* Es wird über Verss. berichtet, durch die der Einfluß des Mengenverhältnisses zwischen Öl und Säure bei der Ausführung der *Maumenéreaktion* auf die zu erzielende Höchsttemp. ermittelt werden sollten. Es wurde gefunden, daß die gleiche Menge konz. H_2SO_4 umso größere Mengen eines Öles zu verändern vermag, je höhere Tempp. es bei der Probe ergibt. Die Konz. der H_2SO_4 spielt bei der Maumenéreaktion eine bedeutende Rolle. Aus den Tabellen ist ein Abfall der Thermozahl mit der Konz. der S. zu erkennen. Als besonders geeignet erwies sich 96,2—92,5%ig. Säure. Bei gleichbleibender Menge S. u. unzureichender Menge Öl findet eine Temperaturzunahme bis zur Erreichung des Maximums bei 18 g Öl statt, sodann sinkt bei weiterer Vergrößerung der Ölmenge die Temp. langsam, so daß die vierfache Ölmenge annähernd denselben Wärmeaffekt ergibt wie die einfache. Es ergab sich, daß die von TORTELLI (Gazz. chim. ital. **34**. II. 185; Chem.-Ztg. **29**. 530; C. **1905**. I. 1734) für Olivenöl angegebene Normalthermozahl von 44,7 nicht das bei gleichbleibender Menge S. erreichbare Maximum ist, und daß die Rk. der Olivenöle mit H_2SO_4 nicht regellos verläuft, sondern wahrscheinlich der Hauptsache nach in e i n e m Vorgang besteht (Sulfurierung). Es ergab sich nur ein Ansteigen der Temp. mit wachsender Ölmenge. Das erreichbare Temperaturmaximum erhält man bei dem Verhältnis 1 Teil H_2SO_4 u. 2 Tle. Öl. Die Thermozahl für Olivenöl von 44,7 ist also keine Konstante, weil TORTELLI seine Verss. nicht bis zu abfallender Temp. fortsetzt u. weil Olivenöle je nach ihrer Herkunft verschiedene Wärmeeffekte ergeben. Die Methode der Ölunters. durch die Maumenéreaktion läßt ebenso wie die Jodadditions- u. die Hexabromidmethode die

natürlichen Unterschiede in der Zus. der verschiedenen Handelssorten technisch reiner Olivenöle erkennen. Verss. mit Erdnußölen ergaben, daß diese Öle dem Gesetz der Abhängigkeit der Ölmenge von jener der H_2SO_4 ebenso wie Olivenöle folgen. Die gefundene Maximalthermozahl stimmte mit der von TORTELLI gefundenen (50,6) überein. Auch Rüböle zeigten bezüglich des anfänglichen Ansteigens und nachfolgenden Abfallens der Temp. das gleiche Verhalten wie Oliven- und Erdnußöle. Aus vergleichenden Tabellen ergibt sich, daß bei Rübölen Beziehungen zwischen der relativen Höhe der Jod-, Maumené- u. Hexabromidzahlen bestehen, aber nicht in dem Sinne von TORTELLI, sondern nur für ein und dasselbe Individuum einer Gruppe derselben Klasse von fetten Ölen. Es zeigt sich, daß auch das Material des Rührers auf die Höhe der Thermozahl Einfluß hat. Unter gleichen Versuchsbedingungen werden bei Verwendung von Rührern aus Eisen, Zinn u. Aluminium ganz verschiedene Wärmewerte erhalten. Wahrscheinlich spielen katalytische Vorgänge eine Rolle. Es wurden zu den weiteren Verss. nur Platinrührer verwendet. Verss. mit Leinöl wurden wieder aufgegeben, weil die Ermittlung des zur Maximaltemp. führenden Verhältnisses zwischen Öl und Säuremenge gleicher Konz. nicht gelang. Da Olivenöle verschiedener Herkunft nach MAUMENÉ mit der gleichen H_2SO_4 verschiedene Wärmewerte liefern, ist eine genaue Ermittlung der Verschnitte von Erdnußölen mit Olivenöl nur dann möglich, wenn die Herkunft von letzterem bekannt ist. Die Verwendung eines Mittelwertes der Thermozahl für Olivenöle nach TORTELLI kann daher kein genaues Resultat geben. Verss. mit Leinöl-Olivenölmischungen führten zu dem Ergebnis, daß die nach der MAUMENÉ-TORTELLI-Mischmethode berechneten Thermozahlen für Leinöl Funktionen jener der benutzten Olivenöle sind. Weitere Verss. mit Paraffinöl als Mischmaterial ergaben bei zu heftig reagierenden Ölen sehr gute Resultate. Eine neue Maumenéprobe wurde ausgearbeitet. Als Apparatur dient das Thermoleometer. Öl und H_2SO_4 (92,5%ig.) müssen vor Beginn des Vers. eine halbe Stunde in demselben Raum gestanden haben. Man wägt das Öl in das Thermogefäß, rührt ca. 2 Min. um, liest die Temp. ab u. läßt unter fortwährendem Rühren 10 ccm H_2SO_4 in 40 Sek. zufließen u. rührt weiter, bis das Temperaturmaximum erreicht ist. Die Differenz zwischen Anfangs- u. Endtemp. ist die gesuchte Temperaturerhöhung. Die anzuwendenden Ölmengen sind verschieden, je nach Art der Öle. Es wird die Menge Öl verwendet, die mit 10 ccm H_2SO_4 die größtmögliche Temperaturerhöhung liefert. Die nach dieser Methode ausgeführten Unterss. geben befriedigende Resultate. (Farbenzeitung **19**. 861—65. 17/1.; 902—5. 24/1.; 965—69. 31/1.; 1019—22. 7/2.; 1068—71. 14/2. Vers.-Anst. u. Auskunftsstelle für Maltechnik. Techn. Hochschule. München.)

JUNG.

P. Sisley und **Frehse**, *Einwirkung der Diazoderivate auf die pflanzlichen Öle.* (Vgl. H. KREIS, Chem.-Ztg. **28**. 956; C. **1904**. II. 1522.) Das *p-Nitrobenzoldiazochlorid* gibt mit einer Reihe pflanzlicher Öle schöne u. beständige Färbungen. Zur Darst. des Reagenses löst man 1,4 g p-Nitranilin in 2,8 ccm HCl, D. 1,18, u. 10 ccm W. h. auf, setzt zur h. Lsg. auf einmal 30 ccm k. W. hinzu, kühlt auf 10—14° ab, läßt auf einmal 8 ccm 10%iger $NaNO_2$-Lsg. zufließen, rührt unter Kühlung, bis klare Lsg. erfolgt ist, u. füllt dann auf 100 ccm auf. Das Reagens ist einige Tage im Dunkeln haltbar. Die Rk. wird in der Weise ausgeführt, daß man 10 ccm Öl mit 5 ccm 20%iger Na-Acetatlsg. schüttelt und dem Gemisch einige Tropfen des Reagenses zusetzt. Bei einer Reihe von Ölen entsteht eine mehr oder weniger lebhafte braunrote bis johannisbeerrote Färbung, deren Maximum nach etwa einer Viertelstunde erreicht ist. Öle, bei denen die Rk. negativ ausfällt (Oliven- und Sonnenblumenöl), zeigen eine schwach orangegelbe Färbung. Positiv ist die Rk. beim Arachis-, Sesam-, Baumwollsamen-, Mais-, Ricinus-, Colza-, Lein-, Wallnuß-, Mohn-, Haselnuß- u. Chinaholzöl. Auf diese Weise ist ein Zusatz von 10% Ara-

chisöl zum Olivenöl deutlich erkennbar. Der die Rk. verursachende Stoff ist offenbar phenolartiger Natur, da die freien Fettsäuren die Rk. nicht mehr geben. Das Ranzigwerden gewisser Öle beeinträchtigt die Empfindlichkeit der Rk. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 295—98. 20/3. [10/2.]; Ann. des Falsifications **7**. 130—32. März. Lyon.) DÜSTERBEHN.

E. Riegler, *Eine einfache colorimetrische Bestimmung des Zuckers im Harn.* Die Methode besteht darin, den entsprechend verd. Harn (1 ccm) mit einem Überschuß von einer *alkalischen Glycerin-Kupferlsg.* (10 ccm) zu erhitzen u. die zurückbleibende blaue Färbung mit Hilfe des AUTENRIETH-KÖNIGSBERGERschen Colorimeters colorimetrisch zu vergleichen. Die alkalische Glycerin-Kupferlsg. ist eine mit der Zeit unveränderliche Lsg. u. ist daher auch als qualitatives Reagens auf Zucker im Harn zu empfehlen. (Ztschr. f. anal. Ch. **53**. 245—49. 3/3. JASSY.) JUNG.

A. Klein und **F. Visser**, *Über die Methoden zur Bestimmung der Bakterienmenge menschlicher Faeces.* Die Kulturmethoden und die Wägungsmethode nach STASSBURGER sind ungeeignet zu Best. der *Bakterienmenge in menschlichen Faeces.* Die Zählungsmethode der Vff. (s. im Original) ist bis jetzt die einzig richtige Methode, um die Gesamtzahl der Bakterien zu bestimmen. (Folia Microbiologica, Holländ. Beiträge zur ges. Mikrobiologie **2**. 1—24. Sep. von den Vffn. Univ. Groningen.) SCHÖNFELD.

Paul Baumann, *Bemerkungen zur physikalischen Farbensynthese und Farbenanalyse.* Prinzip und Handhabung der BAUMANNschen Farbentonkarte, deren Ähnlichkeit mit der CHEVREULschen und RADDEschen Skala entgegen GRANDMOUGIN (S. 1225) mehr äußerlicher Art ist, werden kurz beschrieben. Vf. macht auch auf einige Mängel der Farbensynthese mittels Kreiseln u. der Lichtsubtraktionsmethoden aufmerksam. (Chem.-Ztg. **38**. 359. 17/3. [7/2.] Aue im Erzgebirge.) HÖHN.

H. Wolff und **E. Scholze**, *Über Kolophoniumbestimmung in Firnissen, Ölen und Seifen.* Die bekannten Methoden zur Best. von *Kolophonium* in Firnissen, Ölen u. Seifen werden verglichen. Die Vff. schlagen zwei neue Methoden, eine schnelle titrimetrische und eine gravimetrische, vor, die auf der Verseifung der Fettsäureester mit H_2SO_4 in methylalkoh. Lsg. beruhen. (Chem.-Ztg. **38**. 369—70. 19/3. u. 382—83. 21/3. Friedrichstädt. öffentl. chem. Lab. Berlin.) JUNG.

Technische Chemie.

I. C. Olsen, *Luft- und Wasserreinigung durch Ozon.* Vf. bespricht die Ozonisation des Wassers und diejenige der Luft in New Yorker Schulräumen. Er fand in letzterem Falle eine starke Verminderung der Bakterienzahl. Das Ozon sterilisiert den Staub, welcher in den Kleidern, am Fußboden u. an den Möbeln sitzt. (Gesundheitsingenieur **37**. 237—39. 28/3. Brooklin.) PROSKAUER.

H. E. Annett, *Bericht über die Dattelpalmenzuckerindustrie in Bengalen.* Der Palmenzucker wird hauptsächlich von der wilden Dattelpalme (Phoenix sylvestris) gewonnen. Nach einigen geschichtlichen u. statistischen Angaben wird die Kultur der Dattelpalme, das Zapfverf. und die Ausbeute an Saft einzelner Bäume besprochen. Drei Dattelpalmensäfte hatten die in der Tabelle angegebene Zus. (%). Die Dichte der drei Säfte betrug 1,0557, 1,0524 und 1,0523. Die Asche hatte

	1.	2.	3.
Zucker	11,61	10,62	8,41
Reduzierender Zucker	0,83	0,96	3,58
Asche	—	0,24	0,15
Eiweißkörper	0,31	0,30	0,21
Entsprechend N	0,05	0,048	0,034
CO_2 als Na_2CO_3	0,14	0,65	—
Wasser	86,44	87,20	87,12

folgende Zus. (%): K_2O 55,08, Na_2O 7,85, CaO 0,48, MgO 2,51, CO_2 13,30, Cl_2 12,89, SO_3 4,64, P_2O_5 1,57, unl. Al_2O_3 0,82, l. Al_2O_3 0,86. Weiterhin wird die Fabrikation besprochen u. Vorschläge zur Hebung der Industrie erörtert. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1914**. 209—19.) RÜHLE.

H. Pellet, *Die langsame Saturation. Die Wirkung der Saturation. — Analyse des Schaumes. Einwirkung der Magnesia.* Vf. bespricht an Hand seiner Erfahrungen die beiden Arbeiten von ANDRLÍK und STANĚK (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **37**. 231; C. **1913**. I. 1071) und STANĚK (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **38**. 64; C. **1913**. II. 2179). Insbesondere wird auf die Analyse des Schaumes eingegangen, der wegen ihrer Schwierigkeit ganz besondere Sorgfalt zuzuwenden ist. Wird MgO-haltiger Kalkstein verwendet, so erschwert das dann im Schaum vorhandene $MgCO_3$ die Analyse des Schaumes wesentlich, da es W. hartnäckig festhält und erst bei der Glühhitze abgibt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **31**. 554—63. Februar.) RÜHLE.

Camille Matignon, *Ein neues Verfahren zur Behandlung der Destillationsrückstände des Weines.* Beschreibung des Gärverf. von EFFRONT zur Aufarbeitung der Destillationsrückstände des Weins und zur Gewinnung der dabei gebildeten Basen, Fettsäuren und des Glycerins. (Chem.-Ztg. **38**. 386—87. 24/3. Collége de France. Paris.) JUNG.

S. Kroll, *Nenndorfer Schwefelseife. — Jacobis Schwefelseife.* Die erstere Schwefelseife (I. u. II.) wird von G. A. H. LAUENSTEIN, Celle, die zweite (III. u. IV.) von Apother A. JACOBI, Gr. Nenndorf, in zwei verschiedenen Stärken in den Handel gebracht. Bei der ersteren Schwefelseife werden die natürlichen Ndd. der Nenndorfer Quellen, bei der letzteren die Ndd. der Grover-Schwefelquellen verarbeitet:

	I.	II.	III.	IV.
Wasser	19,50	15,80	15,10	11,30
In A. l. Bestandteile (Seife)	84,50	71,40	90,20	82,80
In A. unl. Bestandteile (Quellenndd.)	15,20	28,10	9,50	17,16
davon in SS. unl. (Silicate, Humus)	10,60	22,60	4,70	9,80
S in dem in A. l. Anteil	0,64	1,26	2,17	3,17
S in dem in A. unl. Anteil	0,35	0,35	0,21	2,49
Gesamt-S	0,99	1,61	2,38	5,66

Die Quellenndd. scheinen bei der ersteren Seife in trocknem, bei der letzteren in feuchtem Zustande zugesetzt zu werden. (Apoth.-Ztg. **29**. 234. 235. 21/3. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Vittore Ravizza, *Über einige vermutlich durch elektrolytische Reduktion in der Rauherei hervorgerufene Flecken.* In gefärbtem und nachchromiertem Wollgewebe aufgetretene Flecken erwiesen sich als durch Reduktion des Farbstoffes in Be-

rührung mit Zink hervorgerufen; Wrkg. vagabundierender Erdströme ist wahrscheinlicher anzunehmen als Elementbildung infolge Berührung anderer Metalle mit dem Zn. (Färber-Ztg. **25.** 113—14. 15/3.) HÖHN.

P. Heermann, *Zur Theorie der Seidenbeschwerung.* II. (Chem.-Ztg. **38.** 193 bis 195. 10/2. 211—13. 12/2. — C. **1914.** I. 1035.) HÖHN.

Paul Weyrich, *Über einen bei Kunstseide durch „Säurefraß" entstehenden Fehler und seine Verhütung.* Die als „Abgefressenwerden" bezeichnete Veränderung von Färbungen auf *Nitrokunstseiden* beim Trocknen ist wie das Morschwerden der Faser (vgl. HERRMANN, Färber-Ztg. **24.** 6; C. **1913.** I. 970) auf Ggw. labiler *Celluloseschwefelsäureester* zurückzuführen. Diese Ester erleiden schon durch die beim Färben verwendeten schwach dissoziierten SS., wie Ameisen- u. Essigsäure, eine weitgehende Zers.; extrahiert man Nitroseiden bis zum Verschwinden der Sulfatrk. mit destilliertem W. und kocht dann 20 Min. mit 5%ig. Essigsäure, so erhält man in den meisten Fällen, besonders bei Seiden, die die Stabilitätsprobe nicht aushalten, kräftige Barytfällung. Eine vollständige Abspaltung der H_2SO_4 läßt sich jedoch auch durch 8-maliges Kochen mit Essigsäure nicht erzielen. Die durch die im schwach sauren Färbebad eingeleitete Zers. entstandenen geringen Mengen H_2SO_4 beschleunigen die Zers. der noch vorhandenen Ester, besonders bei Konzentration durch Trocknung und Capillarität. — Zur Vermeidung des „Abfressens" macht man am besten die H_2SO_4 im Entstehungszustand sofort unschädlich durch Einverleiben von Salzen schwacher SS., wie essig-, milch-, ameisensaures Na, Borax etc. in die Faser, indem man z. B. dem letzten Bad 8—12% eines dieser Salze (Na-Acetat gibt die günstigsten Resultate) zusetzt. — Eine Befreiung der Nitrokunstseide von labilen Schwefelsäureverbb. läßt sich anscheinend ohne Beeinträchtigung der Festigkeitseigenschaften durch Erhitzen mit Natriumacetat etc. auf 140° bewirken; dabei verbleiben in der Faser noch stabilere, nicht schädlich wirkende Schwefelsäureverbb., die erst beim Kochen mit verd. HCl Schwefelsäure abspalten. (Färber-Ztg. **25.** 114—18. 15/3.) HÖHN.

Lehr- und Versuchsgasanstalt des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern an der Technischen Hochschule Karlsruhe, *Berichte über Gaskohlen.* Untersuchungsergebnisse über die Zollvereinskohle, die Kohle: General Blumenthal, sächsische Kohle: Zauckerode (Schmiedekohle), Ruhrkohle: Pluto, Ruhrkohle: Consolidation, oberschlesische Kohle: Emmagrube (Stück), Saarkohle: Friedrichstal, Ruhrkohle: Nordstern, Saarkohle: Mittelbexbach, Ruhrkohle: Zeche De Wendel bei Hamm i. W., Ruhrkohle: Rhein, Saarkohle: Spittel, niederschlesische Kohle: Fuchsgrube, niederschlesische Kohle: Fürstensteinergrube, oberschlesische Kohle: Reckeschacht. (Journ. f. Gasbeleuchtung **56.** 1092. 1/11. 1138. 15/11. 1163. 22/11. 1189. 29/11. 1219. 6/12. 1246. 13/12. 1274. 20/12. 1304. 27/12. 1913. **57.** 20. 3/1. 163. 14/2. 183. 2/2. 211. 28/2. 234. 7/3. 284. 21/3. 331. 4/4. 1914.) PFLÜCKE.

Ernst Schmatolla, *Über chemische Vorgänge in Generatorgaskanälen.* Der Vf. hat beobachtet, daß bei Inbetriebsetzung von Gasfeuerungsanlagen, namentlich für Steinkohle, die Hauptkanäle schon nach einer Woche gereinigt werden mußten, da sich eine dicke Kruste eines Gemisches von Teer u. Ruß angesetzt hatte, daß aber bei Einhaltung einer gewissen Temp. die zweite Reinigung erst nach einem Monat vorgenommen werden mußte. Die kalten Wandungen befördern zuerst die Kondensation von Teer, bei 450° ungefähr verläuft die Einw. des im Generatorgas befindlichen Kohlenoxyds auf den anhaftenden Ruß nach der Formel $2\,CO + C = CO_2 + 2\,C$. In dem Maße wie die Temp. steigt, werden die Bedingungen für diesen Rück-

bildungsprozeß ungünstiger, für die Praxis dagegen günstiger, bei etwa 700—800° wirkt nur noch das im Gase enthaltene CO_2, auf den Ruß nach der Formel ein $CO_2 + C = 2CO$. Diese Vorgänge kann man benutzen, um die Kanäle wenigstens teilweise während des Betriebes zu reinigen, indem man die Beschickung frischer Kohle zeitweilig unterbricht, wodurch man ein sehr h. Generatorgas erhält, welches in den Leitungen einen Überschuß an C begierig aufnimmt; ein graphitartiger Rückstand läßt sich damit jedoch praktisch nicht entfernen. Es empfiehlt sich in jedem Fall, die Gaskanäle geradlinig u. verhältnismäßig kurz zu machen, damit sie auch mechanisch leicht zu reinigen sind. (Chem.-Ztg. **38**. 409—10. 28/3. New York.)
JUNG.

George S. Rice, L. M. Jones, J. K. Clement und **W. L. Egy**, *Untersuchungen über Kohlenstaubexplosionen im Versuchsbergwerk.* Durch systematisches Studium der Vorgänge bei künstlich hervorgerufenen Kohlenstaubexplosionen suchen die Vff. dahin zu gelangen, geeignete Maßnahmen zur Verhütung oder Einschränkung derselben vorzuschlagen. Zwecks möglichster Annäherung an die Verhältnisse in der Praxis liegen die Versuchsstollen in einem speziell für diesen Zweck eingerichteten Bergwerk. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **9**. 2—5. 1/1. 27—30. 15/1. 45—47. 1/2. 65—68. 15/2. 87—89. 1/3. 107—9. 15/3. Bull. 56 des Bureau of mines. Washington. Deutsch bearbeitet von D'AVIS.) HÖHN.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 272736 vom 13/6. 1913. [8/4. 1914].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Heißfärben von Pelzfellen.* Es wurde die Beobachtung gemacht, daß eine Behandlung der Pelzhaare mit Formaldehyd diese außerordentlich günstig für das Färben beeinflußt, so daß sie nur mit etwa $^1/_3$ der sonst erforderlichen Chlorkalkmenge gechlort zu werden brauchen, um mit Säurefarben in tiefen Tönen u. selbst schwarz gefärbt werden zu können. Dadurch wird es ermöglicht, sämtliche Wollfarben auch auf Pelzfelle zu färben. Die Formaldehydbehandlung kann mit der Chromgerbung zusammen oder von ihr getrennt ausgeführt werden. Sie kann auch so ausgeführt werden, daß sie auf das Haar beschränkt bleibt, u. die Haut nicht mit dem Formaldehyd in Berührung kommt.

Kl. 8m. Nr. 272737 vom 15/6. 1913. [7/4. 1914].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zum Färben von Pelzen, Haaren, Federn u. dgl.* Es wurde gefunden, daß der als Nebenprod. bei der Vanillinfabrikation entstehende *2-Oxy-3-methoxybenzaldehyd* sich zum Färben von Pelzen, Haaren, Federn u. dgl. verwenden läßt; er erzeugt ein sehr schönes, klares, grünliches Gelb, das insbesondere zum Nuancieren u. Übersetzen Verwendung finden kann.

Kl. 12c. Nr. 272983 vom 13/7. 1912. [16/4 1914].

Ernst Fromme, Soest, *Verfahren zum Auskrystallisieren von Salzen u. dgl. aus Lösungen durch Abkühlung.* Die Lsg. wird unter einem den Atmosphärendruck übersteigenden Druck mit beträchtlicher Geschwindigkeit durch eine Kühlvorrichtung hindurchgetrieben. Hierbei wird die Verstopfung der Kühler durch die Krystalle, z. B. Chlorkalium, vermieden, und die Krystalle sind reiner als die ohne Überdruck gewonnenen.

Kl. 12i. Nr. 272608 vom 29/7. 1913. [6/4. 1914].

Eugen Hoefling, Berlin-Halensee, *Reaktionstürme.* Durch eine wendeltreppenähnliche Aussetzung werden die Gase usw. gezwungen, einen langen Reibungsweg und Mischungsweg zu durchströmen und außerdem rotierend die fl. Bestandteile leicht abzusondern.

Kl. 12i. Nr. 272609 vom 30/4. 1913. [6/4. 1914].

George François Jaubert, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Wasserstoff durch Einwirkenlassen einer konzentrierten Alkalihydratlösung auf Silicium, Aluminium oder deren Legierungen mit Eisen oder Mangan.* Das Verf. besteht darin, die Dichte des Gemisches dadurch herabzusetzen, daß man dem Alkalihydrat ein geeignetes Emulgiermittel zusetzt, z. B. Paraffin, unverseifbares Fett, Vaseline usw., und die Konzentration der Reaktionsmasse während der ganzen Dauer der Rk. dadurch konstant hält, daß man das während der Rk. verschwindende W. in gleichem Maße wieder ersetzt, zum Zweck, trotz Arbeitens in sehr konz. Lsg. dem Gemisch eine starke Leichtflüssigkeit zu erhalten und auf diese Weise eine gleichmäßigere u. raschere Gasentw. pro Oberflächeneinheit des Entwicklers zu erzielen.

Kl. 12i. Nr. 272610 vom 5/6. 1913. [6/4. 1914].

(Die Priorität der britischen Anmeldung vom 1/7. 1912 ist beansprucht.)

Orlando Sumner, London, *Apparat zur elektrolytischen Herstellung einer Bleichlösung aus Alkalichloridlösungen, bei welchem die Anode und die Kathode durch eine Zwischenwand voneinander getrennt sind*, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennwand unter einem Winkel zur Lotrechten angeordnet ist, wobei die Anode, bezw. die Anoden gleichfalls unter einem Winkel zur Lotrechten, vorzugsweise parallel zu der erwähnten Trennwand, liegen. Die automatische Zirkulation der Fl. und das Entweichen von Wasserstoff ohne Verlust an Chlorgas werden in besonders hohem Maße erreicht, wenn die Kathode in einem konischen, bezw. trichterförmigen Behälter angeordnet wird, dessen weiteres Ende oben liegt, wobei die Kathode in diesem Behälter lotrecht steht oder unter irgendeinem gewünschten Winkel gelagert ist. Die Anode oder die Anoden werden in geeignetem Abstand von der Außenfläche der Behälterwandung angeordnet und vorzugsweise unter einem solchen Winkel zur Lotrechten, daß durch das von ihnen aufsteigende Chlorgas die automatische Zirkulation befördert wird.

Kl. 12k. Nr. 272638 vom 14/10. 1910. [6/4. 1914].

Nikodem Caro, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff bei hohem Druck und erhöhter Temperatur unter Anwendung eines Katalysators.* Es wird als Metallbeimischung für den Natronkalk, Kalikalk oder dergl. *Titan* oder *Vanadin* oder ein Gemenge beider verwendet. Diese Katalysatoren sind weniger empfindlich gegen sonst als Kontaktgifte wirkende Verunreinigungen als die Metalle der Eisengruppe.

Kl. 12k. Nr. 272674 vom 16/3. 1911. [6/4. 1914].

Ottokar Serpek, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Ammoniak durch Einwirken von Alkialuminatlösungen auf Aluminiumnitrid*, dadurch gekennzeichnet, daß eine Aluminatlsg. in so geringer Menge verwendet wird, daß das Alkali nicht ausreicht, um das im *Nitrid* enthaltene Aluminium in AlO·OK überzuführen. Dadurch ist es möglich, auch die an Alkali schwächeren, im Betriebe entstehenden Laugen ohne weiteres wieder zu verwenden.

Kl. 12k. Nr. 272985 vom 22/10. 1913. [17/4. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 269658; C. 1914. I. 712.)

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Verarbeitung des Gaswassers.* Die stärkere Beheizung des Ammoniakwassers, durch welche ein völliges Abtreiben des im Ammoniakwasser enthaltenen Ammoniaks bewirkt wird, soll dadurch erreicht werden, daß in der Rollschicht der Retortenöfen mehrere Verdampfungsgefäße hintereinander geschaltet angeordnet sind.

Kl. 12i. Nr. 272790 vom 19/4. 1913. [8/4. 1914].

Ernst Schütz, Cöln, *Verfahren zur Herstellung von kaustischen Alkalien aus Alkalicarbonat*, dadurch gekennzeichnet, daß man die kohlensauren Alkalien mit Ätzkalk in trockenem Zustande innig mischt, dem Gemisch nur so viel W. zusetzt, als zur Löschung des Kalkes erforderlich ist, und die bei dieser Rk. noch nicht kaustisierte Menge von Alkalicarbonat dann in bekannter Weise weiter kaustisiert.

Kl. 12o. Nr. 272738 vom 12/4. 1913. [6/4. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 269937; C. 1914. I. 716.)

Konsortium für Elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Darstellung von Persäuren aus Aldehyden.* Es wurde gefunden, daß die Darst. der Persäuren durch Einw. von Sauerstoff auf Aldehyde (unter Abkühlung und Fernhaltung schädlicher Verunreinigungen) erheblich beschleunigt werden kann, wenn man Metallverbb. als Katalysatoren zusetzt. Als besonders wirksam werden die Verbb. des Chroms, Kobalts, Eisens, Urans, Vanadins genannt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von *Acetpersäure* aus *Acetaldehyd.*

Kl. 12p. Nr. 272614 vom 15/12. 1912. [4/4. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 265725; früheres Zus.-Pat. Nr. 269749; C. 1914. I. 590.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe.* Es wurde gefunden, daß man zu Kondensationsprodd. der Anthrachinonreihe, die zur Herst. von Farbstoffen dienen sollen, gelangt, wenn man α-Arylaminoanthrachinone oder die aus diesen erhältlichen Acridinkörper mit Naphtholen und Chlorzink verschmilzt. Das Prod. aus *1-β-Naphthylaminoanthrachinon* oder dem entsprechenden Acridinkörper und *β-Naphthol* beim Erhitzen mit Chlorzink auf 190 bis 210° ist identisch mit Kondensationsprodd. aus 1-Aminoaminoanthrachinon und 2 Mol. β-Naphthol. Das Prod. aus *1-β-Naphthylaminoanthrachinon* u. α-Naphthol ist ein dunkel braunrotes Krystallpulver, l. in H_2SO_4 mit blauer Farbe. Das *1-β-Naphthylaminoanthrachinon* krystallisiert aus Xylol in roten, zu Warzen vereinigten Nadeln, unl. in k. 65%ig. H_2SO_4, beim Erwärmen geht es in Lsg. unter B. der *Acridinverb.*, gelbe, flache Prismen, F. 215°, ll. in konz. HCl, beim Verdünnen der Lsg. scheidet sich das rote Chlorid ab.

Kl. 12p. Nr. 272687 vom 21/1. 1913. [6/4. 1914].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Verbindungen des paranucleinsauren Quecksilbers mit Alkalien*, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder paranucleinsaures Quecksilber in Alkalien löst und mit Alkohol behandelt oder Paranucleinsäure mit Alkalien neutralisiert und dann mit Quecksilberchlorid und Alkohol behandelt. Das *paranucleinsaure Quecksilbernatrium* und *-kalium* ist ll. in W. mit neutraler Rk. Die Verbb. sollen für Injektionszwecke verwendet werden.

Kl. 12p. Nr. 272688 vom 21/1. 1913. [8/4. 1914].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Verbin-*

dungen des paranucleinsauren Quecksilbers mit Gerbsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder paranucleinsaures Quecksilber mit Tanninlsgg. behandelt oder paranucleinsaures Quecksilber in Alkalien löst u. dann mit Tanninlsgg. behandelt oder paranucleinsaures Natrium mit Quecksilberchloridlsgg. und Tanninlsgg. behandelt. Das *paranucleinsaure Quecksilbertannat* ist ein gelbliches Pulver, unl. in W. und SS., aus der Lsg. in $^1/_{10}$-n. Natronlauge wird es durch SS. unverändert gefällt. Die neuen Verbb. sind zum inneren Gebrauch als Antiluetica geeignet.

Kl. 12q. **Nr. 272689** vom 29/3. 1913. [7/4. 1914].

Isaac Mc Dougall, Sidney Mc Dougall und **Fred Howles**, Manchester, England, *Verfahren zur Extraktion von Phenolen aus Steinkohlen- oder Holzteerölen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Trennung der Phenole von den neutralen KW-stoffen durch Behandeln des betreffenden Teeröles mit einem Gemisch aus A. und W. bewirkt. Es gelingt auf diesem Wege, die Phenole vollständig von den KW-stoffen zu trennen.

Kl. 12r. **Nr. 272725** vom 24/10. 1911. [8/4. 1914].

Eleonore Josefine Johanna Pampe, Heidelberg, **Bruno Otto Alexander Pampe** und **Otto Alfred Robert Pampe**, Halle a. S., *Verfahren zur kontinuierlichen Destillation von Holz.* In den Teerblasen wird eine bestimmte Temp. durch Einschaltung eines Membranregulators aufrechterhalten.

Kl. 17g. **Nr. 272675** vom 26/10. 1910. [7/4. 1914].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 29/11. 1909 ist anerkannt.)

Raoul Pierre Pictet, Berlin-Wilmersdorf, *Kolonnenapparat zur Gewinnung von reinem Sauerstoff aus der Luft*, bei welchem die im mittleren Teile der Kolonne eingeführte Luft den von oben herabrieselnden fl. Stickstoff durchdringt, der in einer zur Beheizung der Kolonne dienenden Rohrschlange verflüssigt wird. Diese Rohrschlange ist durch alle Schalen der Kolonne nach oben geführt, um die Zone der stärksten Heizwrkg. je nach dem Drucke, unter dem der gasförmige Stickstoff in der Schlange gehalten wird, nach Belieben verlegen zu können.

Kl. 18a. **Nr. 272727** vom 13/3. 1910. [7/4. 1914].

Eugen Fochtenberger, Mannheim, *Verfahren zum Mischen von Metallen mit weit voneinander liegenden Schmelzpunkten unter Einführung eines Metalles von geringerem Schmelzpunkt in besonderer Verpackung.* Es wird das Zusatzmetall in Hohlkörper aus Sorelzement eingeschlossen und alsdann der anderen M. zugesetzt.

Kl. 22a. **Nr. 272862** vom 27/6. 1912. [11/4. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von für die Farblackfabrikation geeigneten Azofarbstoffen.* Man erhält Azofarbstoffe, welche Lacke von ausgezeichneten Eigenschaften liefern, wenn man *o,p-Dichlorbenzoyl-1,8-aminonaphthol-4,6-disulfosäure* mit unsulfierten Diazoverbb. (ausgenommen p-Chlordiazobenzol) vereinigt. An Stelle des o,p-Dichlorbenzoylderivates kann man auch die Monochlorbenzoylderivate verwenden.

Kl. 22a. **Nr. 272863** vom 27/6. 1912. [11/4. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von für die Farblackfabrikation geeigneten Azofarbstoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die *Benzoyl-1,8-aminonaphthol-4,6-disulfosäure* mit den Diazoverbb. des m-Toluidins, m-Xylidins oder der Aminophenolalkyläther vereinigt.

Kl. 22a. Nr. 272864 vom 27/6. 1912. [11/4. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 272863; s. vorst. Ref.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von für die Farblackfabrikation geeigneten Azofarbstoffen.* Es wurde gefunden, daß man einen Azofarbstoff erhält, der gleichfalls Lacke von sehr großer Klarheit, aber von sehr blaustichiger, nämlich blauvioletter Nuance liefert, wenn man an Stelle der in dem Hauptpat. genannten Diazoverbb. diejenige aus α-Naphthylamin benutzt.

Kl. 22a. Nr. 272975 vom 3/6. 1911. [11/4. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von roten basischen Disazofarbstoffen*, darin bestehend, daß man die Diazoverbb. von *Aminobenzylpyridin* oder *Aminophenyltrimethylammoniumchlorid* mit *Kresidin* kuppelt, weiter diazotiert u. mit *1,3-Dioxychinolin* kombiniert. Die Prodd. sind rote basische Disazofarbstoffe, die den bekannten roten basischen Azofarbstoffen an Lichtechtheit ihrer Ausfärbungen auf Kunstseide überlegen sind.

Kl. 22d. Nr. 272843 vom 14/3. 1911. [9/4. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen.* Es wurde gefunden, daß die Indophenolsulfosäuren, welche man durch Kondensation von Nitrosophenol oder dessen Substitutionsprodd. oder durch Oxydation von p-Aminophenol oder dessen Substitutionsprodd. mit den Kondensationsprodd. aus Benzidin u. Naphthylaminsulfosäuren erhalten kann, in der Schwefelschmelze zu wertvollen Schwefelfarbstoffen führen. Die den *Indophenolsulfosäuren* zugrundeliegenden Kondensationsprodd. werden durch Verschmelzen von Benzidin einerseits, mit Naphthylaminsulfosäuren (z. B. 1,7-, 1,8-, 1,2-Naphthylaminsulfosäure, 1,4,8-Naphthylamindisulfosäure und sonstigen) andererseits, mit oder ohne Zusatz eines Lösungs- oder Suspensionsmittels, dargestellt. Die Herst. der Indophenolsulfosäuren erfolgt in üblicher Weise durch Zusammenoxydieren von p-Aminophenol oder dessen Substitutionsprodd. mit den erwähnten Sulfosäuren; sie stellen in W. unl., in verd. Natronlauge l. Körper dar. Die Schwefelschmelze kann mit Alkalipolysulfid in verschiedenen Verhältnissen mit oder ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels (W., A., Glycerin, Phenol, Kresol usw., bezw. Metallsalzes, z. B. eines Kupfersalzes) bei wechselnden Tempp. ausgeführt werden. Der Kupferzusatz erweist sich als vorteilhaft zur Erzeugung grüner Farbstoffe, während ohne Kupferzusatz mehr blaue bis grünblaue Farbstoffe erhalten werden.

Kl. 28a. Nr. 272678 vom 11/10. 1912. [6/4. 1914].

Karl Evler, Berlin-Friedenau, *Verfahren zur Herstellung von Formaldehydleder.* Die Herst. des Leders geschieht durch eine Kombinationsgerbung mit einer Formaldehyd, Fett oder Öl, sowie Magnesiumsilicat enthaltenden wss. Emulsion.

Kl. 30i. Nr. 272976 vom 2/5. 1911. [14/4. 1914].

Schülke & Mayr, Hamburg, *Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Desinfektionsmitteln*, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalisalze der Halogensubstitutionsprodd. von Phenolen und ihren Homologen bei Ggw. von W. auf Fette oder Öle bei gewöhnlicher Temp. einwirken läßt.

Kl. 39b. Nr. 272995 vom 9/11. 1912. [15/4. 1914].

Samuel Cleland Davidson, Belfast, Irland, *Verfahren zur Gewinnung von Kautschuk aus den Milchsäften*, darin bestehend, daß den Milchsäften solche alkal. Salze zugesetzt werden, die sich bei dem nachfolgenden, die Koagulation des

Kautschuks bewirkenden Zusatz von SS. oder sauren Salzen durch Schwefelabgabe zersetzen.

Kl. 40a. Nr. 272654 vom 30/7. 1912. [6/4. 1914].

Emil Baur, Zürich, und **Oskar Nagel**, Wien, *Verfahren zur Gewinnung von Edelmetallen aus sehr verdünnter Lösung, im besonderen Meerwasser*, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Lsg. befindlichen Edelmetallsalze durch Adsorption an Stoffen mit großer Oberflächenentw., wie Kohlenpulver, Faserstoffe, Kieselgur, kolloides Eisenhydroxyd und ähnliche, der Lsg. entzogen werden.

Kl. 40b. Nr. 272996 vom 20/3. 1913. [15/4. 1914].

Harry Ormiston Ormiston, Rockdale b. Sydney, *Verfahren zur Herstellung von Aluminiumlegierungen*, darin bestehend, daß man metallisches Nickel, Kupfer, Zinn, Blei und Aluminium in eine geschmolzene Mischung von Borax und den Sulfaten von Kupfer (eventuell auch Nitrat), Quecksilber, Cadmium, Nickel und eventuell Magnesium einbringt, wobei eine Grundlegierung entsteht, aus welcher man durch weiteres Legieren mit Aluminium und Zusätzen von Zinn, Blei, Kupfer oder Nickel das Endprod. herstellt.

Kl. 42h. Nr. 272814 vom 5/8. 1913. [9/4. 1914].

Emil Abderhalden, Halle a. S., *Selbsttätiger Auswechsler für fortlaufende polarimetrische Untersuchungen.* Es wird dem die symmetrisch gelagerten Polarisationsröhren enthaltenden Gestell unter Vermittlung von Mitnehmerstiften, Hebeln, Anschlägen u. dgl. eine absatzweise Bewegung von demselben Uhrwerk aus erteilt, das zur Drehung der vorderen Nikols, bezw. der Registriertrommel verwendet wird.

Kl. 42i. Nr. 272705 vom 28/8. 1913. [7/4. 1914].

Max Hofsäss, Karlsruhe i. B., *Apparat zur Bestimmung der Entzündungsgeschwindigkeit von Gasen durch Messung des Innenkegels der Flamme.* Das Neue besteht darin, daß ein Bunsenbrenner an seinem unteren Teil mit einem Druckregler zur Einstellung eines konstanten Druckes, sowie mit einem Druckmesser u. an seinem oberen Teil mit einer Einrichtung zur unmittelbaren Messung oder photographischen Registrierung der Höhe des Innenkegels der Flamme versehen ist.

Kl. 48a. Nr. 272763 vom 21/5. 1911. [8/4. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 265551; C. **1913**. II. 1534.)

Electro-Chemical Rubber and Mannfacturing Company, New Jersey, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung eines Antimon neben anderen Metallen enthaltenden Elektrolyten zum galvanischen Überziehen eines Körpers mit einer antimonhaltigen Legierung*, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad durch gleichzeitige Auflösung des Antimons und der anderen Metalle mit S. hergestellt wird.

Kl. 48d. Nr. 272731 vom 7/5. 1912. [7/4. 1914].

Wolframlampen Akt.-Ges., Augsburg, *Verfahren zum Zuspitzen des Drahtes auf chemischem Wege beim Ziehprozeß*, dadurch gekennzeichnet, daß das einzuziehende Drahtende durch ein chlorierendes oder sulfurierendes Schmelzbad von anorganischen Chlor- oder Schwefelverbb. abgelöst wird. Es wird z. B. Wolframdraht in einem Bad von Antimonpentachlorid zugespitzt.

Kl. 80b. Nr. 272916 vom 7/3. 1912. [14/4. 1914].

Chemische Fabrik Rhenania, Aachen und **Anton Messerschmitt**, Stolberg, Rhld., *Verfahren zur Verarbeitung alkalihaltiger Gesteine auf Alkalien und Portland-*

zement, bei welchem das durch Glühen der Gesteine mit Kalkstein erhaltene Aufschließungsprodukt durch Auslaugen von den Alkalien befreit und die Rückstände durch Brennen in Zement übergeführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß Gemische von kieselsäurereichen (z. B. Urgesteinen) mit tonerdereichen (z. B. jungvulkanischen) Gesteinen als Ausgangsmaterial verwendet werden.

Kl. 85a. Nr. 272772 vom 2/4. 1912. [8/4. 1914].

E. O. Scheidt, Terijoki, Finnland, *Verfahren zur Sterilisation von Flüssigkeiten und Gasen mittels ultravioletter Strahlen in Vakuumrohren*, gekennzeichnet durch die Verwendung undurchsichtiger Quarzrohre.

Kl. 85b. Nr. 273026 vom 1/10. 1913. [16/4. 1914.]

(Die Priorität der amerik. Anm. vom 8/10. 1912 ist beansprucht.)

Leavitt-Jackson Engineering Company, New York, *Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen von Wasser oder anderen Flüssigkeiten durch Einführung von chemisch wirksamen Stoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß der Zutritt des Stoffes durch die Größe seiner Gewichtsabnahme geregelt wird, so daß jederzeit unabhängig vom Druck oder der Temp. ein gleichbleibendes Stoffgewicht in eine bestimmte Menge der Fl. eingeführt wird.

Bibliographie.

Andresen, M., Das latente Lichtbild, seine Entstehung und Entwicklung. Halle 1913. 8. VIII u. 61 SS. m. 4 Figuren. Mark 2,40.

Berichte des Verbandes der Laboratoriums-Vorstände an Deutschen Hochschulen. Heft 15. Leipzig 1913. gr. 8. 75 SS. Mark 2.

Beringer, C. and J. J., Textbook of Assaying. 13. édition. London 1913. 8. 476 pg. with figures. cloth. Mark 10,50.

Biltz, H., Experimentelle Einführung in die Unorganische Chemie. 5. Auflage. Leipzig 1913. gr. 8. m. 15 Figuren. Leinenband. Mark 3,50.

Bizzarri, D., Tabelle di Analisi chimica qualitativa dei Corpi inorganici. 3. edizione. Torino 1913. 4. 216 pg. Mark 4,50.

Blake, F. C., General Chemistry Laboratory Manual. London 1913. 8. cloth. Mark 8,50.

Christiansen, C., Über Natronzellstoff, seine Herstellung und chemischen Eigenschaften. Berlin 1913. gr. 8. VI u. 155 SS. Mark 5.

Cohen, J. B., Organic Chemistry for advanced Students. Volume II. London 1913. 8. 436 pg. with figures. cloth. Mark 16,50.

Vol. I. 1907. 640 pg. with fig. cloth. Mark 22.

Fichter, F., Anleitung zum Studium der chemischen Reaktionen und der qualitativen Analyse. 2. Auflage. Stuttgart 1913. 8. VI u. 118 SS. m. Schreibpapier durchschossen. Leinenband. Mark 3,60.

Handbuch der Pathogenen Mikroorganismen. Herausgegeben von **W. Kolle** und **A. v. Wassermann**. 2., vermehrte Auflage. (8 Bände.) Bd. III. Jena 1913. gr. 8. III u. 1199 SS. mit 3 colorierten Tafeln u. 53 Figuren. Mark 39.

— Dasselbe. Band VII. Jena 1913. gr. 8. IV u. 1109 SS. mit 22 Tafeln (16 coloriert) u. 372 Figuren. Mark 45.

Ferner bisher vollständig erschienen: Bd. I. 1912. 1067 SS. mit 3 Tafeln u. 154 Fig. Mark 33,50. — Bd. II. 1. Hälfte. 1913. 795 SS. mit 30 zum Teil color. Fig. Mark 25. — Bd. VI. 1913. 640 SS. mit 10 Tafeln u. 87 Fig. Mark 26.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von **J. Tröger** und **E. Baur**. Für 1910. Heft 11—13. Braunschweig 1913. gr. 8. SS. XX u. 721—2240 (v. Teil II). Mark 38.

Jahresbericht für 1910, jetzt vollständig in 2 Teilen, 1717 und 2260 SS. Mark 158.

Kahlenberg, L., Chemistry and its Relations to daily Life. London 1913. 8. cloth. Mark 5,70.

Kempf, R., Tabelle der wichtigsten organischen Verbindungen, geordnet nach Schmelzpunkten. Braunschweig 1913. 8. XI u. 135 SS. Leinenband. Mark 8,80.

Köhlers Medizinal-Pflanzen in naturgetreuen Abbildungen mit ausführlichem Text. Band IV (Ergänzungsband II), bearbeitet von **G. Schellenberg** u. **W. Brandt**. Gera 1913. 4. colorierte Tafeln m. Text. — Lieferung 2—4: 9 Tafeln m. 24 SS. Text. Jede Liefg. 2.

Band I—III. 1883—98. 283 color. Tafeln m. Text. Mark 72, in Halbjuchtenbänden Mark 88.

Parke, J., Cyanide Process of Gold Extraction. 5. edition. London 1913. 8. 362 pg. with plates and illustrations. cloth. Mark 8,80.

Pellerano, L., L'Autocromista e la pratica elementare de la Fotografia a colori. Milano 1913. 12. XXX e 544 pg. c. 38 tavole colorate. Mark 3.

Schultz, G., Farbstofftabellen. 5., umgearbeitete u. vermehrte Auflage der Tabellarischen Übersicht der im Handel befindlichen künstlichen organischen Farbstoffe von **G. Schultz** u. **P. Julius**. (In 11 Lieferungen.) Berlin 1913. Lex. 8. — Liefg. 9 u. 10: SS. 321—400. Jede Liefg. Mark 3.

Spence, D., Lectures on India Rubber. Being the official account on the Proceedings of the Conference held in connection with the international Rubber and allied Trades Exhibition. London 1911. London 1912. roy. 8. 332 pg. with figures. cloth. Mark 10,30.

Strunz, F., Die Vergangenheit der Naturforschung. Beitrag zur Geschichte des menschlichen Geistes. Jena 1913. 8. VI und 198 SS. m. 12 Tafeln. Mark 4.

Torrey, J., and **Manders, A. S.**, The Rubber-Industry. Being the official report of the Proceedings of the International Rubber Congress, London 1911. London 1912. roy. 8. 478 pg. with figures. cloth. Mark 15,80.

Vanino, L., Handbuch der präparativen Chemie. Hilfsbuch für das Arbeiten im chemischen Laboratorium. (2 Bände.) Bd. I: Anorganischer Teil. Stuttgart 1913. gr. 8. XX u. 670 SS. mit 82 Figuren. Mark 18.

Vitali, D., Compendio di lezioni di Chimica Inorganica farmaceutica e tossicologica. Torino 1913. 8. 750 pg. c. figure. Mark 15.

— Compendio di lezioni di Chimica Organica farmaceutica e tossicologica. 2. edizione. Milano 1913. 8. 888 pg. c. figure. Mark 17.

Weinland, R., Anleitung für das Praktikum in der Gewichtsanalyse. 2. Auflage. Tübingen 1913. gr. 8. VIII u. 114 SS. mit 2 Figuren. Mark 2,60.

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

Wester, D. H., Anleitung zur Darstellung phytochemischer Übungspräparate. Berlin 1913. 8. XI u. 129 SS. mit 59 Figuren. Mark 3,60.

Willstätter, R., und **Stoll, A.**, Untersuchungen über Chlorophyll. Methoden und Ergebnisse. Berlin 1913. gr. 8. VIII u. 424 SS. mit 11 Tafeln u. 16 Figuren. Mark 13.

Schluß der Redaktion: den 13. April 1914.