Chemisches Zentralblatt.

1914 Band I. Nr. 24. 17. Juni.

Apparate.

A. Bolland, *Scheidetrichter mit Schliff.* Der *Scheidetrichter* mit Schliff (Fig. 47), dessen Kugel aus zwei Teilen besteht, und der das Ausschütteln von Substanzen bedeutend erleichtert, wird von der Firma FRANZ HUGERRHOFF, Leipzig, in den Handel gebracht. (Chem.-Ztg. **38**. 416. 31/3.) JUNG.

Neues Dreieck *zum Glühen von kleinen Schmelztiegeln im Laboratorium.* Das *Dreieck* (vgl. Fig. 48) besteht aus einem Band von verzinktem Eisen oder Nickelin; die Steinchen aus Tonmasse sind nach der Größe des Tiegels verschiebbar. Das Dreieck wird von der Firma J. H. BÜCHLER, Breslau I, Altbüßerstraße, in den Handel gebracht. (Chem.-Ztg. **38**. 391. 24/3.; Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 223. 21/4. [12/3.].) JUNG.

Fig. 47.

Fig. 48.

Fig. 49.

Eugene C. Bingham, *Ein neues Viscosimeter für allgemeinen Gebrauch in Wissenschaft und Technik.* Bei dem neuen App. des Vfs. läuft die zu untersuchende Fl. nicht infolge ihrer eigenen Schwere durch die Capillare, sondern wird mit einem Gasdrucke hindurchgedrückt. Das eigentliche Viscosimeter (Fig. 49) setzt sich in der Hauptsache, wie folgt, zusammen: Die Capillare aus unl. Glas besteht aus den Stücken *EF* und *CH*. Das durchzupressende Volumen Fl. wird durch die Marken *B* und *D* bestimmt. Vor allem ist darauf zu achten, daß das Volumen von *C* genau gleich dem von *K* ist, und daß *C* und *K* die gleiche Form haben. Ebenfalls muß das Volumen *AB* gleich *HJ* sein. Die Abmessungen ergeben sich aus der Zeichnung. Der App. wird eingesetzt in ein Wärmebad, welches Thermometer und Rührvorrichtung enthält. Die beiden Schenkel des Viscosimeters sind verschlossen durch ein System von 2 Glasrohren, an welches 3-Wegehähne so montiert sind, daß der Druck einmal auf den einen, einmal auf den anderen Schenkel ausgeübt werden kann. Zum vollständigen App. gehört

noch ein Trockenrohr für das Gas, ein Manometer u. ein Gefäß mit komprimiertem Gas nebst Zuleitungsrohr. — Zur Ausführung von Messungen wird das eigentliche Viscosimeter zunächst mit staubfreiem W., A. und Ä. gespült und durch Durchsaugen von durch Watte filtrierter Luft getrocknet. Alsdann gibt man die zu prüfende Fl. in M, bis sie in den rechten Schenkel eintritt, drückt dann mit Gas nach, bis sie bei A überläuft. Die Menge der Fl. muß so bemessen sein, daß sie unter Druck genau mit der Marke H abschließt. Ist Konstanz der Temp. eingetreten, schaltet man den Gasdruck auf den linken Schenkel ein u. liest Druck und Temp. ab, während die Fl. von A auf B fällt. In diesem Augenblicke beginnt die eigentliche Messung, die beendet ist, wenn der Menicus D erreicht ist. Bei weiterem Fallen von D auf E wird nochmals Druck u. Temp. registriert. Durch Umschalten des Gasdruckes auf den rechten Schenkel kann der Vers. wiederholt werden.

Die Berechnung der Viscosität erfolgt nach der Formel:

$$\eta = \frac{\pi g r^4 t p}{8 V l} - \frac{m n \varrho V}{8 \pi t l},$$

worin $\pi = 3{,}1416$, g die Beschleunigung durch die Schwerkraft, r der Radius der Capillare in cm, t die Zeit in Sekunden, p der Druck in g pro qcm, V das Volumen der Fl. in ccm u. l die Länge der Capillare bedeutet. Der zweite Teil der Formel enthält die Korrektur für den Verlust an kinetischer Energie, wobei n der Inhalt der Capillare, ϱ die Dichte der zu untersuchenden Fl. u. m konstant $= 1{,}12$ ist. Des weiteren werden Angaben gemacht zwecks Eichung des App. mit einer Standardfl. (W.), wodurch sich die Berechnungsformel noch vereinfachen läßt. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. Bezugsquelle für den ganzen App.: EIMER und AMEND, New York. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 233—37. März 1914. [25/11. 1913.] Richmond. Va. Richmond College.) GRIMME.

Allgemeine und physikalische Chemie.

R. de Baillehache, *Über die Definierung des Liters und die Dichte des Wassers im metrischen System.* Die 3. Allgemeine Konferenz für Gewichte und Maße hat das *Liter* folgendermaßen definiert: Die Volumeinheit ist für Präzisionsbestst. das Vol., welches die M. von 1 kg reinem Wasser beim Maximum seiner D. und bei normalem Atmosphärendruck einnimmt; dies Vol. heißt Liter. Bei Vol.-Bestst. von geringerem Genauigkeitsgrade kann das Kubikdezimeter als gleichwertig mit dem Liter angesehen werden. Nach dieser Definition ist das Liter also nicht mehr eine Einheit des metrischen Dezimalsystems. Vf. schlägt dem Internationalen Komitee für Maße und Gewichte folgende Resolution zur Annahme vor: Bei volumetrischen Bestst., deren Genauigkeit größer als $^1/_{30000}$ ist, wird als D. des reinen *Wassers* bei der Temp. seines Dichtemaximums und bei normalem Druck der Wert 1,000027 angenommen („normale Dichte des Wassers"). Bei Vol.-Bestst. von geringerem Genauigkeitsgrad kann die D. des reinen W. beim Maximum der D. und bei normalem Druck gleich 1 gesetzt werden. (Ann. Phys. [9] 1. 344—46. April.) BUGGE.

F. H. Loring, *Atomgewichte* (vgl. S. 1799). Vf. ist der Ansicht, daß ein Teil der *Elemente* zusammengesetzt ist aus chemisch nicht trennbaren Komponenten mit ganzzahligen, voneinander verschiedenen At.-Geww. Durch geeignete Kombination lassen sich unter dieser Voraussetzung die experimentell bestimmten At.-Geww. aus ganzzahligen At.-Geww. berechnen; z. B.:

Chlor . . . . (40 × 1 + 35 × 10)/11 = 35,4545,
Eisen . . . . (55 × 1 + 56 × 10)/11 = 55,90,
Nickel . . . (55 × 1 + 59 × 10)/11 = 58,63,
Rhodium . . (100 × 1 + 103 × 10)/11 = 102,72,
Palladium . . (104 × 1 + 107 × 10)/11 = 106,72 etc.

(Chem. News **109**. 169—70. 9/4. [22/3.].) BUGGE.

F. A. H. Schreinemakers, *Gleichgewichte in ternären Systemen.* Vf. entwickelt die *Theorie der Gleichgewichte in Systemen aus drei Komponenten* unter der Annahme, daß die drei Komponenten sich auch im Dampf vorfinden, zunächst für den Fall, daß außer Fl. und Dampf eine feste Phase, und zwar eine ternäre Verb. auftritt, sodann für den Fall, daß noch eine zweite Phase auftreten kann. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **21**. 546—55. 8/11. [26/10.*] 844—57. 13/12. [30/12.*] 1912. 967—79. 19/2. 1913 [28/12.* 1912.]. 1103—16. 13/3. [25/1.] 1190—1204. 27/3. [22/2.*] 1354—67. 10/4. [22/3.*] 1419—32. 9/5. [25/4.*]; **22**. 8—21. 19/6. [31/5*.] 1913; Sep. v. Vf.) GROSCHUFF.

F. E. Bartell, *Negative Osmose* ist dann vorliegend, wenn, entgegen der Regel, die Fl. als Ganzes durch eine halbdurchlässige Membran in der Richtung von der konz. nach der weniger konzentrierten Lsg. fließt. Untersucht wurden hier *Lsgg. von Sulfaten, Chloriden, Nitraten und Acetaten in Porzellanzellen.* Die Lsgg. der K- und NH_4-Salze zeigten positive Osmose, ebenso die Lsgg. von Natriumsulfat, Natriumacetat u. Lithiumsulfat. Dagegen zeigten negative Osmose die Lsgg. von NaCl, LiCl, $ZnCl_2$, $MnCl_2$, $MgCl_2$, $NaNO_3$, $LiNO_3$, $Zn(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, $ZnSO_4$, $MnSO_4$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $MnSO_4$, $MgSO_4$, Zn-Acetat, Mn-Acetat. Ersetzte man die verdünntere Lsg. durch W., so ging die Fl. aus der Richtung der konz. Lsg. zur verdünnten. Bei Best. der Salzmenge, welche durch die Membran diffundiert war, ergab sich, daß die Membranen, welche die größte negative Osmose zeigten, die geringste Menge Salz durchließen. Die diffundierte Salzmenge richtet sich praktisch nach der Diffusionsgeschwindigkeit für den Fall, daß keine Membran da ist. In allen Verss. mit Nitraten und Chloriden zeigte sich negative Osmose, vorausgesetzt, daß das Anion eine etwas größere Wanderungsgeschwindigkeit als das Kation hatte. Und je größer der Unterschied in den Wanderungsgeschwindigkeiten von Anion und Kation war, um so stärker war der Durchfluß.

Es konnte gezeigt werden, daß die Erscheinung der negativen Osmose von dem Porendurchmesser der Membran abhängig ist. Negative Osmose von $MgCl_2$ in neutraler Lsg. besteht nur, wenn der Porendurchmesser der Porzellanmembran etwas kleiner als 0,4 μ ist. Die beobachteten Tatsachen scheinen darauf hinzuweisen, daß negative Osmose von der elektrischen Polarisation der Membrancapillaren abhängt, und ebenso scheint es wahrscheinlich, daß diese Polarisation in weiterem Umfange verursacht ist durch die ionische Adsorption an der Membran. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 646—56. April. [5/2.] Ann Arbor, Michigan. Univ.) LEIMBACH.

E. H. Büchner, *Kolloide und Phasenlehre.* (Vgl. Proc. Acad. Amsterdam **16**. 60. [1913].) Während die Ansicht, daß kolloide Substanzen und Lsgg. als zweiphasige Gebilde zu betrachten sind, in den letzten Jahren vorherrschend geworden ist, sucht Vf. zu zeigen, daß die Auffassung als einphasige Systeme ebenso gut begründet ist, u. daß die Phasenregel, mit gewissen Beschränkungen, dann ebenfalls anwendbar ist. Eine experimentelle Entscheidung zwischen beiden Auffassungen ist nicht möglich. Die einphasige Auffassung beseitigt einige Schwierigkeit, welche der anderen entgegenstehen (z. B. Verhältnis Mol/Volumen klein und Oberfläche/Vo-

lumen groß) und ist einfacher. (Kolloid-Zeitschrift **14**. 2—8. Jan. 1914. [30/10. 1913.] Amsterdam.) GROSCHUFF.

Raphael Ed. Liesegang, *Schalig-disperse Systeme.* (Forts. von Kolloid-Zeitschrift **12**. 269; C. **1913**. II. 924.) X. *Einfluß eines Wechsels der äußeren Verhältnisse auf die Entstehung von schalig-dispersen Systemen.* Durch die Bemerkung von E. KÜSTER (Beitrag zur entwicklungsmechan. Anatomie der Pflanzen, Heft 1, Jena 1913), daß auch ein äußerer Rhythmus ganz ähnliche Effekte wie ein innerer Rhythmus hervorzubringen vermöge, veranlaßt, diskutiert Vf. die Frage, ob es am fertigen Objekt Erkennungszeichen gibt, welche die eine oder andere Entstehungsart sicher oder wenigstens wahrscheinlich machen. Das Hauptkriterium für die innere rhythmische Ursache ist die Häufigkeit und der auf große Strecken hin vollkommen gleichbleibende Abstand der Ränder. Bei der Überwachung von Laboratoriumverss. kann man meist die Wrkgg. eines äußeren Rhythmus von den eines inneren unterscheiden. Bei der Beurteilung von fertigen Laboratoriumspräparaten und noch mehr von natürlichen Objekten ist die Unterscheidung oft noch sehr schwer. Die Empfindlichkeit für einen äußeren Wechsel, welchen man an flächenhaft entwickelten Gebilden beobachtet, darf man nicht ohne weiteres auch von dreidimensionalen annehmen. Bei Gebilden, die durch eine zentripetale Diffusion entstehen, ist ein Mangel an Absätzen nicht immer ein Zeichen für eine ununterbrochene Zufuhr. (Kolloid-Zeitschrift **14**. 31—34. Jan. 1914. [5/11. 1913.] Frankfurt a. M.) GROSCHUFF.

Knud Estrup, *Einige Studien zur qualitativen Elektrolytadsorption.* Die Arbeit ist eine umgeordnete Zusammenfassung dreier früherer Abhandlungen des Vf. (Oversigt over det kgl. danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger **1912**. 127 u. 237; **1913**. 13; C. **1912**. II. 2007; **1913**. II. 1102; vgl. auch Ztsch. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **11**. 8: C. **1912**. II. 2008). (Kolloid-Zeitschrift **14**. 8—29. Jan. 1914. [13/10. 1913.] Kopenhagen.) GROSCHUFF.

Theodore W. Richards, *Der kritische Punkt und die Bedeutung der Größe b in der van der Waalsschen Gleichung.* Der Wert von b für CO_2 vermindert sich mit sehr hohen Drucken, obgleich er für mäßige Drucke ungefähr konstant ist, für H und CO_2 ist er wahrscheinlich von der Temperatur beeinflußt in Abhängigkeit von dem für a angenommenen Wert. Bei dem einatomigen Gas He hat er einen entschieden negativen Temperaturkoeffizienten. Diese Abnahme von b mit steigender Temperatur deutet darauf hin, daß die He-Atome beim Zusammenstoß zusammengedrückt werden u. bei höheren Temperaturen mehr, weil die kinetische Energie des Zusammenstoßes dann größer ist. Außerdem wird vermutet, daß unverbundene Atome mit steigender Temperatur keine Ausdehnung erfahren. In mehratomigen Molekülen ist das anders. Da b wohl eine Funktion der wirklichen Lage der Moleküle ist, so muß man annehmen, daß die Moleküle die Lage, welche sie beim Zusammenstoß annehmen, ändern können. Wenn die Atome und Moleküle also zusammendrückbar sind, so wird VAN DER WAALS' Schluß, daß b gleich dem vierfachen Volumen des Moleküls ist, hinfällig. Man muß annehmen, daß die Moleküle in Wirklichkeit beträchtlich mehr Platz einnehmen. Man kann sogar annehmen, daß das tatsächliche Molekularvolumen selbst größer als b ist, vielleicht etwa dem kritischen Volumen gleichkommt. In der Tat nimmt b bei einer Temperatur etwas über dem Kp. in vielen Fällen sehr nahe den Raum der entsprechenden Fl. ein. Das zeigt wieder, daß die Moleküle in gasförmigem Zustande etwas größer als b sind.

Die angenäherte, wie wohl oft ungenügende Übereinstimmung der VAN DER WAALSschen Gleichung beim kritischen Punkte ist vielleicht weniger bezeichnend

als gewöhnlich angenommen wird. Die Kontinuität zwischen der Fl. u. dem gasförmigen Zustande existiert vermutlich nur beim kritischen Punkt. Die kritische Temperatur ist durch die Annahme bestimmt, daß es der Punkt ist, wo die kinetische Energie der Moleküle eben noch ausreicht, um sie zu trennen, wenn der äußere Druck genügt, um die molekularen Oberflächen in Berührung zu bringen. Daher kann das kritische Volumen etwa das Volumen der nicht zusammenhängenden Moleküle sein.

Aus diesen Schlüssen ergibt sich klar, daß die Theorie zusammendrückbarer Atome eine genügende Erklärung liefert für die mangelnde Übereinstimmung der VAN DER WAALSschen Gleichung und der Gleichung von den korrespondierenden Zuständen, welche aus ihr abgeleitet ist. Man sollte erwarten, daß die letztere Gleichung besser stimmt als die erstere, weil dieselben Arten von Abweichungen in verschiedenen Gasen häufig vorkommen, und die Vergleichungsmethode sie ausschalten kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 617—34. April. [26/1.] Cambridge, Mass. WOLCOTT GIBBS Memorial Lab. of HARVARD Univ.)
LEIMBACH.

G. Gouy, *Über das Absorptionsvermögen des elektrischen Bogens für seine eigenen Strahlungen.* Durch frühere Messungen (vgl. Ann. Chim. et Phys. [5] **18**. 75) wurde ermittelt, um welchen Betrag die Intensität der Linien eines von einer gefärbten Flamme erzeugten *Emissionsspektrums* wächst, wenn der Durchmesser der Flamme verdoppelt wird, d. h. wenn eine mit dieser Flamme identische zweite Flamme durch die erste hindurchstrahlt. Man erhält so unmittelbar das Absorptionsvermögen der Flamme für die Gruppe von Strahlungen, welche die betreffende Linie konstituiert. Diese Unterss. wurden auf den *elektrischen Bogen* ausgedehnt, in dem *Calcium* und *Strontium* zur Verdampfung gelangten. Die Ergebnisse bestätigen die bei der Unters. von Flammen gefundenen Resultate; insbesondere ergab sich wie früher, daß man niemals eine vollständige Undurchlässigkeit des Dampfes für die Linie beobachtet, die er emittiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1057—60. [14/4.*].)
BUGGE.

E. Sernagiotto und **A. Baron Hoschek**, *Über vermeintliche chemische Veränderungen am Lichte.* Die Arbeiten von INGHILLERI (Ztschr. f. physiol. Ch. **71**. 105; **73**. 144; **80**. 64; C. **1911**. I. 1349; II. 940; **1912**. II. 1289) sind nachgeprüft worden. Eine *B. von Methylalkohol aus Formollsg.* und H_2O unter Einw. des Sonnenlichts wurde nicht beobachtet; ebensowenig die *B. von Methylformiat* aus Formaldehyd u. CH_3OH. Das aus Formaldehyd, CH_3OH u. NH_3 unter der Einw. des Sonnenlichts entstehende „neue Alkaloid" hat sich als Hexamethylentetramin erwiesen. *Buttersäure* wird aus Glycerin und Oxalsäure unter Einw. des Sonnenlichts nicht gebildet. (Ztschr. f. physiol. Ch. **90**. 437—40. 4/5. Bologna. Chem. Univ.-Lab.)
HENLE.

Lüppo-Cramer, *Kolloidchemie und Photographie.* (Forts. von Kolloid-Zeitschrift **13**. 151; C. **1913**. II. 1842.) *XXI. Trockenränder als Liesegangsche Schichtungen.* Vf. gibt Abbildungen von Platten mit sogenannten „Trockenrändern" wieder und sucht darzutun, daß diese durch die von LIESEGANG beschriebenen Trocknungsdiffusionen (Geolog. Diffusionen, Dresden 1913, S. 92) veranlaßt sind. (Kolloid-Zeitschrift **14**. 34—35. Jan. 1914. [10/11. 1913.] Frankfurt a. M. Wiss. Lab. der Dr. C. SCHLEUSSNER-A.-G.)
GROSCHUFF.

George W. Walker, *Über die Formel für die Strahlung eines schwarzen Körpers.* Vf. hat für die *Strahlung* eines schwarzen Körpers folgende empirische Formel

aufgestellt: $\Phi(\theta, \lambda) = k\,\theta^5 \left\{\frac{\lambda\,\theta}{\lambda^2\,\theta^2 + a^2}\right\}^4$. Dieser Ausdruck wird im einzelnen diskutiert und insbesondere mit der PLANCKschen Formel verglichen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **90**. 46—48. 1/4. [12/2.*].) BUGGE.

Georges Meslin, *Die Diffusion und das Prinzip der Umkehrung der Strahlen.* Matte Substanzen sind nach der Definition des Vfs. charakterisiert durch die Eigenschaft, die durch Diffusion zurückgeworfene Energie in einer Weise zu verteilen, die nur von der Diffusionsrichtung α' abhängt. Diese Verteilung erfolgt nach dem Kosinusgesetz $\Delta\frac{\alpha'}{\alpha} = K \cos\alpha' = \delta^{\alpha'}$ (α = Einfallswinkel, $\delta^{\alpha'}$ = der zum Winkel α' gehörende Diffusionskoeffizient). Für matte, undurchsichtige Substanzen gelten ferner folgende Beziehungen: Der Gesamtbetrag der durch Diffusion zerstreuten Energie ist unabhängig vom Einfallswinkel: d_α = konst. = D; die Absorption ist konstant: $a\,\alpha$ = konst. = A; die Emission gehorcht dem Kosinusgesetz: $\frac{e\,\alpha}{a\,\alpha} = \varepsilon_0 \cos\alpha$; $e\,\alpha = A\,\varepsilon_0 \cos\alpha$. Die vom Vf. abgeleiteten Beziehungen (Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden) werden verifiziert an Hand des experimentellen Materials, das Unterss. von ANGSTRÖM geliefert haben (vgl. Ann. d. Physik u. Chemie **26**. 253); behandelt werden folgende Substanzen: *Magnesia, Zinkoxyd, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Gips, Zinnober, Alaun, Bariumsulfat, Bleichromat, Schwefel, Steinsalz.* (Ann. Phys. [9] **1**. 297—326. April.) BUGGE.

Wheeler P. Davey, *Die gegenwärtige physikalische Kenntnis der X-Strahlen.* Es werden die allgemeinen Eigenschaften der X-Strahlen, die Umwandlung der primären Strahlen in die sekundären, sowie die Meßmethoden für Qualität, Quantität und Intensität der Strahlen kurz beschrieben. (Journ. Franklin Inst. **177**. 293 bis 304. März. CORNELL-Univ. X-Strahlenlab. Abt. f. Physik.) LEIMBACH.

C. Neuberg und **A. Galambos**, *Zur Biochemie der Strahlenwirkungen. I. Über die Art der Beziehungen zwischen der Wirkung mineralischer Katalysatoren und fluorescierender Farbstoffe.* Nachdem NEUBERG (vgl. Biochem. Ztschr. **44**. 495; C. **1912**. II. 1843) gezeigt hatte, daß Eisen- und Uransalze außerordentlich wirksame photochemische Katalysatoren sind und die Zers. zahlreicher biologisch wichtiger Substanzen durch das Tageslicht im Reagensglasvers. bewirken, schien es von Interesse, zu prüfen, ob die fluorescierenden Farbstoffe, die in den Verss. von v. TAPPEINER und JODLBAUER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2607. 2608; C. **1905**. II. 885) die Lichtwrkg. auf Protozoen, Bakterien, Fermente in sehr starkem Maße beschleunigten, in gleicher Weise auch in der Versuchsanordnung von NEUBERG als Lichtkatalysatoren wirken. Die Unters. einer sehr großen Zahl von Farbstoffen mit mehr oder minder starker Fluorescenz ergab ein völlig negatives Resultat mit alleiniger Ausnahme zweier Anthracenderivate, des *2,7-anthrachinondisulfosauren Na* und des *9,10-dichloranthracen-2,7-disulfosauren Na.* In der Tat zeigten diese Körper bei der Prüfung ihrer Wrkg. auf 35 verschiedene chemische Substanzen, besonders Zuckerarten, Glucoside, Amidosäuren, die gleiche photodynamische Wrkg., wie sie früher mit Fe- und Uransalzen erzielt wurde. Vff. schließen daraus, daß die Fluorescenz für die von ihnen beobachtete Wrkg. unwesentlich ist, und daß das Wesentliche die Fähigkeit des Katalysators sei, leicht aus dem Oxyd- in den Oxydulzustand überzugehen, und umgekehrt. Diese Bedingung wird von den Fe- und Uransalzen ebenso erfüllt wie von den erwähnten Anthracenderivaten. Die Grundsubstanz der 2,7-Anthrachinondisulfosäure, das Anthrachinon, geht leicht in Anthrahydrochinon über, das schon an der Luft sich wieder zum Anthrachinon

oxydiert. Und die Grundsubstanz der 9,10-Dichlor-2,7-anthracendisulfosäure, das 9,10-Dichloranthracen, besitzt als Abkömmlung des Mesoanthracens große Neigung zum Übergang in Anthrachinonderivate. Besondere Verss. haben denn auch gezeigt, daß jene Anthracenderivate bei der Belichtung, sowohl ohne als mit organischem Substrat, charakteristischen Veränderungen unterliegen. Die Chinonstruktur, die man der Mehrzahl aller Farbstoffe geben kann, legt den Gedanken nahe, daß in allen Fällen, wo im Reagensglasvers. Farbstoffe unwirksam, im biologischen Vers. dagegen wirksam sind, die Berührung mit dem Substrat für die Wrkg. in einer oder der anderen Weise maßgebend ist; bezüglich der theoretischen Erörterungen hierüber sei auf das Original verwiesen.

Der Vorgang der katalytischen Lichtwrkg. in Ggw. metallischer und Farbstoffkatalysatoren wäre also auf ein gemeinsames Schema zurückzuführen und würde so zu erklären sein, daß der Zutritt des Lichts zu dem System eine Rk. zwischen Katalysator und Substrat bedingt, bei der das Substrat oxydiert, der Katalysator reduziert wird (Oxydulstufe). Verwandelt dann der O_2 der Luft den Katalysator wieder in seine höher oxydierte Form (Oxydstufe), die nun wieder vom Substrat reduziert werden kann, so hat man eine typische Übertragungskatalyse, deren treibende Kraft das Licht ist. (Biochem. Ztschr. **61**. 315—31. 11/4. Berlin. Chem. Abt. des K. Tierphysiologischen Inst. und Dahlem. Chem. Abt. des Kaiser Wilhelm-Inst. f. experimentelle Therapie.) RIESSER.

Robert Marc, *Über heterogene Katalyse in starren Systemen.* Nach Ansicht des Vf. ist die *Krystallisation von Stoffen* aus Lsgg., sowie aus Schmelzen als heterogene Katalyse aufzufassen, wobei die Krystallkeime als Autokatalysatoren wirken, an welche der krystallisierbare Stoff adsorbiert wird. Der Einfluß von fremden Stoffen auf die Krystallisationsgeschwindigkeit beruht darauf, daß die fremden Stoffe ebenfalls adsorbiert werden und daher wie „Katalysatorgifte" wirken. Der *Einfluß von Zusätzen auf die Krystallisationsgeschwindigkeit* läßt sich genau nach der Formel $\log G_0 - \log G = k \cdot c^n$ berechnen, wo G_0 die Krystallisationsgeschwindigkeit des reinen Stoffes, G die desselben nach dem Zusatz des fremden Stoffes, k eine Konstante, c die Konzentration des Zusatzes, n ein echter Bruch bedeuten. Was für die Krystallisation gilt, ist weiter auch für die *Umwandlung*, sowie allgemein für *Umsetzungen in starren Systemen* anzunehmen. Vf. hatte früher gezeigt, daß die *Umwandlung des Selens* durch Silberselenid katalytisch beschleunigt wird. Da nach den Verss. von BERGER (vgl. folgendes Ref.) das Silberselenid mit keiner der beiden Selenmodifikationen iu nachweisbarer Menge feste Lsgg. bildet, so wirkt das Silberselenid im Selen als heterogener Katalysator. Vf. nimmt an, daß die beiden Selenmodifikationen miteinander eine Verb., ein Selenselenid, bilden, welches von dem Silberselenid (und ebenso auch von anderen Metallseleniden) adsorbiert und in der adsorbierten Schicht rasch in seine Komponenten, nämlich die beiden Selenmodifikationen zerfällt. (Ztschr. f. anorg. Ch. **85**. 65—74. 20/1. 1914. [4/11. 1913.] Jena. Physik.-chem. Lab. des Mineral. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

Edwin Berger, *Über die Natur der Silberselenidkatalyse bei den Umwandlungsvorgängen im Selen.* (Vgl. MARC, Zeitschr. f. anorg. Ch. **37**. 459; **48**. 393; **50**. 446; **53**. 298; C. **1904**. I. 143; **1906**. I. 1318; II. 1381; **1907**. II. 13; MARC, Die phys.-chem. Eigenschaften des metall. Selens, Hamburg 1907; MARC, vorsteh. Ref.) Ein Unterschied in der Vorbehandlung (längeres Erhitzen auf 200°, einmaliges Erwärmen auf 140°) übt keinen merklichen Einfluß auf den *Schmelzpunkt des Selens* (220,2±0,5°) aus. Eine merkliche Erniedrigung des F. durch Zusatz von Silberselenid konnte Vf. nicht feststellen. Auf optischem Wege stellte Vf. fest, daß in geschmolzenem Selen jedenfalls weniger als 0,1% Ag_2Se gelöst werden, u. weder im Gleichgewicht

bei 140° (Se A), noch im Gleichgewicht bei 200° (Se B) eine Lsg. von Ag_2Se eintritt. Trotzdem steigt die beschleunigende Wrkg. bei etwa gleicher Verteilung mit der zugesetzten Menge Ag_2Se (untersucht bis 5%), und zwar proportional bis 4% Ag_2Se. Im übrigen ist die beschleunigende Wrkg. von der Art der Verteilung abhängig. Die Katalyse ist nicht durch im Selenid enthaltene, mit Se feste Lsgg. bildende Verunreinigungen bedingt. Es liegt ein Fall einer *heterogenen Katalyse in starren Systemen* vor. Die Kurven des *elektrischen Widerstands von Selen*, das längere Zeit bei Ggw. u. Abwesenheit von Silberselenid auf 200° erhitzt u. dann abgeschreckt war, in Abhängigkeit von der Zeit befanden sich mit der *Selenallotropietheorie* von MARC und KRUYT in Übereinstimmung, wonach ein „*Selenselenid*" existieren muß, welches mit den beiden Selenmodifikationen feste Lsgg. ohne Mischungslücke bildet. — Anhangsweise teilt Vf. Verss. über die *elektromotorische Kraft des Selens gegen* eine 0,3%ige *Natriumselenidlösung* mit; EMK. (bezogen auf den OSTWALDschen Nullpunkt) —0,05 Volt. (Ztschr. f. anorg. Ch. **85**. 75—117. 20/1. 1914. [4/11. 1913.] Jena. Phys.-chem. Lab. des Mineral. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

Anorganische Chemie.

H. S. van Klooster, *Die Bestimmung der Umwandlungspunkte bei den Sulfaten, Molybdaten und Wolframaten des Natriums und Kaliums.* Während bei genauer Regulierung der Erhitzungsgeschwindigkeit, sowohl mit kleinen (1 ccm) wie mit größeren (5 ccm und mehr) Mengen nach den Verss. des Vf. die Schmelz- u. Umwandlungspunkte bis auf etwa 1° genau reproduzierbar sind, erwies sich die Abkühlungsmethode, namentlich für die genauere Best. der Umwandlungstempp., als völlig unzulänglich. Von den untersuchten Salzen lassen sich die FF. von Na_2SO_4, Na_2WoO_4 und K_2SO_4, die leicht in reinem Zustande zugänglich sind, sehr gut als Eichtempp. verwenden; vor den Metallen haben die Salze voraus, daß die Gefahr einer Infektion des Thermoelements durch Dämpfe nicht vorhanden ist. Vielleicht würden sich bei diesen Salzen auch die Umwandlungstempp. für Eichzwecke verwerten lassen. — Na_2SO_4. Umwandlung 241°, F. 884°. — Na_2MoO_4. Umwandlung 445, 592, 640°, F. 687°. — Na_2WO_4. Umwandlung 587°, F. 694°. — K_2SO_4. Umwandlung 582°, F. 1067°. — K_2MoO_4. Umwandlung 327, 454, 479°, F. 919°. — K_2WO_4. Umwandlung 388°, F. 921°. (Ztschr. f. anorg. Ch. **85**. 49—64. 20/1. 1914. [7/11. 1913.] Groningen. Anorg. Chem. Lab. d. Reichsuniv.) GROSCHUFF.

L. Dunoyer und R. W. Wood, *Photometrie der Oberflächenresonanz des Natriumdampfes bei Erregung der D-Linien. Feinheit der Resonanzlinien.* (Vgl. S. 732.) Vff. untersuchten die Abhängigkeit der Oberflächenresonanz des *Natrium*dampfes (vgl. Philos. Magazine [6] **10**. 513) von der Intensität der erregenden Natriumflamme. Es ließ sich auf diese Weise das Maximum des Leuchtens der molekularen Resonatoren ermitteln; ferner gelang es, die Breite der *D*-Resonanzlinien angenähert zu bestimmen. Unter der Voraussetzung, daß die Resonatoren das ganze Licht, das sie in einem gewissen Wellenlängenbereich erhalten, wieder aussenden, ergibt sich für die Größenordnung der Resonanzlinien bei den beschriebenen Verss. der Wert 0,03 Å.; die Resonanzlinien sind danach viel feiner als die erregenden Linien. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1068—71. [14/4.*].) BUGGE.

Robert M. Chapin, *Die Reduktion von Arsensäure zu arseniger Säure mittels Thioschwefelsäure.* Durch ein Gemisch von Natriumthiosulfat und Mineralsäure wird Arsensäure rasch und vollständig zu arseniger S. reduziert. Dabei bildet sich kein Arsentrisulfid wie bei der Fällung des Arsens durch Natriumthiosulfat in sd.

saurer Lsg. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Rk. vor sich geht, ist hauptsächlich abhängig von der Konzentration der H-Ionen; organische SS., außer Oxalsäure, wirken träge. Die Natur der Rk. wird wohl auch stark dadurch beeinflußt, ob Arsensäure oder Thioschwefelsäure im Überschuß vorhanden ist, ferner durch die Reihenfolge, in welcher Arsensäure, Thiosulfat und Mineralsäure zugesetzt werden. — Die Rk., welche eintritt, wenn ein Gemisch von Arsensäure (oder eines Arsenats) und überschüssigem Natriumthiosulfat mit HCl oder H_2SO_4 angesäuert wird, scheint parallel der Rk. zwischen Thioschwefelsäure und Bichromsäure (vgl. STIASNY, DAS, Journ. Soc. Chem. Ind. **31**. 753; Collegium **1912**. 461; C. **1912**. II. 1804) zu verlaufen. Vorläufig läßt sie sich noch nicht zu einem volumetrischen Bestimmungsverf. verwerten. (Journ. Agric. Res. **1**. 515—17. 25/3. Dep. of Agric. Washington, D. C.) BLOCH.

L. Sabbatani, *Auf chemischem Wege erhaltene kolloide Kohle. Lösungen kolloider Kohle.* Man schüttelt 2 g pulverisierten Zucker mit 20 ccm konz. H_2SO_4 wenigstens 2 Stunden u. läßt dann stehen. Der Zucker löst sich allmählich; die S. wird schon nach wenigen Minuten gelb, dann orange, braun u. schließlich tiefschwarz. Nach 24 Stunden gießt man die dicke, aber sonst ganz klare (in dünnen Schichten transparente) Fl. langsam in 80 ccm W., filtriert und dialysiert bis zum Schwinden der H_2SO_4-Rk. Die Kohle ist in dieser sehr stabilen Lsg. in außerordentlich feinen, im Ultramkr. als kleine glänzende, sehr bewegliche Sternchen wahrnehmbare Körnchen vorhanden, welche sowohl in neutraler, als in saurer oder alkalischer Lsg. elektronegativ sind. — *Gelatinöse Kohle.* Man läßt Zucker und S. (2 g auf 20 ccm) nach 2stündigem Schütteln 3—4 Tage stehen und stellt die schwarze Fl. unter eine Glasglocke neben eine Schale mit destilliertem W. Nach 7—9 Tagen findet man die Fl. zu einer gelatinösen M. erstarrt, welche sich mit W. auswaschen läßt, ohne die Form zu verlieren. An der Luft trocknet sie zu einer äußerst harten, schwarzen, glänzenden M. von muscheligem Bruch ein, welche in W. ein wenig aufquillt, in Alkalien swl. ist unter B. einer kolloiden Kohlelsg. (Kolloid-Zeitschrift **14**. 29—31. Jan. 1914. [13/11. 1913.] Padua. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

A. Damiens, *Untersuchung der Einwirkung des Wassers auf die Carbide der seltenen Erden.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 370—72. 20/4. — C. **1913**. II. 1120.) DÜSTERBEHN.

A. Damiens, *Über die Produkte der unvollständigen Reduktion des Cerioxyds.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 372—75. 20/4. — C. **1913**. II. 1198.) DÜSTERBEHN.

P. Lebeau und **A. Damiens**, *Über die Zusammensetzung der bei der Einwirkung von Wasser auf die Uranium- und Thoriumcarbide entstehenden Gasgemische.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 367—70. 20/4. — C. **1913**. II. 661.) DÜSTERBEHN.

J. Livingston R. Morgan, *Einfluß der Temperatur auf die Oberflächenspannung des Quecksilbers im Vakuum.* (Erwiderung auf die Arbeit von CENAC, Ann. Chim. et Phys. [8] **28**. 298; C. **1913**. II. 661.) Vf. zeigt, daß die Verss. von CENAC, die *Oberflächenspannung* des *Quecksilbers* aus dem Tropfengewicht mit Hilfe des Gesetzes von TATE zu ermitteln, keinen Anspruch auf Richtigkeit machen können. Er verweist auf eigene Arbeiten (vgl. z. B. MORGAN, STONE, Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1505; C. **1913**. II. 2076), durch die nachgewiesen worden ist, daß das Gesetz von TATE in seiner neuen Fassung nur für solche Fll. gültig ist, welche das Glas benetzen und eine bestimmte „normale" Tropfenform haben. Werden diese und andere von CENAC vernachlässigte Faktoren gebührend berücksichtigt, so fällt der Widerspruch zwischen den Ergebnissen von CENAC und denen des Vfs. fort.

Cenac kommt im Anschluß an obige Kritik nochmals auf die Ergebnisse seiner Arbeit zurück und versucht eine Rechtfertigung seines Standpunktes. (Ann. Phys. [9] **1**. 326—43. April. Columbia. Univ. Chem. Lab.) BUGGE.

Edwin F. Northrup, *Widerstand von reinem Gold im Temperaturgebiet 20 bis 1500°*. Wie früher (S. 951) für Cu, so ist jetzt für Au eine große Anzahl Widerstandsmessungen gemacht worden. Die Widerstandstemperaturkurve zeigt für festes Gold ein leicht nach oben gebogenes Ansteigen von 2,316 Mikroohm pro cm bei 20° auf 13,50 Mikroohm pro cm bei 1063°, springt bei 1063° auf 30,82 Mikroohm, um dann nach dem Schmelzen rein linear in demselben Winkel wie vorher wieder zu steigen. (Journ. Franklin Inst. **177**. 287—92. März. Princeton N. J. PALMER Physical. Lab.) LEIMBACH.

Organische Chemie.

F. G. Cottrell, *Einige Reaktionen von flüssigem, wasserfreiem Ammoniak und Acetylen*. Das ursprüngliche Ziel der Arbeit war die Darst. von Magnesiumcarbid nach der von MOISSAN (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 911; C. **99**. I. 174) für die Darst. der Alkalicarbide angegebenen Methode. — Flüssiges Acetylen reagiert mit metallischem Mg bis zu Tempp. über 37° nicht; dagegen liefern Mischungen aus flüssigem Acetylen und Ammoniak mit Magnesiumspänen in ziemlich lebhafter Rk. neben Äthylen u. etwas Äthan die *Verb.* $MgC_2 \cdot C_2H_2 \cdot 5\,NH_3$; weiße Krusten, nach tagelangem Stehen in der Darstellungsflüssigkeit, worin sie wl. ist, große, farblose, durchsichtige Krystalle. Das Mg reagiert dabei nur dann glatt, wenn es vorher durch kräftiges Erhitzen in hohem Vakuum völlig von Gasen etc. befreit wurde. — Die obige Verb. ist bis zu $+2°$ beständig u. verliert bei dieser Temp. unter B. der *Verb.* $(MgC_2 \cdot C_2H_2)_2 \cdot 7NH_3$ 1,5 Mol. NH_3; beim Abkühlen auf 0° wird wieder NH_3 absorbiert. Letztere Verb. ist bis zu 60° beständig und spaltet bei höherer Temp., je nach Schnelligkeit des Erhitzens, wechselnde Mengen C_2H_2 und NH_3 ab, wobei ein hauptsächlich aus Magnesiumamid und -nitrid und etwas Magnesiumcarbid bestehendes Gemisch zurückbleibt, das sich bei ca. 425° zu schwärzen beginnt, wahrscheinlich infolge Zers. des Carbids in seine Elemente. Andererseits läßt sich aus der ursprünglichen krystallinischen Verb. ein ziemlich reines *Magnesiumcarbid* erhalten, wenn man vor dem Erhitzen das NH_3 möglichst vollständig durch hohes Vakuum unter 0° entfernt.

Flüssiges wasserfreies NH_3 löst bei Zimmertemp. langsam geringe Mengen von Mg unter B. einer schwach blauen Fl., die sich wie die entsprechenden, aus Alkali- und Erdalkalimetallen entstehenden Verbb. allmählich unter B. von Amid u. H zersetzt. Mischungen von fl. NH_3 u. C_2H_2 zeigen keine elektrische Leitfähigkeit, die mit der von Lsgg. der Alkalicarbide oder -acetylide vergleichbar wäre; daraus ist auf die Nichtexistenz eines Ammoniumcarbids oder -acetylids zu schließen. Zn, Al und Cu werden durch derartige Mischungen bei Zimmertemp. nicht angegriffen. — Eine Lsg. von *Fluoren*, $C_{13}H_{10}$, in fl. NH_3 reagiert bei Zimmertemp. lebhaft mit metallischem Mg unter B. einer tief orangeroten Lsg. u. eines gleichgefärbten körnigen Rückstandes, der sich bei längerem Stehen in der Fl. in lange rote Nadeln verwandelt. (Journ. of Physical. Chem. **18**. 85—100. Februar. 1914. [Oktober. 1913.] Berkeley, Calif.) HÖHN.

M. A. Gordon, *Über die Einwirkung von Persulfaten auf Acetate*. Wird eine Lsg. erhitzt, welche Natriumpersulfat mit Essigsäure oder Natriumacetat enthält, so entweicht ein Gasgemisch, welches aus CO_2 und einem oder mehreren KW-stoffen

besteht. Die eingehende Prüfung dieser Rk. hat zu folgenden Hauptresultaten geführt: Persulfate zersetzen *Essigsäure* katalytisch in *Methan* u. CO_2. Persulfate wirken auch oxydierend auf Essigsäure, wobei als Prodd. *Äthan*, Olefine, CO_2 und W. auftreten. Die katalytische Zers. wird durch hohe Konzentration der Essigsäure, geringe Acidität und niedere Persulfatkonzentration begünstigt. Geringe Acidität im Zusammenhang mit hoher Essigsäurekonzentration kann erhalten werden durch Zusatz von Natriumacetat, um die Dissoziation zurückzudrängen. Umstände, welche die Zers. der Persulfate begünstigen, steigern im allgemeinen die Oxydation der Essigsäure. Hohe Persulfatkonzentration, hohe Temp., mittlere Acidität, Ggw. von Manganosulfat oder Platinfolie erhöhen die Oxydation der Essigsäure. Zusatz von zuviel Schwefelsäure macht die Überschwefelsäure so unbeständig bei hohen Tempp., daß Sauerstoff in Freiheit gesetzt und die Oxydation der Essigsäure entsprechend abgeschnitten wird. Die Temp. hat keinen Einfluß auf die Zers. des KW-stoffgases. Verunreinigungen im Persulfat sind anscheinend nicht die katalytischen Agenzien, weil keine der wahrscheinlichen Verunreinigungen in dieser Weise wirkt, und weil die katalytische Wrkg. aufhört, wenn das Persulfat zerstört wird. (Journ. of Physical Chem. **18**. 55—66. Januar. CORNELL Univ. Lab. von Prof. BANCROFT.) BLOCH.

M. M. Harrison, *Die Einwirkung von Säuren auf Fructose und Glucose.* Vf. hat HCl bei 60° in einer 0,7453-n. Lsg. auf *Fructose* einwirken lassen und die Änderung der Polarisation bei 35° bestimmt. Die Lsgg. werden vor der Polarisation über Knochenkohle filtriert. Die steigende, durch B. von Ameisensäure und

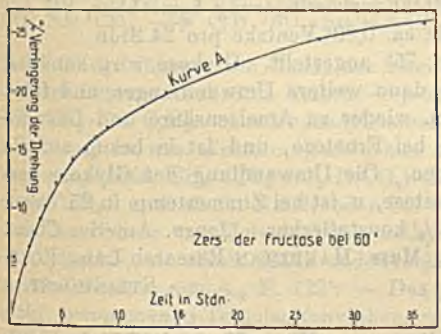


Fig. 50.

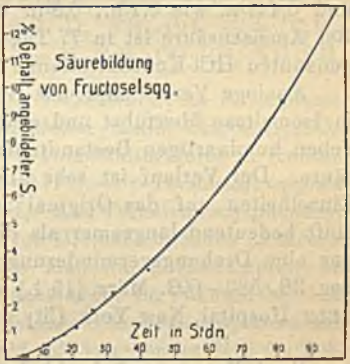


Fig. 51.

Lävulinsäure hervorgerufene Acidität wird gleichzeitig durch Titration mit 0,05-n. $Ba(OH)_2$ (Phenolphthalein als Indicator) bestimmt. Die zunehmende, durch B. von huminartigen Substanzen bedingte Färbung wird mittels eines DUBOSCQschen Colorimeters bestimmt. Das von WOHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 2084; C. **90**. II. 338) erhaltene *Lävulosin* konnte Vf. ebenfalls isolieren. Dieses Prod., welchem wahrscheinlich die Formel $C_6H_{10}O_5$ zukommt, ist nach 84 Stdn. bei der Erwärmung einer 0,7-n. HCl-Fructoselsg. bei 60° isoliert worden. Das ausgefallene Humin wird durch Filtration entfernt und die Lösung mit Ag(OH) neutralisiert. Der beim Einengen erhaltene creme-

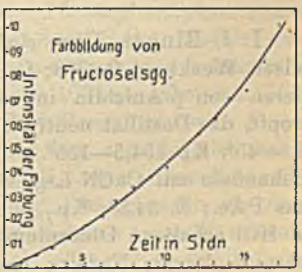
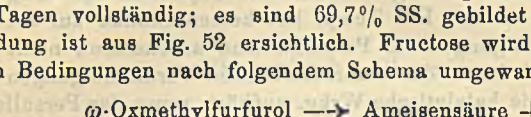


Fig. 52.

farbene Rückstand wird durch Lösung in absolutem Alkohol und Ausfällung mit Ä. gereinigt. Wachsartige, schneeweiße M. Nach der Analyse liegt ein Gemisch von 57% Fructose und 43% Lävulosin vor. [Aus der Polarisation bestimmt, da nach WOHL (l. c.) die Drehung des Lävulosins gleich $^1/_2$ der der Fructose ist.] Lävulosin ist als Dehydratisierungsprod. der Fructose aufzufassen und kann durch eine reversible Rk. wieder in dieselbe zurückverwandelt werden.

Die untersuchte Fructoselsg. ergab eine Verminderung der Drehung um $^1/_5$ in 14 Stdn. Eine gesamte Umwandlung würde ca. 2 Monate in Anspruch nehmen (vgl. Fig. 50). Die gebildeten SS., Ameisensäure und Lävulinsäure, werden über ein Zwischenprod. gebildet, denn in der ersten Stunde ist keine B. von SS. konstatierbar; nach 2 Stdn. beträgt die Säurebildung 0,04%, und erst nach 192 Stdn. 24,4% (vgl. Fig. 51). Beim Erhitzen der Fructoselsg. auf 75° ist die Säurebildung nach 18 Tagen vollständig; es sind 69,7% SS. gebildet und 30% Humin. Die Huminbildung ist aus Fig. 52 ersichtlich. Fructose wird von HCl unter den angegebenen Bedingungen nach folgendem Schema umgewandelt:



Der erste Teil der Umwandlung verläuft als *bimolekulare Rk.*, u. es vollzieht sich die Umwandlung von Fructose in Lävulosin wahrscheinlich über ein Disaccharid. Eine Isolierung des Disaccharids ist nicht möglich, da sich dasselbe in Ggw. von SS. im Moment der B. sofort zersetzt.

Bei Zimmertemp. wirken SS. sehr langsam auf Fructose ein. HCl, ca. 0,01-n. und 0,447-n. wie 0,4-n., 0,8-n. und 2-n. Ameisensäure wirken kaum umwandelnd. Bei Ameisensäure ist in 77 Tagen keine Rotationsverringerung bemerkbar, bei den genannten HCl-Konzentrationen beträgt sie ca. 0,09° Ventzke pro 24 Stdn.

Analoge Verss. sind mit Glykose bei 75° angestellt. Glykose wird zunächst in Isomaltose überführt und erleidet diese dann weitere Umwandlungen und führt neben huminartigen Bestandteilen die Zers. wieder zu Ameisensäure und Lävulinsäure. Der Verlauf ist sehr ähnlich wie bei Fructose, und ist in bezug auf die Einzelheiten auf das Original zu verweisen. Die Umwandlung der Glykose verläuft bedeutend langsamer als die der Fructose, u. ist bei Zimmertemp. in 25 Tagen nur eine Drehungsverminderung von 0,25% konstatierbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 586—603. März. [15/1.] Worcester, Mass. HARRIMAN Research Lab., ROSEVELT Hospital, New York City.) STEINHORST.

Paul Brenans, *Jodverbindungen, erhalten aus o-Nitranilin und o-Nitrosulfanilsäure.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 375—84. 20/4. — C. **1914**. I. 1499.) DÜSTERBEHN.

I. J. Rinkes, *Über einige organische Fluorverbindungen.* (Vgl. RINKES, Chemisch Weekblad **9**. 778; C. **1912**. II. 1441.) *p-Fluoranisol*, erhalten durch Diazotieren von p-Anisidin in rauchender HF; das Diazoniumsalz wird in h. HF getropft, das Destillat neutralisiert u. das p-Fluoranisol mit W.-Dampf überdestilliert. F. —45°, Kp. 154,5—155°. — Durch Diazotieren von p-Fluoranilin u. darauffolgendes Behandeln mit CuCN-Lsg. von 60—70° entsteht *p-Fluorcyanbenzol*; lange Nadeln aus PAe.; E. 34,8°; $Kp._{750}$ 188,2°. — Wird das durch Diazotieren von p-Fluoranilin in HCl erhaltene Diazoniumsalz mit $SnCl_2$ u. HCl reduziert, so entsteht *p-Fluorphenylhydrazin;* Nadeln; riecht nach Phenylhydrazin; E. 36,8°. — *p-Fluorphenylhydroxylamin*, erhält man durch Sättigen von p-Fluornitrobenzol in absol. A. mit NH_3 unter Kühlung; darauf wird trockener H_2S durchgeleitet; beinahe farblose Krystalle aus Bzl., F. 90°; unbeständig, reizt die Haut in ähnlicher Weise, wie

Phenylhydroxylamin. — Wird das p-Fluorphenylhydroxylamin in verd. H_2SO_4 mit k. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. behandelt, so entsteht *p-Fluornitrosobenzol;* verhält sich bei der Dest. genau wie Nitrosobenzol (BAMBERGER); F. 39—40°; E. 35,2°; schwach gelb gefärbte Nadeln aus PAe. (Chemisch Weekblad **11**. 360—64. 18/4. Bolsward.) SCHÖNFELD.

S. Gabriel, *Über sekundäre α-Aminoketone.* Das α-Aminoacetophenon, sowie seine im Benzolkern substituierten Derivate zeigen, wenn man sie aus ihren Salzen in Freiheit setzt, ein verschiedenes Verhalten: während das α-Aminoacetophenon (und ebenso sein p-Methyl-, p-Methoxy-, m,p-Dimethoxy-, o-Oxy- und o,p-Dioxyderivat) sich leicht unter Wasseraustritt zu einem Dihydropyrazinderivat kondensiert, das leicht in ein Pyrazinderivat übergeht, sind p-Oxy- und m,p-Dioxyaminoacetophenon stabil (Literatur vgl. BÖTTCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3159; C. **1913**. II. 1951; RÜDENBERG, S. 26). Es wird jetzt das Verhalten von sekundären α-Aminoketonen, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NHX$, untersucht, in welchen X einen aliphatischen Rest bedeutet. Unter den Verbb. dieser Art sind in Form von Salzen am besten untersucht das *Phenacylmethylamin* und das *Phenacylbenzylamin.* Bezüglich der freien Basen wird angegeben, daß die Methylbase bei der Abscheidung mit NaOH ein gelbliches, nichtkrystallisierendes Öl bildet (vgl. BUSCH, HEFELE, Journ. f. prakt. Ch. [2] **83**. 429; C. **1911**. II. 83), und daß das Phenylbenzylaminsalz sich beim Erwärmen mit Soda zu Dihydrodibenzyldiphenylpyrazin kondensiert (vgl. MASON, WINDER, Journ. Chem. Soc. London **63**. 1362; C. **94**. I. 424). Der Vf. teilt einige Resultate über das Verhalten der beiden genannten Basen mit.

Das *Phenacylmethylamin* kann nach zwei Reaktionsfolgen dargestellt werden:

I. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_7H_7 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_7H_7 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$, und II. $NH_2 \cdot CH_3 \longrightarrow C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_3 \longrightarrow C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$.

Beide Wege führen zum Ziele, der zweite ist jedoch vorzuziehen, da er bequemer ist und bessere Ausbeuten liefert. — *p-Toluolsulfonylphenacylamid,* $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Phenacylaminchlorhydrat, p-Toluolsulfochlorid u. Kaliumbicarbonat in wss. Aceton. Tafeln aus A., F. 116—117°. — *p-Toluolsulfonylphenacylmethylamid,* $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Toluolsulfonylphenacylamid, CH_3J und alkoh. NaOH oder bei der Einw. von Bromacetophenon in Aceton auf das K-Salz des Toluolsulfonylmethylamids, das man durch Eindampfen des Methylamids mit alkoh. KOH und Trocknen des Rückstandes im Vakuum bei 100° erhält. Nadeln aus A., F. 122°. — Das *p-toluolsulfosaure Phenacylmethylamin* entsteht, wenn man p-Toluolsulfonylphenacylmethylamid mit rauchender HCl im Rohr erhitzt, den Rohrinhalt zum Sirup eindampft und letzteren mit W. aufnimmt. Als Nebenprod. erhält man etwas *Phenylchloressigsäure* (F. 79—80°), die ihre Entstehung einer Nebenrk. oder geringen Verunreinigung verdankt. *Phenacylmethylaminsalze. p-Toluolsulfosaures Salz,* $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3, C_7H_8O_3S + H_2O$. Nadeln aus W., das wasserhaltige Salz schm. bei 88° nach vorherigem Sintern, das wasserfreie Salz bei 133—134°. — *Pikrat.* Krystalle, wl., bräunt sich von 100° an, schm. bei 136°. — *HBr-Salz.* F. 203°. — $C_9H_{11}ON \cdot HCl$. Tafeln, F. 219° (Zers.), wl. in h. A. — Das Toluolsulfonat löst sich in NaOH klar auf. Aus der Lsg. scheidet sich beim Stehen das rohe *Anhydrobisphenacylmethylamin,* $C_{18}H_{20}ON_2$, aus. Das Rohprod. liefert, mit wenig Methylalkohol verrieben und schnell auf Ton gebracht, die Anhydroverb. als eine farblose, kreidige M., die sofort ins Vakuum gestellt werden muß, da sie sonst nach kurzer Zeit hellziegelrot und eventuell unter starker Selbsterhitzung dunkelbraun u. schmierig wird. Die Anhydroverb. gibt beim Erwärmen auf dem Wasserbade eine dunkelrote Schmelze und schm. im Capillarrohr bei ca. 128°. Färbt sich beim Aufbewahren dunkler. — Beim Erhitzen der Rohbase

im Vakuum auf 100° entsteht das *Bisanhydrobisphenacylmethylamin*, $C_{18}H_{18}N_2$. Gelbliche Prismen aus A., F. 133°; im Vakuum unzers. destillierbar, zl. in h. A. — $C_{18}H_{18}N_2$, HCl. Krystallpulver, färbt sich von 200° an grün, F. 241° (Zers.). — *Pikrat*, $C_{18}H_{18}N_2$, $C_6H_3O_7N_3$. Krystallkörner, F. 178°; wl. — *Acetylverb.*, $C_{18}H_{17}N_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Aus der Base u. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Nadeln aus Lg., F. 156°. — Das freie Phenacylmethylamin verhält sich in Ggw. von Alkali dem Phenacylamin (vgl. GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1135; C. **1908**. I. 1891) durchaus ähnlich. In Analogie mit dem Anhydrobisphenacylamin und dem Bisanhydrobisphenacylamin kann dem Anhydrobisphenacylmethylamin vorläufig die Formel I., u. dem Bisanhydrobisphenacylmethylamin die Formel II. erteilt werden.

I. $\begin{array}{l} CH_3 \cdot NH \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \quad\quad\quad \| \\ C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3 \end{array}$ II. $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot NH \cdot C : C(C_6H_5) \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5 \cdot C : CH \end{array} \!\!>\!\! N \cdot CH_3$

Mit dieser Auffassung steht die Tatsache in Einklang, daß die letztere Base eine Monoacetylverb. liefert, und ferner die Beobachtung, daß sie beim Kochen mit HCl nicht wieder unter Wasseraufnahme in das Phenacylmethylamin zurückgeht. Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Bisanhydrobisphenacylamin und dem Bisanhydrobisphenacylmethylamin besteht aber in dem Verhalten der beiden Basen gegen HJ. Während die erstgenannte Verb. durch HJ nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{14}N_2 + H_2O + H_2 = C_{16}H_{15}ON + NH_3$$

reduziert wird, also dabei gleichzeitig die Hälfte ihres Stickstoffs verliert u. Sauerstoff aufnimmt, läßt sich an die Methylbase $C_{18}H_{18}N_2$ unter gleichen Bedingungen lediglich Wasserstoff anlagern. — Für die Darst. des früher aus Bisanhydrobisphenacylamin, HJ und rotem Phosphor erhaltenen Jodhydrats, $C_{16}H_{15}ON$, HJ, wird zweckmäßig Jodphosphonium statt des Phosphors angewandt. Die *Base* $C_{16}H_{15}ON$ erhält man aus dem Jodhydrat durch Erwärmen mit Sodalsg. Krystalle aus A., färbt sich bei 135° gelb, schm. bei 145—147°; wird bei längerem Stehen bei 100° dunkelgrün. — Das *dihydrierte Bisanhydrobisphenacylmethylamin* wird in Form seines HJ-Salzes erhalten, wenn man das Bisanhydrobisphenacylmethylamin oder das rohe Anhydrobisphenacylmethylamin mit HJ unter Zusatz von Jodphosphonium kocht. — $C_{18}H_{20}N_2$, 2HJ. Gelbe Tafeln oder Prismen, F. 227° (Zers.). — *Kohlensäureverb.*, $C_{18}H_{20}N_2 + CO_2$. Aus dem Jodhydrat in W. mittels $KHCO_3$. Rhomboeder oder rhombische Prismen aus A.; sintert bei 121°, schm. bei 126—127° (Zers.); zers. sich bei längerem Erhitzen auf 100°; entwickelt beim Lösen in SS. Kohlensäure. — *Perchlorat*, $C_{18}H_{20}N_2$, $2HClO_4$. Rechteckige Plättchen, verpufft beim Erhitzen. — *Pikrat.* Nadeln, beginnt bei 125° sich zu zers., schäumt bei 132° unter Schwärzung auf.

p-Toluolsulfonylbenzamid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus Benzylamin, p-Toluolsulfochlorid und NaOH. Platten aus A., F. 116°. — Das *p-Toluolsulfonylphenacylbenzylamid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, entsteht, wenn man eine Lsg. von Toluolsulfonylbenzamid in alkoh. KOH eindampft und den bei 100° im Vakuum getrockneten Rückstand in Aceton mit Bromacetophenon schüttelt. Nadeln und Blätter aus A., F. 116—116,5°. — *Salzsaures Phenacylbenzylamin*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, HCl. Aus der eben beschriebenen Verb. mittels rauchender HCl im Rohr bei 100°. Schuppen aus W. + konz. HCl; F. 216°. — *p-Toluolsulfonat des Phenacylbenzylamins*, $C_{15}H_{15}ON$, $C_7H_8O_3S$. Durch Eindampfen der Mutterlaugen des salzsauren Salzes zum Sirup u. Verrühren desselben mit W. Flache Nadeln aus W., F. 206—207°; swl.; geht mit rauchender HCl im Rohr bei 100° teilweise in das Hydrochlorid über. — Beim Schütteln des salzsauren Phenacylbenzylamins mit wss. NaOH entsteht ein gelbes Öl, das bei 2-stdg. Stehen unter der Lauge vollständig erstarrt (Rohprod. A.). Dasselbe Prod. erhält man aus

dem p-Toluolsulfonat des Aminoketons durch Erwärmen mit wss. NH_3 bis zur B. einer Ölemulsion u. 2—3-tägigem Stehenlassen des Ganzen. Durch Verreiben des Rohprod. mit Aceton entsteht ein weißes Krystallpulver, das sich von ca. 78° an gelb färbt und zwischen 83—86° zu einer rotgelben, zähen Fl. schm. Es hat die Zus. des freien Phenacylbenzylamins, $C_{15}H_{15}ON$, ist aber ein Umwandlungsprod. (Polymeres?), da es beim Erwärmen mit HCl nicht das ursprüngliche Chlorhydrat zurückliefert. Beim Erhitzen auf 100° unter 2—3 mm Druck erleidet es einen der Gleichung: $(C_{15}H_{15}ON)_2 = C_{30}H_{28}ON_2 + H_2O$ entsprechenden Gewichtsverlust und geht in ein gelbrotes Öl über. Letzteres liefert bei der Dest. im Vakuum eine gelbe, dünne Fl., die nur zum kleinsten Teil erstarrt und in Aceton mit HCl das ursprüngliche Chlorhydrat gibt. — Aus den Acetonmutterlaugen der Verb. $C_{15}H_{15}ON$ wird durch Eindampfen ein rotgelbes Öl erhalten, das mit HCl in Aceton das salzsaure Phenacylbenzylamin liefert. Ob in dem Öl das freie Aminoketon oder das voraussichtlich durch SS. aufspaltbare Diphenyldibenzyldihydropyrazin von MASON und WINDER vorliegt, bleibt unentschieden. — Das Rohprod. A liefert mit konz. H_2SO_4 ein in Tafeln krystallisierendes Sulfat. Aus diesem erhält man in wss.-alkoh. Lsg. mittels NH_3 oder KOH die *Verb.* $(C_{10}H_{10}N)_X$. Citronengelbe Prismen aus Ä., färbt sich unterhalb 100° orange und schm. zwischen 110—112° unter Gasentw. zu einer orangeroten, zähen Fl.; wird beim Erwärmen auf dem Wasserbade bald braun u. schmierig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1336—47. 9/5. [8/4.] Berlin. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

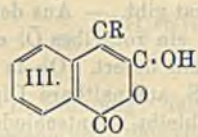
W. Dieckmann, *Zur Kenntnis der Homophthalsäure.* Wenn sich die Methylengruppe des Homophthalsäureesters auch weniger reaktiv erweist, als die des analog konstituierten Glutaconsäureesters (vgl. DIECKMANN, MEISER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3253; C. **1908**. II. 1430), so läßt ein Vergleich des *Homophthalsäureesters* mit dem Phenylessigester jedoch deutlich hervortreten, daß die o-ständige Carbäthoxylgruppe die *Reaktivität der Methylengruppe* in nachweisbarem Grade erhöht. Im Gegensatz zum Phenylessigester vermag der Homophthalester isolierbare, wenn auch sehr leicht hydrolysierbare Salze zu bilden, z. B. ein Kaliumsalz, welches sich glatt in Benzylhomophthalsäureester (I.) überführen läßt. Das früher festgestellte Ausbleiben der also wie beim Glutaconester vorhandenen Alkylierungsfähigkeit in alkoh. Lsg. findet seine Erklärung durch eine unter diesen Bedingungen zu weitgehende Alkoholyse der Alkalisalze. — Im Gegensatz zum Phenylessigester kondensiert sich der Homophthalester durch Na-Alkoholat in alkoh. Lsg. mit Benzaldehyd leicht u. glatt zur Benzalhomophthalsäure (II.), welche in einfacher Weise zur Benzylhomophthalsäure reduziert werden kann. Die Kondensation mit Benzaldehyd findet aber noch nicht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (wie beim Malonester) statt.

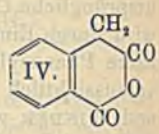
Deutlicher noch als im Verhalten der Ester tritt die Analogie zwischen *Homophthalsäure und Glutaconsäure* im Verhalten der Anhydride hervor. Analog dem Glutaconsäureanhydrid wird das Homophthalsäureanhydrid durch Alkali in ein intensiv gelbgefärbtes, neutral reagierendes Salz übergeführt, welches sich von der Enolform des Homophthalsäureanhydrids (*β-Oxyisocumarin oder 6-Oxyphen-α-pyron*) (III.) ableitet; im Gegensatz zum Glutaconsäureanhydrid zeigt dieses keine deutliche Eisenchloridrk. u. nimmt in k., alkoh. Lsg. Br nur langsam auf; es ist demnach in freier Form wohl nicht als β-Oxyisocumarin, sondern als n. Anhydrid (IV.) aufzufassen. Die bereits früher festgestellte Fähigkeit zur Salzbildung beim Imid, resp. den Arylimiden der *Homophthalsäure* zeigt sich auch darin, daß das *Imid*, das *Benzylimid* und das *Anil* sich bei der Titration wie einbasische SS. verhalten u. ohne Ringspaltung neutrale Salze der Enolform (*β-Oxyisocarbostyril*, V.) bilden. Da diese Imidderivate in freier Form im Gegensatz zu den entsprechenden Deri-

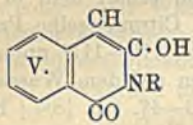
vaten der Glutaconsäure keine Eisenchloridrk. zeigen und in gekühlter alkoh. Lsg. Brom nicht aufnehmen, sind sie als normale Imide (VI.) zu betrachten. Sie werden ebenso wie das Homophthalsäureanhydrid im Gegensatz zu den korrespondierenden Verbb. mit offener Kette — Homophthalsäure etc. — von Permanganat, besonders bei Zusatz von etwas Alkali, momentan angegriffen. — Auch das Anhydrid der Benzylhomophthalsäure bildet mit Alkali intensiv gelbe, neutrale Salze der zugehörigen Enolform (*γ-Benzyl-β-oxyisocumarin*, vgl. III., R = $CH_2C_6H_5$). Dieses läßt sich mit Diazobenzol glatt kuppeln, wobei die C-Kette wie bei Monoalkylacetessig- und -malonestern zwischen dem reaktiven CH und der Carbonylgruppe gespalten wird und unter Ringschluß 1-Phenyl-3-benzylphthalazon (VII.) entsteht.

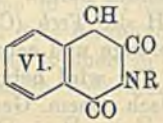
I. $C_6H_4 < \begin{matrix} CH(CH_2C_6H_5)\cdot CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix}$

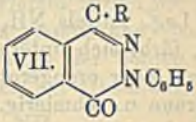
II. $C_6H_4 < \begin{matrix} C(:CHC_6H_5)\cdot CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$











Experimentelles. *Kaliumsalz des Homophthalsäureäthylesters*; dargestellt mittels einer Lsg. von K-Äthylat in Ä.-A.; gelber, krystallinischer Nd.; ll. in A. mit gelber Farbe, kaum l. in Ä.; liefert in äth. Suspension mit Benzylbromid *Benzylhomophthalsäureäthylester*, $C_{20}H_{22}O_4$ (I.); ll. Krystalle (aus Methylalkohol); F. 59—60°; Kp.$_{20}$ 220—230°; wl. in Lg.; färbt sich mit Na-Alkoholat gelb unter Salzbildung. Die durch Verseifung sich bildende *Benzylhomophthalsäure*, $C_{16}H_{14}O_4$, Krystalle aus verd. Essigsäure, hat F. 164°, ist wl. in Ä., swl. in Bzl. u. Chlf. und löst sich in Alkalien farblos auf; entsteht auch mit Na-Amalgam aus *Benzalhomophthalsäure*, $C_{16}H_{12}O_4$ (II.); diese bildet fast farblose Krystalle (aus 50%ig. Essigsäure); schm. bei 210° unter Wasserabspaltung; wl. in Ä., swl. in Chlf. und Bzl.; geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid über in *Benzalhomophthalsäureanhydrid*, $C_{16}H_{10}O_3$; lichtgelbe Krystalle (aus Eg.); F. 135°; wird durch Alkali zu Benzalhomophthalsäure ohne Färbung hydrolysiert. — *Homophthalsäureanhydrid*, $C_9H_6O_3$ (IV.); durch kurzes Kochen von Homophthalsäure mit Essigsäureanhydrid dargestellt; Krystalle (aus Eg. + etwas Essigsäureanhydrid); wird der Lsg. in Ä. oder Bzl. mit Sodalsg. vollständig entzogen; die so erhaltene Lsg. kuppelt mit Diazobenzolacetat zum *Phenylhydrazon des Phthalonsäureanhydrids*. — *Benzylhomophthalsäureanhydrid*, $C_{16}H_{12}O_3$; aus Benzylhomophthalsäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid; Krystalle (aus Eg.); F. 112°; läßt sich nicht ganz scharf als einbasische S. titrieren; bildet auch gelbgefärbte, neutrale Alkalisalze (*Na-Salz des γ-Benzyl-β-oxyisocumarins;* vgl. III.); diese Lsg., die durch Alkali unter Entfärbung zum Alkalisalz der Benzylhomophthalsäure hydrolysiert wird, reagiert mit essigsaurer Diazobenzolacetatlsg. unter B. von *3-Phenyl-1-benzylphthalazon*, $C_{21}H_{16}ON_2$; Nadeln (aus A.); F. 170°. — Die gelbe, stark grün fluorescierende Lsg. des Alkalisalzes des Homophthalimids (vgl. V.) kuppelt mit Diazobenzol unter B. des *Benzolazohomophthalimids* (*Phenylhydrazons des Phthalonsäureimids*). — *Homophthalsäureanil*, $C_{15}H_{11}O_2N$; aus 1 Mol. Homophthalsäure und 1 Mol. Anilin bei 140—180°; Krystalle (aus A. oder Eg.); F. 188°; sll. in Chlf., wl. in Ä., l. in Alkali mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (als Salz des *N-Phenyl-β-oxyisocarbostyrils*); kuppelt mit Diazobenzol unter B. von *Benzolazohomophthalanil* (*Phthalonsäureanilphenylhydrazon*), $C_{21}H_{15}O_2N_3$; gelbe Nädelchen (aus Eg.); F. 240°. —

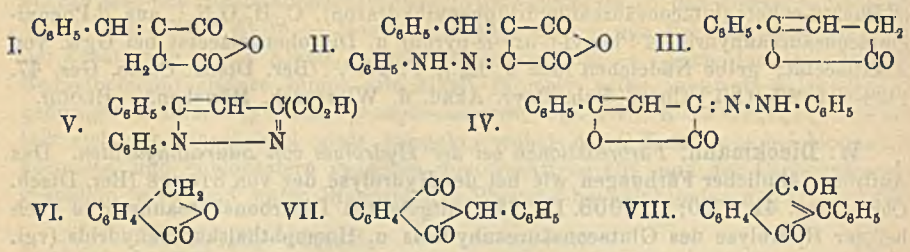
N-Benzyl-β-oxyisocarbostyrilalkali; aus Homophthalsäurebenzylimid u. Alkali; l. mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — *Benzolazo-β-phenylglutaconsäureanhydrid* (β-Phenyl-α-ketoglutaconsäureanhydridphenylhydrazon), $C_{17}H_{12}O_3N_2$; aus β-Phenylglutaconsäureanhydrid (4-Phenyl-6-oxy-α-pyron) u. Diazobenzolacetat bei Ggw. von Alkaliacetat; gelbe Nädelchen (aus h. Eg.); F. 201°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1428—34. 9/5. [1/4.] Chem. Lab. Bayr. Akad. d. Wissensch. München.) BLOCH.

W. Dieckmann, *Farbreaktionen bei der Hydrolyse von Säureanhydriden.* Das Auftreten ähnlicher Färbungen wie bei der Hydrolyse der von STOBBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3720; C. **1908**. II. 1827) mitgeteilten Dicarbonsäureanhydride auch bei der Hydrolyse des Glutaconsäureanhydrids u. Homophthalsäureanhydrids (vgl. vorstehendes Ref.), und die Feststellung, daß diese auf der B. farbiger Salze der Anhydride, resp. der ihnen entsprechenden Enolformen beruhen, führen zu der Annahme, daß die von STOBBE beobachteten Farbrkk. in analoger Weise auf B. solcher Anhydridsalze zurückzuführen sind. Die Anhydride, die nach STOBBE bei der Hydrolyse charakteristische Färbungen zeigen, enthalten alle, z. B. das Phenylitaconsäureanhydrid(I.), das 4-Phenyl-1,2-dihydronaphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid und das 1,4-Diphenyl-1,2-dihydronaphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid, eine CH_2-, bezw. CH-Gruppe, welche zwischen den reaktivierenden Gruppen C : C und C : O steht. Die reaktivierende Wrkg. dieser Gruppen zeigt sich beim *Phenylitaconsäureester* darin, daß er ähnlich dem Homophthalsäureester in alkoh. Lsg. durch Zusatz von Na-Alkoholat deutlich gelb gefärbt wird u. sich unter der Einw. von Na-Alkoholat leicht mit Benzaldehyd zu Dibenzalbernsteinsäure kondensiert. — Die bei der Homophthalsäure u. Glutaconsäure gewonnenen Erfahrungen führen zu dem Schluß, daß die *Reaktivität der CH_2-, resp. CH-Gruppe* und damit auch die Fähigkeit zur Salzbildung durch die mit der Anhydrisierung verbundene *Ringschließung weiter erhöht wird.* Die geringere Beständigkeit der Salze bei den von STOBBE studierten Anhydriden und ihre leichte Hydrolysierbarkeit findet ihre Erklärung darin, daß die reaktivierende Wrkg. der C : C-Gruppe hier nicht wie im Glutaconsäureanhydrid durch eine konjugierte Carbonylgruppe erhöht wird und daher weniger stark ausgeprägt ist. Diese Auffassung erklärt auch das Ausbleiben der Farbenrkk. bei den Anhydriden der Hydrierungsprodd. einerseits, in denen die reaktivierende Doppelbindung fehlt, bei den Anhydriden der 1-Phenyl- u. 1,4-Diphenylnaphthalin-2,3-dicarbonsäure andererseits, bei denen der reaktivierte, zur Salzbildung erforderliche Wasserstoff fehlt. Gestützt wird diese Auffassung durch die Beobachtung, daß das *Phenylitaconsäureanhydrid* (I.) ebenso wie das Homophthalsäureanhydrid im Gegensatz zu den entsprechenden Estern mit Diazobenzol reagiert unter B. des normalen Kupplungsprod., *Benzaloxalessigsäureanhydridphenylhydrazon* (II.).

Auch die beim Angelicalacton und Phenylcrotonlacton (THIELE, TISCHBEIN, LOSSOW, SULZBERGER, LIEBIGS Ann. **319**. 155. 185; C. **1902**. I. 105. 107) beobachtete Reaktivität u. B. farbiger Salze läßt sich auf die gleichen Faktoren — Reaktivierung der CH_2-Gruppe durch C : C und C : O und weitere Erhöhung der Reaktivität durch die cyclische Struktur — zurückführen. Beim *Phenylcrotonlacton* (III.) tritt die Erhöhung der Reaktivität durch den Ringschluß darin hervor, daß es im Gegensatz zu den ähnlich konstituierten Verbb. mit offener Kette — Phenylcrotonsäureester und β-Benzoylpropionsäureester — schon in essigsaurer Lsg. mit Diazobenzol kuppelt unter B. von *2-Keto-4-phenylcrotonlactonphenylhydrazon* (IV.), dessen Konstitution sich aus der Überführbarkeit in *1,5-Diphenylpyrazol-3-carbonsäure* (V.) ergibt.

Als Beispiel für die *Erhöhung der Reaktivität durch cyclische Struktur* wird erwähnt, daß sich *Phthalid* (VI.) *mit Benzaldehyd* unter der Einw. von alkoh. Na-Alkoholat zu kondensieren vermag, wobei aus dem primär gebildeten Benzalphthalid

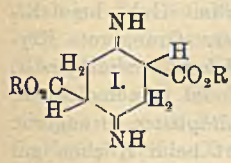
durch Umlagerung *2-Phenyl-1,3-diketohydrinden* (VII.), resp. *2-Phenylinden-(2)-ol-(3)-on-(1)* (VIII.) entsteht.

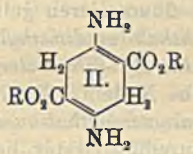


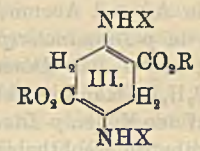
Experimentelles. *Phenylitaconsäureanhydrid* (I.) aus Phenylitaconsäure durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und Umkrystallisieren aus Eg. rein herstellbar, zeigt auf Zusatz von Alkaliacetat zu seiner alkoh. oder Acetonlsg. Gelbfärbung; verbraucht unter Entfärbung der gelben Lsg. u. Aufspaltung des Anhydridringes 2 Mol. Alkali; die Lsg. in Aceton liefert auf Zusatz der mit überschüssigem Alkaliacetat versetzten Diazobenzollsg. *Benzaloxalessigsäureanhydridphenylhydrazon*, $C_{17}H_{12}O_3N_2$ (II.); gelbrote Krystalle (aus Eg.); F. 193°; l. in Chlf., Aceton, Bzl. u. Eg., swl. in Ä. und A.; l. in konz. H_2SO_4 mit braunroter Farbe; verbraucht bei der Titration mit wss. Alkali in alkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. 1 Mol. Alkali; das hierbei entstehende *Benzaloxalessigsäuremonoäthylesterphenylhydrazon*, $C_{19}H_{18}O_4N_2$, bildet schwach gelbliche Blättchen (aus verd. A. oder 50%ig. Essigsäure) vom F. 177°; wird durch überschüssiges Alkali verseift zum *Benzaloxalessigsäurephenylhydrazon*, $C_{17}H_{14}O_4N_2$; schwach gelbe Krystalle (aus 50%ig. Essigsäure); F. 179°; bildet beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das Anhydridphenylhydrazon vom F. 193° zurück. — *2-Keto-4-phenylcrotonlactonphenylhydrazon*, $C_{16}H_{12}O_2N_2$ (IV.); orange gefärbte, swl. Nädelchen (aus h. Eg.); F. 227°; l. in konz. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe; liefert mit alkoh. Alkali, besser beim Erwärmen mit Eg.-HCl *1,5-Diphenylpyrazol-3-carbonsäure*, $C_{16}H_{12}O_2N_2$ (V.). — *2-Phenyl-1,3-diketohydrinden*, $C_{15}H_{10}O_2$ (VII. oder VIII.); F. 146°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1435—40. 9/5. [1/4.] Chem. Lab. Bayr. Akad. Wiss. München.) BLOCH.

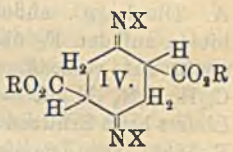
Hans Liebermann, *Über Ester der Succinylobernsteinsäure und ihre Reaktionen gegen Ammoniak und primäre Amine.* Die Methode zur Darst. des *Succinylobernsteinsäurediäthylesters* — Einw. von Natrium auf Bernsteinsäuredialkylester — läßt sich sehr verbessern, wenn man eine nicht zu geringe Menge des betreffenden Alkylesters der Essigsäure zusetzt. Nach dieser Methode hat Vf. einige noch nicht bekannte Alkylester der Succinylobernsteinsäure dargestellt. Die Ester sind in verd. Ammoniak mehr oder weniger l. Zuweilen wurden als Nebenprodd. bei der Darst. der Dialkylester die entsprechenden Monoalkylester erhalten, die in Sodalsg. l. sind. Die Dialkylester fluorescieren in alkoh. Lsg. stark blau, die Monoalkylester schwach grün, erstere geben mit $FeCl_3$ violettrote, letztere violettblaue Färbung. Ebenso wie der Diäthylester liefern die anderen Dialkylester mit Ammoniak intensiv farbige *p-Diamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäuredialkylester* (II.), die aus dem primär gebildeten Diimin (I.) durch Umlagerung entstehen. Alle diese Ester werden beim Kochen mit alkoh. KOH nicht verseift, sondern in farblose Isomere verwandelt, die beim Erhitzen auf den F. wieder in die farbigen Verbb. zurückverwandelt werden, ebenso beim Belichten ihrer Lsgg. Die farblosen Verbb. betrachtet Vf. als die *Diimine* (I.). Aus dem Methylester der Succinylobernsteinsäure wird im Gegensatz zu den übrigen Alkylestern mit Ammoniak direkt das farblose Imin erhalten. Beim Erhitzen gehen die Ammoniakverbb. in die entsprechenden *p-Di-*

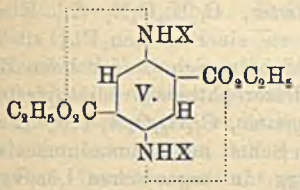
aminoterephthalsäureester über. Ganz analog wie mit Ammoniak bilden die Succinylobernsteinsäureester mit primären Aminen farbige *p-Dialkyl-*, bezw. *p-Diarylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäuredialkylester* (III.). Die aliphatischen Prodd. lassen sich in farblose *Dialkylimine* (IV.) überführen. Durch Oxydation mit Jod, zuweilen auch durch einfaches Erhitzen werden *p-Dialkyl-*, bezw. *p-Diarylaminoterephthalsäureester* erhalten. Dieselben sind stark farbig und existieren zuweilen in zwei verschiedenfarbigen Formen. Bei höherer Temp. ist stets diejenige beständig, deren Farbe mehr nach dem roten Ende des Spektrums liegt. Diese Chromoisomerie erklärt sich vermutlich aus verschiedenartiger Bindung der Nebenvalenzen (V. u. VI.). Die entsprechenden *p-Diarylaminoterephthalsäuren* (VII.) sind intensiv gefärbt. Die *p-Dialkylaminoterephthalsäuren* sind dagegen farblos oder nahezu farblos. Sie sind wahrscheinlich innere betainartige Salze (VIII.). Zuweilen kann man auch durch partielle Verseifung die *p-Diaryl-* und *p-Dialkylaminoterephthalestersäuren* (IX.) als orangerote Körper erhalten. Bei der Einw. von Arylaminen auf Succinylobernsteinsäureester und Jod in essigsaurer alkoh. Lsg. entstehen in vielen Fällen neben p-Diarylaminoterephthalsäureestern *p-Arylaminooxyterephthalsäureester* (X.), orangefarbige bis rote, und durch deren Verseifung *p-Arylamino-o-oxyterephthalsäuren* (XI.), rote bis rotviolette Verbb., deren Erdalkalisalze grün sind. Die entsprechenden Estersäuren (XII. oder XIII.) sind orangefarbig. Die

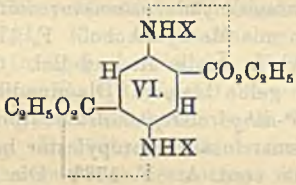


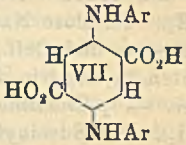


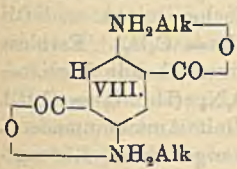


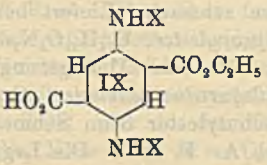


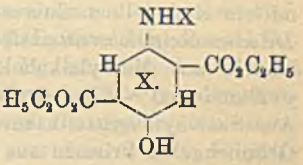


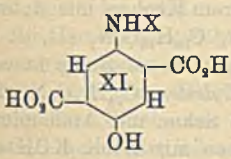


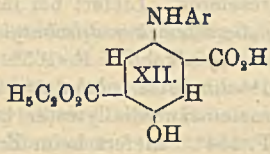


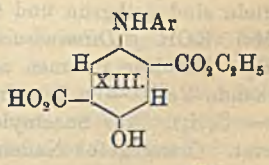


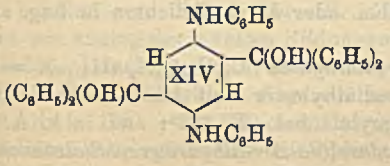


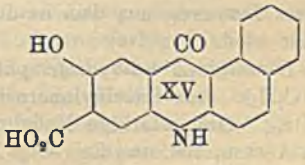












schon von KNORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 545) untersuchten, aber noch nicht aufgeklärten Substanzen, die durch direktes Erhitzen von Succinylobernsteinsäure-

ester mit aromatischen Aminen auf hohe Temp. entstehen, erwiesen sich als *symmetrische Diarylharnstoffe.*

Experimenteller Teil. *Succinylobernsteinsäuredimethylester*, $C_{10}H_{12}O_6$ = $C_6H_6O_2(CO_2CH_3)_2$. Aus Bernsteinsäuredimethylester, Essigsäuremethylester und Natrium bei 100°. Farblose Nadeln aus A. F. 153°. — *Succinylobernsteinsäurediäthylester.* Analog dargestellt. — *Succinylobernsteinsäuredipropylester*, $C_{14}H_{20}O_6$ = $C_6H_6O_2(CO_2C_3H_7)_2$. Aus Bernsteinsäuredipropylester, Essigsäurepropylester und Natrium bei 85—100°. Weiße Nadeln aus A. F. 91°. Daneben entsteht *Succinylobernsteinsäuremonopropylester*, $C_{11}H_{14}O_6$ = $C_6H_6O_2(CO_2H)(CO_2C_3H_7)$. Gelblichweiße Nadeln aus Bzl. F. 115° unter Zers. — *Succinylobernsteinsäurediisobutylester*, $C_{16}H_{24}O_6$ = $C_6H_6O_2(CO_2C_4H_9)_2$. Analog aus den entsprechenden Isobutylestern bei 95—105°. Bläulich fluorescierende Spieße aus A. oder Bzl. F. 100°. Daneben entsteht *Succinylobernsteinsäuremonoisobutylester*, $C_{12}H_{16}O_6$ = $C_6H_6O_2(CO_2H)(CO_2C_4H_9)$. Gelblichweiße Nadeln aus Bzl. F. 126° unter Zers. — *Succinylobernsteinsäurediallylester*, $C_{14}H_{16}O_6$ = $C_6H_6O_2(CO_2C_3H_5)_2$. Analog aus den entsprechenden Allylestern bei 90—100°. Weiße Nädelchen aus A. F. 115°.

Diiminosuccinylobernsteinsäuredimethylester, $C_{10}H_{14}O_4N_2$ (I., R = CH_3). Aus Succinylobernsteinsäuredimethylester mit alkoh. NH_3 bei 100°. Weiße Nadeln aus verd. A. F. 212° zu einer orangefarbigen Fl.; swl. in Ä., ll. in Chlf., h. Bzl. und A. Die Lsgg., außer in A. und Aceton, fluorescieren gelbgrün. Geht beim Erhitzen auf den F. über in *p-Diaminoterephthalsäuredimethylester.* Orangerote Krystalle aus verd. A. F. 185°. — *p-Diamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester*, $C_{12}H_{16}O_4N_2$ (II., R = C_2H_5). Kanariengelbe Nadeln. F. 178°. Ist monomolekular. Liefert beim Erhitzen auf den F. den *p-Diaminoterephthalsäurediäthylester.* Orangerot. F. 168°. Der Diaminodihydroterephthalsäurediäthylester liefert beim Kochen mit A. und KOH. *Diiminosuccinylobernsteinsäurediäthylester*, $C_{12}H_{18}O_4N_2$ (I., R = C_2H_5). Farblose Nadeln aus Methylalkohol. F. 178° zu einer gelben Fl.; sll. in k. Aceton und Chlf., zwl. in Ä., k. A. und Bzl. Geht beim Schm. oder beim Belichten in Lsg. in das gelbe Isomere (Diaminodihydroterephthalsäurediäthylester) über. — *p-Diamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäuredipropylester*, $C_{14}H_{22}O_4N_2$ (II., R = C_3H_7). Aus Succinylobernsteinsäuredipropylester beim Schm. mit Ammoniumacetat. Orangegelbe Nadeln aus verd. A. F. 173°. Die Lsgg. in organischen Lösungsmitteln sind gelb u. fluorescieren schwach. Liefert beim Kochen mit A. u. KOH *Diiminosuccinylobernsteinsäuredipropylester*, $C_{14}H_{22}O_4N_2$ (I., R = C_3H_7). Farblose Nadeln aus Methylalkohol. F. 173° unter Umlagerung in vorstehende Verb. — *p-Diamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediisobutylester*, $C_{16}H_{26}O_4N_2$ (II., R = C_4H_9). Aus Succinylobernsteinsäurediisobutylester beim Schmelzen mit Ammoniumacetat. Grünlichgelbe Prismen aus verd. A. F. 165°. Die Lsgg. in organischen Lösungsmitteln sind gelbgrün und fluorescieren. Liefert bei längerem Kochen mit A. und 2 Mol. KOH *p-Diiminosuccinylobernsteinsäurediisobutylester*, $C_{16}H_{26}O_4N_2$ (I., R = C_4H_9). Farblose Prismen aus Methylalkohol. F. 165° unter Umwandlung in vorstehende Verb. — *p-Diamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediallylester*, $C_{14}H_{18}O_4N_2$ (II., R = C_3H_5). Aus Succinylobernsteinsäurediallylester beim Schm. mit Ammoniumacetat. Orangegelbe Nadeln. F. 154°. Liefert beim Erhitzen mit alkoh. KOH ein farbloses Isomeres, aus dem es durch Schm. oder durch Belichten in Lsg. zurückgebildet wird.

p-Dianilido-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester, $C_{24}H_{26}O_4N_2$ (III., X = C_6H_5, R = C_2H_5). Aus Succinylobernsteinsäurediäthylester und Anilin beim Kochen in A. + Eg. Orangefarbige Nadeln aus Amylalkohol. F. 163°; swl. in k. A. u. Ä., zll. in Aceton, Bzl. und Eg. — *p-Dibenzoylanilido-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester*, $C_{38}H_{34}O_6N_2$ = $C_6H_4[N(CO\cdot C_6H_5)(C_6H_5)]_2(CO_2C_2H_5)_2$. Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit Benzoylchlorid. Farblose Flocken aus Bzl. + Lg.; sll. in A.,

Ä. u. Bzl. — *p-Di-o-toluido-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester*, $C_{26}H_{30}O_4N_2$ (III., X = $C_6H_4 \cdot CH_3$, R = C_2H_5). Analog aus Succinylobernsteinsäurediäthylester und o-Toluidin. Rosafarbige Nadeln aus Amylalkohol. F. 181°. — *p-Di-p-toluido-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester*, $C_{26}H_{30}O_4N_2$ (III., X = $C_6H_4 \cdot CH_3$, R = C_2H_5). Analog mit p-Toluidin. Rosafarbige Nadeln aus Amylalkohol. Orangefarbige Nadeln aus Bzl. + Lg. F. 214°. Bei 140° geht die rosafarbige Form in die orangefarbige über. — *p-Di-α-naphthylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester*, $C_{32}H_{30}O_4N_2$ (III., X = $C_{10}H_7$, R = C_2H_5). Analog mit α-Naphthylamin. Hellviolette Nadeln. Wird bei ca. 140° orangefarbig. F. 230°. — *p-Di-β-naphthylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester*, $C_{32}H_{30}O_4N_2$ (III., X = $C_{10}H_7$, R = C_2H_5). Analog mit β-Naphthylamin. Rosafarbige Nadeln aus Amylalkohol oder orangegelbe Nadeln aus Bzl. oder Eg. F. 228°. Die rosa Form geht bei ca. 140° in die orangegelbe über. — *p-Dibenzoyl-β-naphthylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester*, $C_{46}H_{38}O_6N_2$ = $C_6H_4[N(CO \cdot C_6H_5)(C_{10}H_7)]_2(CO_2C_2H_5)_2$. Farblose Flocken aus Bzl. + Lg. F. ca. 110°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *p-Di-o-anisido-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester*, $C_{26}H_{30}O_6N_2$ (III., X = $C_6H_4OCH_3$, R = C_2H_5). Analog mit o-Anisidin. Orangegelbe Prismen aus Amylalkohol. F. 159°; wl. in A. und Ä., zll. in h. Bzl. — *p-Di-p-anisido-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester*, $C_{26}H_{30}O_6N_2$ (III., X = $C_6H_4OCH_3$, R = C_2H_5). Analog mit p-Anisidin. Hellviolette Nadeln aus Amylalkohol oder Bzl. + Lg. F. 191°. — *p-Di-2-aminophenylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester*, $C_{24}H_{28}O_4N_4$ (III., X = $C_6H_4 \cdot NH_2$, R = C_2H_5). Analog mit o-Phenylendiamin. Violettrote Nädelchen aus Xylol. F. 243°; swl. in Aceton und Ä., wl. in h. A. und Amylalkohol. — *p-Di-2-amino-4-methylphenylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester*, $C_{26}H_{32}O_4N_4$ [III., X = $C_6H_3(NH_2)(CH_3)$, R = C_2H_5]. Analog mit o-Toluylendiamin. Hellviolette Nädelchen. F. 254°. — *p-Dianilido-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäuredimethylester*, $C_{22}H_{22}O_4N_2$ (III., X = C_6H_5, R = CH_3). Analog aus Succinylobernsteinsäuredimethylester und Anilin. Orangegelbe Nadeln. F. 235°. — *p-Diäthylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester*, $C_{16}H_{26}O_4N_2$ (III., X = C_2H_5, R = C_2H_5). Aus Succinylobernsteinsäurediäthylester und Äthylamin in A. bei 100°. Orangefarbige Prismen aus A. oder Bzl. + Lg. F. 169°; swl. in Ä. und Lg., wl. in k. A., sll. in Bzl. Daneben entsteht anscheinend der desmotrope *Diäthyliminosuccinylobernsteinsäureester* (IV., X und R = C_2H_5). Fast farblose Prismen. — *p-Dimethylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester*, $C_{14}H_{22}O_4N_2$ (III., X = CH_3, R = C_2H_5). Analog mit Methylamin. Violettrote Nadeln aus Bzl. + Lg. oder aus A. F. 150°; zll. in organischen Lösungsmitteln mit orangegelber Farbe. Geht bei längerem Kochen mit A. und 2 Mol. KOH über in den farblosen *Dimethyliminosuccinylobernsteinsäurediäthylester* (IV., X = CH_3, R = C_2H_5), aus dem es beim F. (150°) zurückgebildet wird.

p-Dianilidoterephthalsäurediäthylester, $C_{24}H_{24}O_4N_2$ (V. X = C_6H_5). Aus Succinylobernsteinsäurediäthylester und Anilin beim Kochen in A. + Eg. unter Luftzutritt oder aus p-Dianilidodihydroterephthalsäurediäthylester und Jod in Alkohol. Orangelbe Nadeln aus Amylalkohol oder Bzl. bei schnellem Abkühlen oder aus Aceton beim Eingießen in Eiswasser. Geht beim Erhitzen oder beim Befeuchten mit A. in eine rote Form über. F. 143°. *p-Dianilidoterephthalsäuredimethylester* entsteht nur analog der zweiten Bildungsweise. Tieforangefarbige Nadeln. F. 163°. — *p-Dibenzoylanilidoterephthalsäurediäthylester*, $C_{38}H_{32}O_6N_2$ = $C_6H_2[N(CO \cdot C_6H_5) \cdot (C_6H_5)]_2(CO_2C_2H_5)_2$. Farblose Krystalle aus Bzl. + Lg. F. 235°, zll. in h. A. und Aceton, ll. in Bzl. — *2,5-Dianilidotetraphenyl-p-xylylenglykol*, $C_{44}H_{36}O_2N_2$ (XIV.). Aus p-Dianilidoterephthalsäurediäthylester und Phenylmagnesiumbromid in Bzl. Weiße Nädelchen aus Xylol. F. 280° unter Zers., über 265° Dunkelfärbung. Wl. in den meisten Lösungsmitteln außer Aceton. — *p-Di-o-toluidoterephthalsäuredi-*

äthylester, (V. X = $C_6H_4 \cdot CH_3$). Aus p-Di-o-toluidodihydroterephthalsäurediäthylester mit Jod in A. Rote Nadeln. F. 181°. *p-Di-p-toluidoterephthalsäurediäthylester.* Analog. Rote Nadeln. F. 187°. — *p-Di-α-naphthylaminoterephthalsäurediäthylester*, $C_{32}H_{28}O_4N_2$ (V. X = $C_{10}H_7$). Aus dem entsprechenden Dihydroterephthalsäureester mit Jod. Orangerote Nadeln. F. 230°. Geht durch Lösen in w. Phenol u. Eingießen in W. in eine tiefviolette Form über, die beim Erhitzen oder beim Befeuchten mit A. wieder rot wird. — *p-Di-β-naphthylaminoterephthalsäurediäthylester*, $C_{32}H_{28}O_4N_2$ (V. X = $C_{10}H_7$). Aus p-Di-β-naphthylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäuradiäthylester und Jod in Amylakohol. Orangerote, bei schnellem Abkühlen gelbe Nadeln aus Amylalkohol. F. 182°. Wl. in Ä., A. und Aceton mit orangegelber Farbe, zll. in Eg. und Bzl. mit roter Farbe. Beim Erhitzen auf 140° geht die gelbe Form in die orangerote über. — *p-Dibenzoyl-β-naphthylaminoterephthalsäurediäthylester*, $C_{46}H_{36}O_6N_2 = C_6H_2[N(CO \cdot C_6H_5)(C_{10}H_7)]_2(CO_2C_2H_5)_2$. Gelbe Prismen aus Eg. + W. F. 275°, wl. in A. und Bzl., ll. in Eg. mit gelber Farbe. — *p-Di-p-anisidoterephthalsäurediäthylester* (V. X = $C_6H_4OCH_3$). Analog. Orangerote Nadeln. F. 171°. — *p-Di-o-anisidoterephthalsäurediäthylester.* Orangebraune Nadeln. F. 170°. — *p-Di-2-aminophenylaminoterephthalsäurediäthylester*, $C_{34}H_{30}O_4N_4$ (V. X = $C_6H_4 \cdot NH_2$). Aus Succinylobernsteinsäurediäthylester und o-Phenylendiamin beim Kochen in A. + Eg. Rotviolette, bei langsamem Abkühlen orangegelbe Nadeln aus Amylalkohol + A. F. 232°. Bei 110° geht die violette Form in die orangefarbige über. Wl. in Ä. und A., zll. in h. Amylalkohol, ll. in Pyridin, Aceton u. Bzl. Diese Lsgg. sind orangerot u. fluorescieren. Die Lsg. in Phenol ist violettrot. — *p-Di-2-amino-4-methylphenylaminoterephthalsäurediäthylester*, $C_{36}H_{30}O_4N_4$ [V. X = $C_6H_3(NH_2)(CH_3)$]. Analog mit o-Toluylendiamin. Orangerote, bei schnellem Abkühlen violette Nadeln aus Xylol oder Amylalkohol. F. 230°. Bei 150° geht die violette Form in die orangefarbige über. Grün l. in konz. H_2SO_4. — *p-Diäthylaminoterephthalsäurediäthylester*, $C_{16}H_{24}O_4N_2$ (V. X = C_2H_5). Aus p-Diäthylaminodihydroterephthalsäurediäthylester beim Kochen mit Jod in A. Orangerote Nädelchen aus verd. A., F. 142°, zll. in A., sll. in Bzl. — *p-Dimethylaminoterephthalsäurediäthylester*, $C_{14}H_{20}O_4N_2$ (V. X = CH_3). Analog. Orangerote Nädelchen aus 50%ig. A. F. 117°, ll. in A. und Bzl. Entsteht auch aus dem zugehörigen Dihydroester beim Erhitzen auf 125°.

p-Dianilidoterephthalsäure, $C_{20}H_{16}O_4N_2$ (VII. Ar = C_6H_5). Aus dem Diäthylester durch Verseifung. Tiefviolette, metallisch glänzende Stäbchen aus Nitrobenzol. F. über 300°, swl. in A. und Aceton, zwl. in Eg. und Amylalkohol. $K_2C_{20}H_{14}O_4N_2$. Gelbgrüne Krystalle, ll. in W. — $BaC_{20}H_{14}O_4N_2 + 2H_2O$. Hellgrüne, sternförmig gruppierte Nädelchen. — *p-Dibenzoylanilidoterephthalsäure*, $C_{34}H_{24}O_6N_2 = C_6H_2(CO_2H)_2[N(C_6H_5)(CO \cdot C_6H_5)]_2$. Gelbe Krystalle aus Nitrobenzol, swl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. $BaC_{34}H_{22}O_6N_2$. Hellbraun. — *p-Dinitrosoanilidoterephthalsäure*, $C_{20}H_{14}O_6N_4 = C_6H_2[N(NO)C_6H_5]_2(CO_2H)_2$. Aus p-Dianilodoterephthalsäure mit salpetriger S. Fast farbloser Nd. aus A. oder Aceton mit W. Kornblumenblau l. in konz. H_2SO_4. Färbt sich bei 100—150° rot, bis 200° dunkel. Liefert beim Kochen mit Benzol *Oxy-p-dianilidoterephthalsäure*, $C_{20}H_{16}O_5N_2$. Rotbraune Nadeln aus Xylol. F. 285°, wl. in A., zll. in Aceton und Chlf. Kornblumenblau l. in konz. H_2SO_4. — $BaC_{20}H_{14}O_5N_2$. Braungrün. — *p-Di-α-naphthylaminoterephthalsäure*, (VII. Ar = $C_{10}H_7$). Aus dem Diäthylester. Blaue Kryställchen aus dem Nitrobenzol. — *p-Di-β-naphthylaminoterephthalsäure.* Blauviolette Nädelchen. — $Na_2C_{28}H_{18}O_4N_2 + 4H_2O$. Gelbgrüne Nadeln, wl. in k. W. — *p-Di-o-anisidoterephthalsäure* u. *p-Di-p-anisidoterephthalsäure* (VII., Ar = $C_6H_4OCH_3$). Violettblaue, mkr. Prismen, zll. in h. Amylalkohol mit tiefbraungelber Farbe. — *p-Di-2-aminophenylaminoterephthalsäure*, $C_{20}H_{18}O_4N_4$ (VII., Ar = $C_6H_4 \cdot NH_2$). Aus dem Diäthylester. Braungelbes Pulver. Läßt sich nicht umkrystallisieren, wl. in

Aceton, A. und Amylalkohol mit brauner Farbe. Konz. H_2SO_4 löst blau mit roter Fluorescenz. Cupri-, Ferri- und Ferrosalz sind blau, die meisten anderen grün bis braungrün. — *p-Di-2-amino-4-methylphenylaminoterephthalsäure*, $C_{22}H_{22}O_4N_4$ (VII., Ar = $C_6H_3(NH_2)(CH_3)$]. Braungelbes Pulver. Konz. H_2SO_4 löst grün mit roter Fluorescenz. — *p-Diäthylaminoterephthalsäure*, $C_{12}H_{16}O_4N_2$ (VIII., Alk = C_2H_5). Aus dem Diäthylester. Fast farblose Krystalle, swl. in W., wl. in A. und Aceton, zll. in Amylalkohol mit orangegelber u. in h. Nitrobenzol mit roter Farbe. — $BaC_{12}H_{14}O_4N_2$. Grün. Mercuri- und Cadmiumsalz sind farblos. — *p-Dimethylaminoterephthalsäure*, $C_{10}H_{12}O_4N_2$ (VIII., Alk = CH_3). Fast farblose Nädelchen aus W., zll. in h. W. und in A. mit orangegelber Farbe. F. 295°. — *p-Dianilidoterephthalsäuremonoäthylester*, $C_{22}H_{20}O_4N_2$ (IX., X = C_6H_5). Aus dem Diäthylester durch partielle Verseifung. Rote Nadeln aus 80%ig. A. F. 258°, zll. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — $Ba(C_{22}H_{19}O_4N_2)_2 + 5H_2O$. Goldgelbe Nadeln, wl. in W. — *p-Diäthylaminoterephthalsäuremonoäthylester*, $C_{14}H_{20}O_4N_2$ (IX., X = C_2H_5). Rote Nädelchen aus Bzl. + Lg., F. 179°, wl. in Ä., zll. in A. und Bzl. mit roter Farbe.

Anilido-p-oxyterephthalsäurediäthylester, $C_{18}H_{19}O_5N$ (X., X = C_6H_5) Aus Succinylobernsteinsäurediäthylester, Anilin und Jod beim Kochen in A. + Eg. Ziegelrote Prismen aus A., F. 83—84°, sll. in Ä. und Bzl. mit tieforangeroter Farbe, zll. in A. und Lg. Rot l. in konz. H_2SO_4. — *Dibenzoylverb.*, $C_{32}H_{27}O_7N = C_6H_2 \cdot [N(CO \cdot C_6H_5)(C_6H_5)](OCO \cdot C_6H_5)(CO_2C_2H_5)_2$. Schwachgelbe Flocken aus A. + W., sll. in organischen Lösungsmitteln. — *p-Jodanilido-p-oxyterephthalsäurediäthylester*, $C_{18}H_{18}O_5NJ$ (X., X = C_6H_4J. Analog mit p-Jodanilin. Orangerote Nadeln aus A. oder Bzl. + Lg., F. 119°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln mit orangeroter Farbe. Violett l. in konz. H_2SO_4. — *β-Naphthylamino-p-oxyterephthalsäurediäthylester*, $C_{22}H_{21}O_5N$ (X., X = $C_{10}H_7$). Analog mit β-Naphthylamin. Tieforangefarbige Nädelchen aus Bzl. + A., F. 125°, ll. in Chlf. und Bzl., zwl. in Ä. und A. Gelbgrün l. in konz. H_2SO_4. — *Anilido-p-oxyterephthalsäure*, $C_{14}H_{11}O_5N$ (XI., X = C_6H_5). Aus dem zugehörigen Diäthylester durch Verseifung. Braunrote Nädelchen aus A. oder Nitrobenzol, zll. in A., Aceton u. Ä. mit Orangefarbe, zll. in W. mit gelber Farbe. Die Alkali- und Erdalkalisalze sind gelbgrün, die übrigen intensiv farbig. — *p-Jodanilido-p-oxyterephthalsäure*, $C_{14}H_{10}O_5NJ$ (XI., X = C_6H_4J). Analog. Orangerote Nädelchen aus Nitrobenzol. — $BaC_{14}H_8O_5NJ$. Grüne Würfelchen. — *β-Naphthylamino-p-oxyterephthalsäure*, $C_{18}H_{13}O_5N$ (XI., X = $C_{10}H_7$). Violettrote Prismen aus A., zll. in A. und Aceton mit orangegelber Farbe. Verwandelt sich bei ca. 280° in ein grünes Prod. aus dem bisher *2'-Oxy-1,2-naphthacridon-3'-carbonsäure*, $C_{18}H_{11}O_4N$ (XV.), isoliert wurde. Grünlichgelbe Nädelchen aus Aceton, l. in Soda mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz, wl. in den meisten organ. Lösungsmitteln mit gleicher Farbe. — $Ba(C_{18}H_{10}O_4N)_2$. Grüngelb, unl. in W. — *β-Naphthylamino-p-oxyterephthalsäuremonoäthylester*, $C_{20}H_{17}O_5N$ (XII. oder XIII., Ar = $C_{10}H_7$). Aus dem Diäthylester durch partielle Verseifung. Orangefarbige Nädelchen aus 70%ig. A., F. 253°, ll. in Aceton u. Essigester, zwl. in A., wl. in Bzl. — $Ba(C_{20}H_{16}O_5N)_2 + 9H_2O$. Kanariengelbe Nädelchen, nach dem Trocknen bei 105° dunkelgelb. Bleisalz: orangefarbig. Kupfersalz: grün. Ferrisalz: dunkelgrün. Succinylobernsteinsäurediäthylester liefert beim Erhitzen mit Anilin auf 180° *symm. Diphenylharnstoff*, $C_{13}H_{12}ON_2$. Farblose Nadeln aus Amylalkohol, F. 239°. (LIEBIGS Ann. **404**. 272—321. 28/4. [10/3.] Berlin. Organ.. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Henri Malosse, *Spezifisches Drehungsvermögen des in Olivenöl gelösten Camphers.* (Vgl. S. 145.) Die Beststs. ergaben, daß das spez. Drehungsvermögen des in Olivenöl gel. Camphers mit der Verdünnung der Lsg. zunimmt. Die Zunahme ist fast gleich

Null, wenn q zwischen 75 u. 83 schwankt, sie wird langsam größer, wenn q von 83 auf 90 steigt, sie wächst rascher, bezw. sehr rasch, wenn q von 90 auf 95 steigt, bezw. 95 übersteigt. Für die Werte von q zwischen 75 und 95 läßt sich das spezifische Drehungsvermögen sehr annähernd durch folgende empirische Formeln berechnen: $[\alpha]_D^{18} = -57{,}9 - 0{,}53399\,c + 0{,}02834\,c^2 - 0{,}0005023\,c^3$, $[\alpha]_D^{18} = -57{,}9 - 0{,}4894\,p + 0{,}023805\,p^2 - 0{,}0003867\,p^3$, $[\alpha]_D^{18} = -139{,}69 + 7{,}3294\,q - 0{,}092205\,q^2 - 0{,}0003867\,q^3$. c bedeutet die Gramme Campher in 100 ccm Lsg., p die Gramme Campher in 100 g Lsg., q die Gramme Olivenöl in 100 g Lsg. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 358—59. 20/4.) DÜSTERBEHN.

D. Spence und J. Young, *Beiträge zur Chemie des Kautschuks. VII. Zur Theorie der Vulkanisation. V.* (IV. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **11**. 274; C. **1913**. I. 1637.) Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit dem Einfluß niedriger Tempp. auf die Geschwindigkeit der *Vulkanisation von Kautschuk* mit Schwefel. Aus früheren Verss. hatten Vff. auf das Vorhandensein einer „kritischen" Temp. geschlossen, bei der sich die Vulkanisationsgeschwindigkeit plötzlich ändert, und oberhalb welcher die Vulkanisation mit steigender Temp. vollständig regelmäßig fortschreitet (vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **10**. 299; C. **1912**. II. 1077). Eingehendere Verss. haben diese Annahme als unzutreffend erwiesen. An zwei sorgfältig gewählten und typischen Mischungen von Kautschuk mit je 10% Schwefel wurde innerhalb der Temperaturgrenzen 50—70° die Vulkanisationsgeschwindigkeit in Temperaturabständen von je 5° bestimmt. Bei einer Mischung, aus reinstem extrahierten Kautschuk und Schwefel ging die Vulkanisation so langsam vor sich, daß sogar nach 90 Tagen bei einer Temp. von 75° nur 0,32% S gebunden waren. Mit der Zeitdauer vergrößerte sich die Menge des gebundenen S. Aus den ermittelten Zahlen wurde ber., daß ungefähr 1 Jahr erforderlich gewesen wäre, um bei 75° 1% S zu binden. Bei der zweiten Mischung, die neben 10% S 1% acetonlöslicher Beimengungen enthielt, fand eine Vulkanisation bei 50° statt. Entsprechend der Temperaturerhöhung wurde eine vollständig regelmäßige Beschleunigung der Vulkanisationsgeschwindigkeit festgestellt. Die aus den Ergebnissen für 10° Temperaturerhöhung ber. Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit liegt innerhalb der von dem VAN'T HOFFschen Gesetz für chemische Rkk. gezogenen Grenzen. Die scheinbar „kritische" Temp., die Vff. früher beobachtet zu haben glaubten, existiert in Wirklichkeit nicht.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit geben Vff. vollständige Vulkanisationskurven für Kautschuk, Guttapercha u. Balata, alle bei 135° mit 37% S vulkanisiert, ferner eine Reihe von Geschwindigkeitskurven für extrahierten Plantagenkautschuk von verschiedenem Reinheitsgrad. Die Zahlen und Kurven könnten ins Ungemessene gesteigert werden, Vff. glauben aber, in ihren bisherigen Arbeiten die wesentlichsten und wichtigsten Punkte der Vulkanisation und deren Kinetik behandelt zu haben. Sie fassen die Folgerungen, die sie aus den Ergebnissen aller ihrer Arbeiten ziehen, in den folgenden Sätzen zusammen:

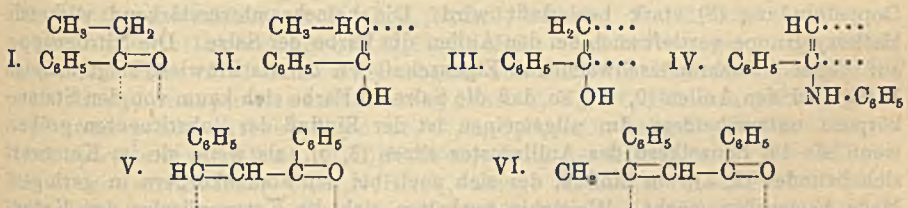
1. Die Vulkanisation von Kautschuk, Guttapercha, Balata u. anderer verwandter KW-stoffe stellt, soweit der nicht extrahierbare Schwefel in Betracht kommt, im wesentlichen eine katalytisch-chemische Rk. dar, die den für eine solche gültigen Gesetzen folgt. 2. Eine Vulkanisation findet bei allen Tempp. statt und schreitet langsam oder schnell fort, je nach den Bedingungen. Der Temperaturkoeffizient liegt sehr gut innerhalb der für eine chemische Rk. erforderlichen Grenzen. 3. Kautschuk, Guttapercha u. Balata verhalten sich in bezug auf die Vulkanisation mit Schwefel alle gleich. Die Rk. schreitet vollständig regelmäßig fort u. erreicht den Endpunkt, wenn sich 32% S mit dem KW-stoff verbunden haben. Eine Verbindung $(C_{10}H_{16}S_3)_n$ bildet in jedem Falle das Endprod. der Vulkanisation mit

Schwefel. (Kolloid-Zeitschrift **13**. 265—71. Nov. 1913. Akron. Ohio. Research Lab. der B. F. Goodrich Co.) Alexander.

F. Ahrens, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Vulkanisation des Kautschuks.* Betrachtungen, die sich im Auszuge nicht wiedergeben lassen. (Gummi-Zeitung **28**. 490. 26/12. 1913.) Alexander.

H. Skellon, *Vulkanisation.* In der vorliegenden Abhandlung macht Vf. den Vers., vier für die Theorie der *Vulkanisation des Kautschuks* wichtige Punkte eingehend zu untersuchen, u. zwar: 1. Die Wanderung des Schwefels, 2. die Löslichkeit von Schwefel in Polyprensulfid, 3. die maximale Löslichkeit des Schwefels im Kautschuk und 4. die Frage des Vorhandenseins von Polysulfiden in Kautschuksorten und besonders im Hartkautschuk. Die Unterss., betreffs deren Ausführung im einzelnen auf das Original verwiesen sei, führten zu den folgenden Ergebnissen: 1. Der Schwefel wandert im Kautschuk nach allen Richtungen gleich schnell. 2. Der freie Schwefel verteilt sich über den Kautschuk u. das Polyprensulfid, bis ein Gleichgewicht sich einstellt, bei dem die Konzentration der Polyprensulfidlsg. die höhere ist. 3. Die maximale Löslichkeit des Schwefels im Kautschuk beträgt bei der Vulkanisationstemp. (132—143°) ca. 10%. 4. In Kautschuksorten kommen Polyprensulfide vor, die den Vulkanisationsvorgang unterstützen. (Kolloid-Zeitschrift **14**. 96—105. Febr. Helsby n. Warrington.) Alexander.

G. Reddelien, *Über die Reaktion des Propiophenons mit aromatischen Aminen. (Studien über Zinkchlorid als Kondensationsmittel. IV.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2713; C. **1913**. II. 1667.) Bei Verwendung von $ZnCl_2$-Aminsalzen als Katalysatoren liefert Propiophenon mit aromatischen Aminen normalerweise die Anile des Ketons. Ganz abweichend ist die Wrkg. des salzsauren Anilins. An Stelle des erwarteten Triphenyltrimethylbenzols entsteht wie beim Zinkchloridanilin Äthylphenylketonanil. Bei Einw. von salzsaurem Anilin auf reines Äthylphenylketonanil bildet sich ein dem Dypnonanil analoger Körper, das Dipropiophenonanil, $C_6H_5(C_2H_5)C:(CH_3)C(C_6H_5)C:N\cdot C_6H_5$, doch verläuft die Rk. sehr viel schwerer als beim Acetophenonanil. Sehr wahrscheinlich ist bei der Autokondensation des Acetophenons die Enolform wirksam. Denn bei Annahme der Ketoform ist es nicht verständlich, warum durch Einführung einer Methylgruppe in die Seitenkette (I.) eine Rk. erschwert wird, während die Enolform ausdrückt, daß die Additionsfähigkeit der Doppelbindung im Acetophenon (III.) durch ein an die Doppelbindung herantretendes Methyl (II.) erheblich geschwächt wird:



Ebenso liegen die Verhältnisse beim Acetophenonanil und Propiophenonanil; auch hier wird nicht die Iminform, sondern die Aminform (IV.) wirksam sein. Die hemmende Wrkg. der Methylgruppe läßt sich auch an Benzalacetophenon u. Methylbenzalacetophenon gut demonstrieren (V. u. VI.).

Das Experimentelle ist bearbeitet von **Conrad Weygand**. *Äthylphenylketonanil*, $C_6H_5(C_2H_5)C:N\cdot C_6H_5$, durch Sd. im CO_2-Strom von Propiophenon und Anilin in Ggw. von *Anilinzinkchlorid*; schwach gelbe Nadeln aus Hexan; F. 50°; $Kp._{11}$ 169°;

ll., am wenigsten in PAe. Löst sich in verd. HCl (gelb); bald erfolgt hydrolytische Spaltung unter Trübung und Entfärbung. Beim Einleiten von HCl in die benzolische Lsg. entsteht ein HCl-Salz, das im Exsiccator HCl verliert. — *Äthylphenylketon-p-tolil*, $C_6H_5(C_2H_5)C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, aus Propiophenon und p-Toluidin in Ggw. von Zinkchloridanilin; Krystalle aus A.; F. 72—73°; Kp.$_{10}$ 172°; Eigenschaften wie beim Anil. — *Äthylphenylketon-p-anisil*, $C_6H_5(C_2H_5)C:N\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$, aus Propiophenon und p-Anisidin in Ggw. von Zinkchloridanisidin im CO_2-Strom bei 180 bis 200°; citronengelbe Nadeln aus Hexan; F. 96°; Kp.$_{11}$ 205—206°; ll. in Chlf., Bzl., schwerer in A., noch schwerer in PAe.; an der Luft gut haltbar. Verd. HCl spaltet. — Durch Erhitzen von Propiophenon und Anilin in Ggw. von salzsaurem Anilin erhält man Äthylphenylketonanil. Wird dieses mit salzsaurem Anilin im CO_2-Strom auf 200° erhitzt, so bildet sich ein sehr zähes, gelbes Öl (Kp.$_{18}$ 242—244°). In dieser *Verb.* $C_{24}H_{23}N$ liegt sehr wahrscheinlich (2-Äthylphenyl-1-methyl)-vinylphenylketonanil, $C_6H_5(C_2H_5)C:(CH_3)C(C_6H_5)C:N\cdot C_6H_5$, vor. — *Benzalacetophenon* gibt mit Anilin in A. + wenig $^2/_1$-n. NaOH *Benzalacetophenonanilin* (F. 175°). Dypnon reagiert mit Anilin nicht in gleicher Weise. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1364 bis 1368. 9/5. [9/4.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

G. Reddelien, *Über Halochromie bei Anilen.* Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Farben einer Reihe von Ketonanilen, ihrer salzsauren Salze mit einem Mol. HCl und ihrer Lsgg. in konz. H_2SO_4 (ca. $^1/_{200}$-n.):

	Ketonanile	HCl-Salz	H_2SO_4-Lsg.
1.	Benzophenonanil, $(C_6H_5)_2C:N\cdot C_6H_5$, grüngelb . .	hellgelb	gelb
2.	p-Methoxybenzophenonanil, $CH_3O\cdot C_6H_4$ C_6H_5 $>C:N\cdot C_6H_5$, grüngelb	gelb	tiefgelb
3.	Benzophenon-p-anisil, $(C_6H_5)_2\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$, gelb	goldgelb	orangegelb
4.	α-Naphthylphenylketonanil, C_6H_5 $C_{10}H_7$ $>C:N\cdot C_6H_5$, hellg.	gelb	orangegelb
5.	Benzophenon-α-naphthil, $(C_6H_5)_2C:N\cdot C_{10}H_7$, goldg.	orangeg.	orangerot
6.	Benzildianil, $C_6H_5\cdot C(:N\cdot C_6H_5)C(:N\cdot C_6H_5)C_6H_5$, gelb	orangeg.	rot
7.	Fluorenonanil, $(C_6H_4)_2C:N\cdot C_6H_5$, gelb	orangerot	rot
8.	Dypnonanil, $C_6H_5(CH_3)C:CH(C_6H_5)C:N\cdot C_6H_5$, hellg.	tiefgelb	orangerot
9.	Benzophenon-p-nitranil, $(C_6H_5)_2C:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, grüng.	grüngelb	hellgelb
10.	Benzophenon-m-nitranil, $(C_6H_5)_2C:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, „	grüngelb	hellgelb

Aus dieser Zusammenstellung geht die Farbvertiefung der Ketonanile bei der Salzbildung deutlich hervor. Ferner ergibt sich, daß die Farbvertiefung, ganz analog wie bei den Ketonen, durch Substituenten oder durch die Anwesenheit einer Doppelbindung (8) stark beeinflußt wird. Die halochromieverstärkend wirkende Methoxylgruppe vertieft auch bei den Anilen die Farbe der Salze. Die Nitrogruppe, auf deren halochromieschwächende Eigenschaft Vf. bereits hinwies, zeigt analoge Wrkg. bei den Anilen (9, 10), so daß die Salze an Farbe sich kaum von den Stammkörpern unterscheiden. Im allgemeinen ist der Einfluß der Substituenten größer, wenn sie im Benzolkern des Anilinrestes sitzen (3, 5), als wenn sie im Ketonrest sich befinden (2, 4), ein Einfluß, der sich auch bei den Stammkörpern in geringem Maße bemerkbar macht. Weiterhin verhalten sich die Ketonanilsalze den Ketonadditionsprodd. auch darin analog, daß ihre Farben sich in der Reihe Anil-HCl, Anil-HBr, Anil-HJ vertiefen; für Benzophenonanil ergibt sich z. B. hellgelb, gelb, tiefgelb, für Fluorenonanil: orangerot, rot, tiefrot, für Zimtaldehyd-p-tolil: gelb, tiefgelb, rotgelb. — Alle Säureadditionsprodd. der Ketone sind ziemlich unbeständig und zerfallen leicht wieder in ihre Komponenten; die Anilsalze bilden sich leichter, und ihre Beständigkeit ist etwas größer. Schon bei schwachem Erwärmen, bisweilen sogar bei Zimmertemp., dissoziieren sie in S. und Anil.

Die Struktur der farbigen Anilsalze läßt sich aus der Konstitution der Anile erschließen. Am besten geschieht die Formulierung nach der PFEIFFERschen Halochromietheorie. Der Ausdruck für Benzophenonanilhydrochlorid ist hiernach folgender: $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>C=N<\begin{matrix}C_6H_5\\HCl\end{matrix}$. Hier ist die Farbvertiefung bei der Salzbildung auf den ungesättigten Zustand des C-Atoms der C:N-Gruppe zurückzuführen. Diese Anschauung läßt sich in der verschiedensten Weise prüfen. Zunächst ist die $C:N\cdot C_6H_5$-Gruppe basischer als die C:O-Gruppe, was sich auch nachweisen läßt. — Ferner folgt aus der Formulierung, daß der Molekularzustand der Anilsalze nicht wesentlich von dem der freien Anile verschieden sein kann, da die Halochromie ja nur gering ist; die Absorptionsspektra zeigen große Ähnlichkeit. — Schließlich verlangt obige Formulierung, daß entsprechende Anilsalze um so ungesättigter sind, je stärker halochrom sie sich erweisen; um so leichter müssen sie Additionsrkk. eingehen. Daß dies hier zutrifft, läßt sich bei der Addition von W. durch die Anilsalze leicht feststellen. — Bei vielen, den Anilen verwandten Verbb. wird die Farbdifferenz zwischen Base und Salz auch auf Halochromie zurückzuführen sein.

Die Anile wurden nach dem Verf. des Vfs. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2718; C. **1913**. II. 1668) durch Kondensation in Ggw. geringer Mengen Halogenwasserstoffsäuren dargestellt. — *p-Methoxybenzophenonanil*, $CH_3O\cdot C_6H_4(C_6H_5)C:N\cdot C_6H_5$, durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 180° im CO_2-Strom von p-Methoxybenzophenon, Anilin und ein paar Tropfen HBr; grüngelbe, kurze Prismen aus A.; F. 72°; $Kp._{11}$ 225 bis 240°; sll. in Chlf., Bzl. und Ä., weniger leicht in A. In 10%ig. HCl löst es sich erst klar mit gelber Farbe; beim Erwärmen erfolgt hydrolytische Spaltung unter Trübung und Entfärbung. — *Benzophenon-p-nitranil*, $(C_6H_5)_2C:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, aus Benzophenon, p-Nitranilin + HBr im CO_2-Strom bei 200°; zentimeterlange, grünlichgelbe, flache Nadeln aus viel A.; F. 156°; ll. in Chlf., schwerer in Ä. u. Bzl., zwl. in A. Wird durch Mineralsäuren nur schwer gespalten. — *Benzophenon-p-anisil*, $(C_6H_5)_2C:N\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$, aus Benzophenon, p-Anisidin + wenig HBr im CO_2-Strom bei 180—200°; dicke, gelbe Prismen aus A.; F. 70°.

Die HCl-Salze der Anile gewinnt man durch Einleiten von HCl in die benzolische Lsg. des Anils; dabei findet beträchtliche Wärmetönung statt. — *Benzophenonanilhydrochlorid*, hellgelb. — Hydrobromid, $C_{19}H_{15}N\cdot HBr$, gelbe Krystalle; F. 264—266° unter Zers. — Hydrojodid, tiefgelb. — *Fluorenonanilhydrochlorid*, $C_{19}H_{13}N,HCl$, orangerot; F. 198°. — $C_{19}H_{13}N,HBr$, rot; F. 214—216°. — $C_{19}H_{13}N$, HJ, tiefrot; F. 218—220°. — *α-Naphthylphenylketonanilhydrochlorid*, citronengelb. — *Benzophenon-α-naphthylhydrochlorid*, $C_{23}H_{17}N,HCl$, orangegelb; F. 175—176°. — *Benzildianilchlorhydrat*, $C_{26}H_{20}N_2,HCl$, orange; F. 146—147°; verliert im Exsiccator HCl. — *Dypnonanilchlorhydrat*, $C_{22}H_{19}N,HCl$, tiefgelb, F. 125—126°. — Benzophenon-p-anisilchlorhydrat, $C_{20}H_{17}ON,HCl$, zunächst orangerot und enthält über 2 Mol. HCl; wird dann unter Abgabe von 1 HCl im Exsiccator goldgelb. — p-Methoxybenzophenonanilchlorhydrat, $C_{20}H_{17}ON,HCl$, rein gelb. — Benzophenon-p-nitranilchlorhydrat, $C_{19}H_{14}O_2N_2,HCl$, hellgelb; F. 183—184°. — Benzophenonanilnitrat, $C_{19}H_{15}N,HNO_3$, hellgelbe Körnchen, F. 166—167°. — Fluorenonanilnitrat, $C_{19}H_{13}N,HNO_3$, orange Krystalle; F. 136—137°. Sämtliche Salze zers. sich beim F. — Zum Schluß beschreibt Vf. einige Verss. über die Spaltungsgeschwindigkeit der Anile. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1355—64. 9/5. [9/4.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

Emil Fischer, *Synthese neuer Glucoside.* (Vgl. E. FISCHER, HELFERICH, S. 769.) *Acetobromglucose* und trockenes *Succinimidsilber* reagieren in Xylollsg. auf dem Wasserbad schnell, und es entsteht *Tetraacetylsuccinimidglucosid* (I.). Durch Behandlung mit methylalkoh. NH_3 werden die Acetylgruppen entfernt, gleichzeitig

wird an der Succinimidgruppe NH_3 angelagert, u. es entsteht ein Prod. $C_4H_7O_2N_2 \cdot C_6H_{11}O_5$, das wohl als *Glucosid des Succinamids* zu betrachten ist, welchem

$$\text{I.}\quad C_6H_7O_5(C_2H_3O)_4 \cdot \underbrace{N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} HOCH_2 \cdot CH(OH) \cdot \underbrace{CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH}_{O} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\

es zusammen, um sofort wieder krystallinisch zu erstarren u. dann bei 187—192° (korr.) zu schm. (Zers. wie oben). Eine wasserfreie Substanz schmolz bei 151,5 bis 153° (korr.) zu einem Sirup; wurde dieser bei der Schmelztemp. geimpft, so erschienen flache, längliche Krystalle, welche zwischen 187 u. 192° (korr.) abermals schmolzen; in krystallwasserhaltigem Zustand sll. in W., zll. in Methylalkohol, swl. in Aceton, unl. in Ä.; $[\alpha]_D^{19}$ in wss. Lsg. (0,2422 g wasserfrei, gel. zu 2,8649 g) = —17,40°; reduziert FEHLINGsche Lsg. beim Kochen allmählich; wird von verd. SS. rasch hydrolysiert.

Acetorhodanglucose, $C_{15}H_{19}O_9NS$; vierseitige, dünne, oft zentrisch gruppierte Platten, manchmal verwachsene Formen (aus A.); F. 111,5—114° (korr.); sll. in Essigester, Chlf. und Aceton, recht ll. in Bzl., l. in Ä. und h. Lg., wl. in k. W.; $[\alpha]_D^{17}$ in Acetylentetrachlorid von aus A. krystall. Präparaten = +5,66 u. +6,02°; $[\alpha]_D^{20}$ von aus Chlf. + Lg. abgeschiedenen Präparaten = —3,4 bis —8,5°; der F. solcher negativ drehenden Präparate fiel bis auf etwa 100°. — *Glucosethiocarbamid*, $C_7H_{14}O_5N_2S$; mkr., stäbchen- oder lanzettförmige Krystalle (aus wss.-alkoh. Lsg.), derbe, flächenreiche Formen (aus konz. wss. Lsg.); färbt sich von 210° an braun u. zers. sich gegen 215—216° (korr.) unter Aufschäumen; spurenweise l. in Aceton; $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. (0,2562 g gel. zu 2,8428 g) = —35,73°; mit FEHLINGscher Lsg. entsteht schwarzes Schwefelkupfer; schwärzt ammoniakal. Silberlsg. augenblicklich; geht in wss. Lsg. mit HgO über in ein in W. ll. amorphes Prod., welches *Glucosecyanamid*, $C_7H_{12}O_5N_2$, sein könnte; dieses ist geneigt, sich in einen weißen, in W. swl. Körper sich umzuwandeln (Polymerisation des Cyanamids!); FEHLINGsche Lsg. wird damit ganz entfärbt, ammoniakal. Silberlsg. in der Hitze geschwärzt. — *Tetraacetylglucosethiourethan*, $C_{17}H_{25}O_{10}NS$; trapezförmige dünne oder derbe, flächenreiche Formen (aus A.); F. 159—160° (korr.); ll. in Chlf., Aceton u. Essigester, wl. in h. W., swl. in Lg.; $[\alpha]_D^{21}$ in Acetylentetrachlorid (0,3258 g gel. zu 5,8040 g) = +11,50°; wird durch alkoh. NH_3 oder k. Barytwasser in eine amorphe, spröde M. einer schwefelhaltigen Verb. verwandelt, welche ll. ist in W., Aceton und Essigester, bitter schmeckt u. reduzierend wirkt.

Die eine aus *Acetobromglucose und Silbercyanat* mit Xylol auf dem Wasserbad sich bildende amorphe *Verb.*, $C_{15}H_{19}O_{10}N$, Flocken, welche sich rasch harzartig zusammenballen, verwandelt sich bei 150—120° in eine schaumige M., ist sll. in Essigester, ll. in Bzl., h. A., zwl. in Ä., swl. in k. W.; $[\alpha]_D^{16}$ in Acetylentetrachlorid (0,1879 g gel. zu 3,5329 g) = +15,86°; die mit wss. NH_3 daraus entstehende *Verb.* $C_7H_{14}O_6N_2$ schm. unter Aufschäumen nach Braunfärbung gegen 195°; $[\alpha]_D^{17}$ in wss. Lsg. (0,1541 g gel. zu 2,1419 g) = —35,30°; sll. in W., wl. in k. A. — In der Mutterlauge der Acetylverb. findet sich *Tetraacetylglucoseisocyanat*, $C_{15}H_{19}O_{10}N$; Nädelchen oder Prismen (aus h. Essigester + PAe.); F. 117—118° (korr.); sll. in h. A. u. Bzl., wl. in Ä., ll. in wss. NH_3; $[\alpha]_D^{10}$ in Acetylentetrachlorid (0,2203 g gel. zu 3,6933 g) = —7,38°); reduziert FEHLINGsche Lsg. beim Kochen langsam; liefert beim Kochen mit 8 Tln. A. *Tetraacetylglucoseurethan*, $C_{17}H_{25}O_{11}N$. — *Glucoseharnstoff* (*Glucosecarbamid*), $C_7H_{14}O_6N_2$; an den Enden zugespitzte Prismen (aus A.); schm. bei langsamem Erhitzen gegen 210° (korr.) unter Aufschäumen; $[\alpha]_D^{19}$ in wss. Lsg. (0,1406 g gel. zu 1,7878 g) = —23,41°.

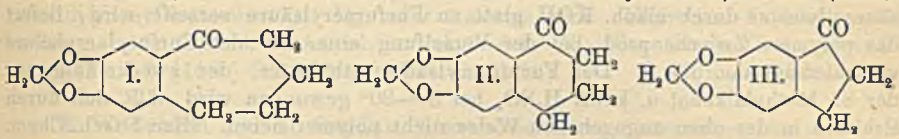
Cytosinsilber, $Ag \cdot C_4H_4ON_3$; Nadeln; liefert mit Acetobromglucose in Xylol auf dem Wasserbad einen flockigen Nd., der ll. ist in A., Essigester, Chlf. etc. und FEHLINGsche Lsg. beim Kochen stark reduziert; auf Zusatz von Pikrinsäure zu seiner k. alkoh. Lsg. fällt Cytosinpikrat aus. — *2-Thiouracilsilber*, $Ag_2 \cdot C_4H_2ON_2S$; schwach gelber, amorpher, gallertiger Nd. — *2-Thiouracildi-[tetraacetylglucosid]*, $C_{32}H_{40}O_{19}N_2S$; sternförmig vereinigte, wl. Nädelchen (aus Aceton + A.); schm. bei 230° (korr.) zu einer hellbraunen Fl.; zll. in Chlf. u. Bzl.; das amorphe Prod. ist viel leichter l. als die krystallisierte Substanz; in Acetylentetrachlorid $[\alpha]_D^{19}$ =

$\frac{1,45 \cdot 3,4355}{1 \cdot 1,573 \cdot 0,2546} = +12,44°$; wird durch h. Alkalien unter B. von Thiouracil zers., entfärbt FEHLINGsche Lsg. — *2-Äthylthiouracilsilber*, $Ag \cdot C_6H_7ON_2S$, Nädelchen. — *2-Äthylthiouracil-[tetraacetylglucosid]*, $C_{20}H_{26}O_{10}N_2S$; büschelförmig angeordnete, sll. Nädelchen (aus A. + PAe.); F. 108° (korr.), l. in h. W.; in Acetylentetrachlorid $[\alpha]_D^{16} = \frac{0,32 \cdot 3,2716}{1 \cdot 1,573 \cdot 0,2040} = +3,26°$; wird durch h. verd. Mineralsäuren rasch hydrolysiert; reduziert FEHLINGsche Lsg. beim Kochen langsam.

Die vorstehenden Resultate zeigen von neuem, in wie mannigfaltiger Weise die Acetohalogenglucosen zur Bereitung von Glucosederivaten benutzt werden können. Sie sind in dieser Beziehung den anderen Methoden überlegen u. gelten im Gegensatz zu den enzymatischen Synthesen nach BOURQUELOT und BRIDEL, welche auf Zuckerarten bestimmter Konfiguration (wie d-Glucose, d-Galaktose, d-Fructose) beschränkt sind, für eine große Zahl von Hexosen und Pentosen, sind ferner auf Phenole, Thiophenole, Purine u. andere N-haltige Substanzen anwendbar. Sie haben auch den Vorzug, daß als Zwischenprodukte in der Regel gut krystallisierende, acetylierte Glucoside entstehen, welche bei der Abspaltung der Acetylgruppen ohne große Mühe die *Glucoside* rein ergeben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1377—93. 9/5. [31/3.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

W. Borsche und W. Eberlein, *Über die Bildung von Ketonen durch spontane Salzsäureabspaltung aus Arylfettsäurechloriden. I.* Wie BORSCHE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2944; C. **1911**. II. 1730) gezeigt hat, läßt sich das Chlorid der Tetrahydropiperinsäure, $CH_2 : O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$, im Gegensatz zu dem Chlorid der δ-Phenylvaleriansäure nicht unzers. destillieren, sondern spaltet beim Erhitzen unter vermindertem Druck lebhaft HCl unter B. eines farblosen Öles ab, das sich bei erneuerter Unters. als das früher beschriebene *Methylendioxybenzosuberon* (I.) erwiesen hat. In gleicher Weise gibt das Chlorid der γ-Methylendioxyphenylbuttersäure, $CH_2 : O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$, das *Methylendioxy-α-ketotetrahydronaphthalin* (II.), und das Chlorid der β-Methylendioxyphenylpropionsäure, $CH_2 : O_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$, das *Methylendioxy-α-hydrindon* (III.). Während die B. des zuletzt genannten Ketons, ebenso wie die des Methylendioxybenzosuberons, unter lebhafter HCl-Entw. erfolgt, spaltet das rohe Methylendioxyphenylbuttersäurechlorid bei Dest. nur wenig HCl, die Ausbeute an Keton ist aber um so besser. Das Chlorid verwandelt sich in diesem Falle bereits beim Entstehen größtenteils in die bicyclische Verb. Die Vff. haben die Möglichkeit, daß die in den rohen Säurechloriden etwa vorhandenen Phosphorverbb. die Salzsäureabspaltung bewirken oder katalytisch begünstigen können, experimentell geprüft u. folgendes festgestellt. Destilliert man das Reaktionsgemisch aus Tetrahydropiperinsäure und PCl_3 am Schluß der Umsetzung ohne Chlorid u. phosphorige S. zu trennen, so zers. es sich völlig und liefert überhaupt kein Methylendioxybenzosuberon. δ-Phenylvaleriansäurechlorid, γ-Phenylbuttersäurechlorid und β-Phenylpropionsäurechlorid, unter genau den gleichen Bedingungen wie die Chloride der Methylendioxysäure bereitet, lassen sich unter vermindertem Druck unzers. destillieren. Erfolgt die Dest. in Ggw. von P_2O_5, so zers. sie sich zwar in erheblichem Maße; es erfolgt aber keine B. eines bicyclischen Ketons. Aus tetrahydropiperinsaurem Na u. Thionylchlorid dargestelltes Tetrahydropiperinsäurechlorid zerfällt bei der Dest. in gleicher Weise wie das Chlorid aus Tetrahydropiperinsäure u. PCl_3. Phosphorhaltige Verunreinigungen der Rohchloride spielen also bei ihrer Zers. durch Wärmezufuhr keine ausschlaggebende Rolle. Das verschiedene Verhalten der substituierten und nichtsubstituierten Verbb. läßt den Einfluß der Substituenten als den maßgebenden Faktor bei der Rk. erscheinen.

Methylendioxybenzosuberon (I.). Aus dem rohen Tetrahydropiperinsäurechlorid, das man durch Erwärmen von Tetrahydropiperinsäure mit PCl_3 auf dem Wasserbade oder aus tetrahydropiperinsaurem Na und SO_2Cl_2 in Ä. erhält, unter 16 mm Druck neben geringen Mengen Tetrahydropiperinsäure. Das über das Semicarbazon gereinigte Keton ist ein schweres, in Ä. l. Öl; $Kp._{16}$ 206—208°. — Tetrahydropiperinsäure destilliert unter 12 mm Druck bei 225—228° unzers.; die Fähigkeit, ein bicyclisches Keton zu bilden, kommt nicht der S., sondern nur ihrem Chlorid zu. Die direkte Umwandlung der Tetrahydropiperinsäure in Methylendioxybenzosuberon gelingt, wenn man die S. in Bzl. mit P_2O_5 kocht. Das Tetrahydropiperinsäurechlorid zers. sich nicht bereits beim Entstehen zu Methylendioxybenzosuberon; denn das Chlorid liefert beim Erwärmen mit Sodalsg. nur Tetrahydropiperinsäure. — Beim Kochen von δ-Phenylvaleriansäure in Bzl. mit P_2O_5 entsteht *α,β-Benzosuberon* (vgl. KIPPING, HUNTER, Journ. Chem. Soc. London **79**. 602; C. **1901**. I. 1200). — *Semicarbazon.* Blättchen aus Methylalkohol, F. 216° (Zers.).

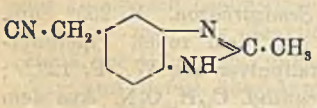


3,4-Dioxyphenylisocrotonsäuremethylenäther, $H_2C:O_2:C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Aus Piperonal, Natriumsuccinat und Essigsäureanhydrid bei 115°. Tafeln aus Aceton, F. 117—118°; zers. sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck; im Vakuum unzers. destillierbar; meist ll., zl. in h. W. — *γ-3,4-Dioxyphenylbuttersäuremethylenäther*, $H_2C:O_2:C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Aus der Methylendioxyphenylisocrotonsäure in wss. K_2CO_3-Lsg. mittels H in Ggw. von Palladiumkolloid. Prismen aus Lg., F. 83°. — *Methylendioxybenzo-R-hexenon* (II.). Beim Erwärmen von Dioxyphenylbuttersäuremethylenäther mit PCl_3 auf 50—60° und bei nachfolgender Dest. des erhaltenen öligen Prod. unter 12—15 mm Druck. Nadeln aus Lg., F. 77—78°; $Kp._{18}$ 191°. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{13}O_3N_3$. Krystalle aus A., F. 258° (Zers.), swl. in sd. A. — Behandelt man das aus Methylendioxyphenylbuttersäure u. PCl_3 erhaltene Rohprod. in äth. Lsg. mit gasförmigem NH_3, so erhält man sehr geringe Mengen einer bei 145° schm. Verb. (Säureamid?) neben reichlichen Mengen Methylendioxybenzo-R-hexenon; demnach ist diese Verb. bereits in dem Rohprod. enthalten. — Destilliert man das aus Piperonylpropionsäure und PCl_3 erhaltene rohe, ölige Chlorid unter 25 mm Druck, so entwickelt sich reichlich HCl; es geht dann ein schnell erstarrendes Öl über, das sich als identisch mit dem von PERKIN u. ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1073; C. **1907**. II. 601) beschriebenen *4,5-Dioxy-α-hydrindonmethylenäther* (III.) erweist. — *Semicarbazon.* F. 253°, unl. in A. — *β-Piperonylpropionsäureamid*, $C_{10}H_{11}O_3N$. Aus dem rohen Piperonylpropionsäurechlorid in Ä. mittels NH_3. Weißes Krystallpulver aus W., F. 123,5°; wl. in Ä., ll. in A. u. sd. W. — *β-Piperonylpropionsäureanilid*, $C_{16}H_{15}O_3N$. Aus dem Chlorid in Ä. mittels Anilin. Nadeln, F. 122—123°; ll. in A., weniger l. in Lg., h. W., Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1460—70. 9/5. [22/4.] Göttingen. Allgem. chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

F. F. Blicke, *Über Furfuracrylsäureallylester.* Im Anschluß an die Unterss. von LIEBERMANN u. KARDOS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1055; C. **1913**. I. 1877) über Polyzimtsäureester wird geprüft, wie sich der Furfuracrylsäureallylester beim Erhitzen unter den Bedingungen verhält, die KRONSTEIN und SEELIGMANN (vgl. SEELIGMANN, Diss. Karlsruhe 1906) für den Zimtsäureallylester angewendet haben. Es hat sich gezeigt, daß eine mit der des Zimtsäureallylesters parallel laufende Polymerisation stattfindet. — *Furfuracrylsäureallylester*, $C_4H_3O\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_3H_5$.

Aus Allylalkohol, Furfuracrylsäure und konz. H_2SO_4 bei 50—60°. Öl, Kp.$_{15}$ 130 bis 132°; ll. in Bzl., Ä., Aceton; färbt sich an der Luft und am Licht braun. — *Furfuracrylsäureallylesterdibromid*, $C_{10}H_{10}O_3Br_2$. Aus dem Ester und Br in CS_2. Weiße Krystalle, F. 46°; ll. — Der Furfuracrylsäureallylester geht bei ca. 34-stdg. Erhitzen auf 210° in evakuierten und zugeschmolzenen Glaskugeln in eine sirupartige Fl. über. Aus dieser erhält man durch Lösen in Bzl. und Fällen mit Ä. den *Polyfurfuracrylsäureallylester* als gelbes, amorphes Pulver, dessen Analyse auf die Formel $C_{10}H_{10}O_3$ stimmende Werte gibt. Geht beim Erhitzen unter Aufblähen in einen festen, glasigen, sehr spröden Zustand über; löst sich in Chlf. u. Aceton und wird aus diesen Lsgg. durch Ä. gefällt. Das Polymerisationsprod. kann in ähnlichem Sinne als „Zwischenprod." bezeichnet werden, wie dies SEELIGMANN u. KRONSTEIN für ihr erst entstehendes Polymeres aus Zimtsäureallylester tun. Wird der Furfuracrylsäureallylester in der oben angegebenen Weise ca. 45 Stdn. erhitzt, so entsteht ein neues, in Bzl. unl. Prod. Während der monomolekulare Furfuracrylsäureallylester durch alkoh. KOH glatt zu Furfuracrylsäure verseift wird, liefert das polymere Zwischenprod. bei der Verseifung eine von der Furfurylacrylsäure verschiedene amorphe S. Der Furfuracrylsäuremethylester, der zweckmäßig aus der S., Methylalkohol u. konz. H_2SO_4 bei 80—90° gewonnen wird, läßt sich durch Erhitzen in der oben angegebenen Weise nicht polymerisieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1352—55. 9/5. [4/4.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

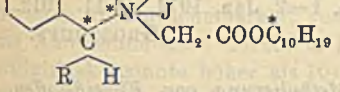
D. Maron, Marie Kontórowitsch und Jean-Jacques Bloch, *Über einige Monoacidyl-o-phenylendiaminoacetonitrile und deren Überführung in die entsprechenden Diacidyl- und Benzimidazolderivate. II.* In Fortführung der Unterss. von MARON und BLOCH (S. 1261) werden einige Monoacidyl- und Diacidylderivate der o-Diaminophenacetonitrile, sowie die entsprechenden Benzimidazolylacetonitrile beschrieben. — Das von GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**. 835; C. **87**. 359) beschriebene *3-Nitro-4-acetaminophenylacetonitril* wird erhalten, wenn man p-Nitrobenzylcyanid mittels Fe und Essigsäure reduziert, das erhaltene Amin mit k. Acetanhydrid und Bzl. behandelt und die resultierende Acetylverb. mittels 90%ig. HNO_3 bei 5° nitriert. — *3-Amino-4-acetaminophenylacetonitril*, $C_6H_3(NH_2)(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. Aus der Nitroverb. mittels Fe und Essigsäure. F. 137—138°; ll. in h. W., l. in A., Essigsäure und Mineralsäuren; wl. in Lg. Gibt in HCl mit $NaNO_2$ ein bei 109—110° schm. Azimid. — *Diacetyl-o-phenylendiaminacetonitril*, $C_6H_3(NH\cdot CO\cdot CH_3)^{3,4}\cdot CH_2\cdot CN$. Aus der Monoacetylverb. in Bzl. mittels k. Acetanhydrid. Krystalle aus W., F. 177—178°; ll. in sd. W., w. A., Chlf., Essigsäure, Mineralsäuren, swl. in Bzl., Ä., unl. in Lg. — *2-Methyl-5-acetonitrilbenzimidazol* (s. Formel). Beim Kochen des Monoacetyl-o-phenylendiaminacetonitrils mit Eg. Krystalle, F. 206—207°; sublimierbar; ll. in Eg., starken Mineralsäuren, A., Chlf.; l. in sd. W., wl. in Ä., unl. in Lg. — *HCl-Salz.* In W. wl. — *Nitro-5-acetonitril-2-methylbenzimidazol*, $C_{10}H_8N_4O_2$. Aus dem eben beschriebenen Benzimidazol mit starker rauchender HNO_3 bei —5 bis —10°. Krystalle, F. 215—217°; l. in sd. W., w. A., Bzl., Eg., starken Mineralsäuren, h. Alkalien und NH_3, unl. in Ä., Lg., Chlf. — *Nitrat.* Krystallisiert mit Krystallwasser; schm. wasserhaltig bei 115—116°, wasserfrei bei 174° (Zers.), ll. in W. — *Amino-5-acetonitril-2-methylbenzimidazol*, $C_{10}H_{10}N_4$. Aus der Nitroverb. mittels Fe u. Essigsäure. Krystalle mit $^1/_2$ W. aus Aceton, F. 235 bis 237°; l. in Alkalien mit gelber, in SS. mit rosa Farbe; meist wl.; etwas besser l. in h. W.; l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe. Die alkoh. Lsg. fluoresciert gelb in durchfallendem, blau in auffallendem Licht. Die Fluorescenz verschwindet auf Zusatz von W. — *Acetylamino-5-acetonitril-2-methylbenzimidazol*, $C_{12}H_{12}ON_4$.



Aus der Base mittels Essigsäureanhydrid und Bzl. bei 30—40°. Krystalle aus W., F. 222—223°, l. in h. W.; sonst swl.

p-Formylaminophenacetonitril, $C_6H_4(NH \cdot CHO) \cdot CH_2 \cdot CN$. Aus p-Aminobenzylcyanid in Bzl. mittels Ameisensäure. Krystalle aus W. 135—136°; wl. in k. W., k. A., fast unl. in Bzl., Ä., Lg. — *o-Nitroformanilid-p-acetonitril*, $C_6H_3(NO_2)^3(NH \cdot CHO)^4 \cdot CH_2 \cdot CN$. Aus Formaminobenzylcyanid mittels rauchender HNO_3 bei —10 bis —5°. Schwefelgelbes Pulver, F. 154—155°; unl. in k. W.; wl. in Eg., Ameisensäure, leichter l. in w. A., Bzl., Chlf. — *Monoformylacetonitril-o-phenylendiamin*, $C_6H_3(NH_2)^3(NH \cdot CHO)^4 \cdot CH_2 \cdot CN$. Aus der Nitroverb. mittels Fe und Essigsäure. Krystalle aus W., F. 124°; zl. in k. W.; ll. in h. A., wl. in Ä., Bzl., unl. in Lg. Gibt in HCl mit $NaNO_2$ ein Azimid. — *Acetylformylacetonitril-o-phenylendiamin*, $C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3)^3(NH \cdot CHO)^4 \cdot CH_2 \cdot CN$. Aus der Monoformylverb. mittels Acetanhydrid in Bzl. Krystalle aus W., F. 173°, l. in A. u. h. W., wl. in Chlf.; swl. in Ä. — *5-Acetonitrilbenzimidazol*, $C_9H_7N_3$. Beim Kochen des Monoformylacetonitril-o-phenylendiamins mit Eg. oder Ameisensäure. Krystalle, F. 150°; sublimierbar, ll. in Chlf., l. in A., wl. in Bzl. und h. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1347—52. 9/5. [14/4.] Genf. Organ. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

E. Wedekind und **K. Bandau**, *Stereoisomerie von Ammoniumsalzen mit asymmetrischem Stickstoff und zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen. (48. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom.)* (Forts. von S. 262.) Die Vff. haben kürzlich gezeigt, daß die von der stereochemischen Theorie vorauszusehende Isomerie von inaktiven Ammoniumsalzen mit asymm. Stickstoff und asymm. Kohlenstoff sich in der Tetrahydroisochinolinreihe leicht verwirklichen läßt. Es lag nun nahe, die für derartige Unterss. geeigneten asymm. tertiären Tetrahydroisochinolinbasen mit optisch-aktiven Alkyljodiden zusammen zu bringen, wobei zugleich ein asymm. Stickstoffatom entsteht. Als Alkyljodid benutzten die Vff. den *Jodessigsäure-l-menthylester*, untersuchten also Salze vom nebensteh. Typus. Derartige Verbb., deren drei asymm. Zentren in der Formel durch * bezeichnet sind, lassen vier Stereoisomere voraussehen, welche folgenden Symbolen entsprechen (die eingeklammerten Zeichen bedeuten die dem heterocyclischen Ring angehörigen asymm. Zentren):



I. (C + ··· N +)C — II. (C — ··· N —)C —
III. (C + ··· N —)C — IV. (C — ··· N +)C —

Da diese Isomeren keine Spiegelbilder sind, müssen sie unter günstigen Löslichkeitsverhältnissen durch direkte Krystallisation voneinander kennbar sein. Dies gelang im wesentlichen bei dem *N-Äthyl-1-äthyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure-l-menthylester* (I., R u. R' = C_2H_5), der bei der systematischen Fraktionierung drei verschiedene gut definierte, gleich zusammengesetzte Salze, und ein viertes, nicht näher charakterisierbares Salz lieferte. Die Differenzen in den Eigenschaften der drei ersten Salze sind sehr ausgeprägt. Das α-Salz ($[\alpha]_D$ = —36°) und das schlecht charakterisierte Salz entsprechen wahrscheinlich dem Symbol I. und III., die beiden anderen den Symbolen II. und IV. Der ebenfalls untersuchte *N-Äthyl-1-propyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure-l-menthylester* (I., R = C_3H_7, R' = C_2H_5) lieferte nur zwei isomere Salze. Wahrscheinlich liegen partiell racemische Verbb. der Symbole I. und III., bezw. II. und IV. vor, die sich hier nicht weiter trennen ließen, und zwar im α-Salz ($[\alpha]_D$ = —25,2°) die Verb. (I. + III.) und im β-Salz ($[\alpha]_D$ = —32,3°) die Verb. (II. + IV.).

Experimentelles. *N-Äthyl-1-äthyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure-1-men-*

thylester, $C_{25}H_{40}O_2NJ$ (I., R und R' = C_2H_5). Aus N-Äthyl-1-äthyltetrahydroisochinolin u. Jodessigsäure-l-menthylester bei gewöhnlicher Temp. Existiert in vier stereoisomeren Formen, von denen sich drei durch fraktionierte Krystallisation rein erhalten lassen. — *α-Jodid.* Rhombische, tafelförmige Krystalle aus A., zwl. in A., wl. in W. und Aceton. Zers. sich bei 201—203°. $[\alpha]_D$ = —35,9° (0,1—0,2 g in 10 ccm Äthylalkohol), —34,6° (0,1—0,3 g in 10 ccm Methylalkohol), —35,9° (0,2757 g in 10 ccm Chlf.). Liefert mit Silberhydroxyd ein rechtsdrehendes Betain. — *β-Jodid.* Rhombische, holoedrische, tafelige Krystalle aus A., swl. in W., zll. in A. und Aceton. Zers. sich bei 195°. $[\alpha]_D$ = —31,0° (0,1000 g in 10 ccm A.), —30,5° (0,1540 g in 10 ccm Methylalkohol), —29,6° (0,3780 g in 10 ccm Chlf.). Liefert mit Silberhydroxyd ein linksdrehendes Betain. — *γ-Jodid.* Monokline Täfelchen aus A., l. in W., ll. in A. und Aceton. Zers. sich bei 162°. $[\alpha]_D$ = —27,2° (0,1—0,3 g in 10 ccm A.), —29,4° (0,3 g in 10 ccm Methylalkohol), —25,0° (0,2600 g in 10 ccm Chlf.). Liefert mit Silberhydroxyd ein linksdrehendes Betain. — *δ-Jodid.* Krystallisiert schlecht. Zers. sich bei 194—195°, sll. in A. — *N-Äthyl-1-propyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure-l-menthylester*, $C_{26}H_{42}O_2NJ$ (I., R = C_3H_7, R' = C_2H_5). Aus N-Äthyl-1-propyltetrahydroisochinolin und Jodessigsäure-l-menthylester bei Zimmertemp. Läßt sich durch fraktionierte Krystallisation in zwei stereoisomere Formen zerlegen. — *α-Jodid.* Wohl ausgebildete Krystalle aus A. oder Aceton, zwl. in A. u. Aceton. Zers. sich bei 182—183°. $[\alpha]_D$ = —25,15° (0,2028 g in 10 ccm A.). Liefert mit Silberhydroxyd ein rechtsdrehendes Betain. — *β-Jodid.* Undeutliche Krystalle aus A. oder Aceton, ll. in A. u. Aceton. Zers. sich bei 163—165°. $[\alpha]_D$ = —33,02° (0,3876 g in 10 ccm A.). Liefert mit Silberhydroxyd ein linksdrehendes Betain. (LIEBIGS Ann. **404**. 322—33. 28/4. [30/3.] Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

L. Berceller, *Geschichtliche Bemerkungen über Eiweiß- und Peptonlösungen.* MALY (1870) und HERTH (Ztschr. f. physiol. Ch. 1. 277) haben bei der Unters. der Eiweißlsgg. im Sinne der heutigen Kolloidchemie auf die physikalisch-chemischen Veränderungen Wert gelegt. (Kolloid-Zeitschrift **14**. 1—2. Jan. 1914. [1/11. 1913.] Budapest.) GROSCHUFF.

J. Herzig und **K. Landsteiner**, *Über die Methylierung von Eiweißstoffen.* (Vgl. LANDSTEINER, S. 897.) Eiweißkörper und ihre Spaltprodd. lassen sich durch Behandeln mit einer äth. Lsg. von Diazomethan methylieren. Es genügt mehrtägiges Stehenlassen bei Zimmertemp. Das überschüssige Diazomethan wird abfiltriert oder abdestilliert und das methylierte Prod. auf dem Filter mit A., Ä., eventuell auch mit W. gewaschen. Die Methoxylbest. nach HERZIG-MEYER ergibt schon im Ausgangsmaterial, z. B. in Casein und Gelatine, eine geringe Menge von an O, sowie an N gebundenen Methylgruppen; es ist möglich, daß dies von hartnäckig anhaftendem A. herrührt. Nach der Behandlung der Eiweißkörper mit Diazomethan erhält man erheblich höhere Werte. Die Methylierung erfolgt sowohl am O, wie am N. Bei wiederholter Behandlung steigen die Zahlen an; sie lagen bei den bisher angewandten Versuchszeiten bei 4—5% sowohl für OCH_3, wie für an N gebundenes CH_3. Das Verhältnis des an O gebundenen CH_3 zu dem an N gebundenen ist in der Regel bei den untersuchten Eiweißkörpern (Casein, Gelatine, Serumeiweiß vom Pferd, Edestin, Seidenfibroin) 1 : 2. Im allgemeinen scheint an jedem 5. bis 6. N-Atom und jedem 10. O-Atom Methylierung eingetreten zu sein. Bei der Einw. von Diazomethan auf *Sturinsulfat* als Vertreter der Protamine wurden besonders hohe Zahlen für an N gebundenes CH_3 (7,91%) gefunden. Auch Wittepepton wird stark methyliert (nach dreimaliger Behandlung 4,18% OCH_3 und 6,74% an N gebundenes Methyl). *Triglycylglycin* ergab 5,42% OCH_3 und 10,28%

an N gebundenes Methyl, und auch mit Aminosäuren wurden positive Resultate erzielt, die weiter untersucht werden sollen. (Biochem. Ztschr. **61**. 458—63. 27/4. [10/3.].) RIESSER.

Physiologische Chemie.

W. Ruhland, *Weitere Untersuchungen zur chemischen Organisation der Zelle.* Die früheren Verss. des Vfs. (Biol. Zentralbl. **33**. 337) wurden fortgesetzt. Vf. teilt darüber folgendes mit: Die in den meisten Pflanzenzellen nachweisbare, auch in viel W. dauernd erhalten bleibende saure Rk. des Zellsaftes läßt sich durch die Permeabilität der Oberflächenhäute des Protoplasmas nicht erklären, sondern steht im Widerspruch zu ihr, da diese für SS. leicht durchlässig sind. Man muß für die Zelle eine Fähigkeit, Stoffe trotz bestehender Permeabilität festzuhalten, annehmen. — Es wurde versucht, über den Aciditätsgrad in bestimmten Fällen durch Einführung von Indicatoren in die Zelle Näheres zu ermitteln. Die *H-Ionenkonzentration in der Zelle* betrug ungefähr $c_H = 8 \cdot n \cdot 10^{-6}$. Die Alkalinitätsgrade dürften allgemein näher am Neutralpunkt $c_H = 0{,}85 \cdot 10^{-7}$ (18°) liegen. — Die Verss. über die Aufnahme zelleigner Kolloide ergaben, daß sie sich der Ultrafilterregel des Vfs. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **31**. 304; C. **1913**. II. 1688) fügen; so sind die in Gelatinegelen indiffusiblen Stoffe Inulin, Glykogen, Dextrin, Kaffeegerbsäure usw. nicht aufnehmbar. Dagegen vermögen entsprechend ihrer geringeren Teilchengröße, z. B. Saponin, Protocatechusäure usw., sowie einige kolloide Alkaloide, ebenso wie die früher vom Vf. studierte Enzyme zu permeieren.

Über die *Dispersität der Lsgg. von Alkaloiden* fand Vf., daß die freien Basen Curarin, Solanin, Bulbocapnin, Lycoctonin, Berberin, Veratrin, Brucin usw. sich durch niedrige Dispersität auszeichnen. Die Salze verhalten sich meist anders; ihre wss. Lsgg. enthalten nur insofern kolloide Teilchen, als sie hydrolytisch aufgespalten sind. Für die *Aufnahme der Alkaloide in die Pflanzenzelle* kommen nur die hydrolytisch abgespaltenen Basenanteile in Frage. Ebenso wie der Kolloidgrad ist auch die Aufnehmbarkeit von der Stärke der Basen unabhängig. So permeieren die Ammoniumbasen Curain u. Lycoctonin sehr rasch, ebenso das Spartein, dessen Affinitätskonstante höher als $10 \cdot 10^{-4}$ liegen muß. Das Sparteinhydrochlorid ergibt selbst in 0,1%iger Lsg. mit Spirogyren infolge der praktisch unmeßbar geringen Hydrolyse und trotz der außerordentlichen Reaktionsschärfe keinen Nd. mehr. — Auch die Verss. mit Farbstoffen über die Ultrafilternatur der Plasmagrenzhäute wurden fortgesetzt. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **31**. 553—56. 29/12. [25/11.] 1913.) KEMPE.

W. Ruhland, *Bemerkungen zu dem Aufsatz von W. W. Lepeschkin: „Über die kolloidchemische Beschaffenheit der lebenden Substanz usw.“* (Vgl. Kolloid-Zeitschrift **13**. 181; C. **1913**. II. 1930.) Vf. weist darauf hin, daß der Beweis dafür, daß die *Aufnahme* von Farbstoffen und anderen *Kolloiden* in lebende Pflanzenzellen lediglich von der Teilchengröße ihrer Sole abhängt, und daß die Plasmahaut somit als Ultrafilter wirkt, von ihm bereits erbracht wurde und von LEPESCHKIN nicht berücksichtigt worden ist. Die OVERTONsche Theorie von der Lipoidnatur der Plasmahaut widerspricht den Tatsachen und muß entgegen den Ausführungen von LEPESCHKIN aufgegeben werden. (Kolloid-Zeitschrift **14**. 48—49. Januar 1914. [24/11. 1913.] Halle a. S.) FISCHER.

A. Blagowestschenski, *Zur Frage nach der Reversibilität der Invertasewirkung.* Verss. zur Nachprüfung der insbesondere von VISSER (Ztschr. f. physik. Ch. **52**. 257; C. **1905**. II. 423) und KOHL (Beihefte z. Bot. Zentralblatt **23**. I. 64a—o) behaupteten Reversibilität der *Invertasewrkg.* gegenüber Saccharose ergaben ein

negatives Resultat. Vf., der wie KOHL mit einem Glycerinextrakt untergäriger Hefe, weiterhin auch mit einem nach L. MICHAELIS dargestellten, erheblich wirksameren Präparat arbeitete, fand keine Anhaltspunkte für das Bestehen einer Reversibilität der Invertasewrkg. Die geringen Abweichungen vom Verlauf einer monomolekularen Rk. lassen sich durch die Fehlergrenzen der Methode erklären. Spuren von Maltose, bezw. Isomaltose scheinen allerdings bei der Wrkg. der Invertase auf Saccharose zu entstehen, wahrscheinlich infolge der Verunreinigung der Invertasepräparate mit Maltase. (Biochem. Ztschr. **61**. 446—57. 27/4. [3/3.] Moskau. Pflanzenphysiolog. Inst. d. Univ.) RIESSER.

G. Gaßner und C. Grimme, *Beiträge zur Frage der Frosthärte der Getreidepflanzen.* Die eingehenden Verss. der Vff. ergaben, daß zur Feststellung der Frosthärte von Getreiden sehr gut der Zuckergehalt der unter konstanten Bedingungen gezogenen Keimblätter herangezogen werden kann. Je größer die Frosthärte, desto höher der Zuckergehalt. Die Methodik des Verf. wird eingehend beschrieben. Zwecks Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **31**. 507—16. 27/11. [31/10.] 1913. Rostock und Hamburg.) GRIMME.

Hanakichi Yanagawa, *Über das Wesen der violetten Nitroprussidnatriumreaktion im Harn.* Es wurde die sogenannte ARNOLDsche Rk. im Harn (vgl. V. ARNOLD, Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 307; **83**. 304; C. **1907**. I. 137; **1913**. I. 1633; HOLOBUT, Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 117; C. **1908**. II. 429) bei Menschen, Fleischfressern, Pflanzenfressern und Geflügel untersucht. Bei den Säugetieren fehlt sie im Nüchtern- oder Hungerzustande vollständig, tritt hingegen nach Genuß verschiedenartigster Nahrung auf. Besonders intensiv ist die Rk. nach dem Genuß von Fleischspeisen, während sie nach der Einverleibung von anderen Nahrungsmitteln nur ganz schwach nachzuweisen ist. Beim Geflügelharn fehlt die Rk. unter allen Umständen. — Die violette Nitroprussidreaktion kann man nicht nur im Harn, sondern auch in der frischen Fleischbouillon oder in dem Fleischextrakt und auch im Extrakt gewisser Körperorgane nachweisen. Diese die violette Rk. gebenden Substanzen in Muskel- und in Organextrakten zeigen die gleichen chemischen Rkk. — Die Substanz im Harn stammt teils von den mit Nahrung aufgenommenen Körpern her, teils wird sie aber als ein endogenes Stoffwechselprod. in den Harn ausgeschieden. Für die endogene Entstehung scheint die Zellfunktion der Verdauungsorgane eine gewisse Rolle zu spielen. — Die Hauptnährstoffe Eiweiß, Kohlenhydrate und Fette in reinen Formen haben mit der Entstehung und Ausscheidung dieser Substanz im Organismus keinen direkten Zusammenhang. Psychischer Einfluß ist auch auszuschließen. Auch fand sich kein Krankheitsprozeß, der die sogenannte ARNOLDsche Rk. im Harn verursacht, und keiner der bisher bekannten Harnbestandteile gibt diese Rk.

In den die ARNOLDsche Rk. gebenden Urinen ist außer den gewöhnlichen Rhodanverbb. noch ein Körper vorhanden, aus dem durch Kochen mit S. oder Alkali Rhodan abgespalten wird. — Die die violette Rk. gebende Substanz ist mit 3 Fällungsmitteln des Harnstoffs (Sublimat und Alkali, Quecksilberoxydnitrat und äth. Oxalsäurelsg.) fällbar. Höchstwahrscheinlich ist diese Substanz eine organische Schwefelverb., wahrscheinlich eine *Thioamidverbindung*, welche durch Kochen mit S. oder Alkali Rhodan, resp. Schwefelwasserstoff abzuspalten imstande ist. (Biochem. Ztschr. **61**. 256—80. 11/4. [27/2.] Pathol.-chem. Lab. Rudolfstiftung Wien.) BLOCH.

G. Buglia und D. Maestrini, *Beitrag zur Chemie des Nervengewebes. I. Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der ventralen und dorsalen Medullar-*

stränge des Rindes. Durch Beststt. des Trockenrückstandes, des Gesamt-N, des Amino-N des hydrolysierten Materiales, des nach Extraktion mit A. und Ä. verbleibenden Rückstandes, des Gesamt-N im A.-Ä.-Extrakt ergaben sich erhebliche Unterschiede in der Zus. der motorischen ventralen und der sensitiven dorsalen Medullarstränge. (Arch. d. Farmacol. sperim. **17.** 216—28. 1/3. Pisa. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

J. H. Long und **G. W. Muhleman**, *Die wechselseitige Wirkung gewisser verdauender Enzyme.* Es wurde die *Einw. von HCl und Pepsin auf die Enzyme des Pankreas* untersucht. Man ließ auf Pankreasextrakte $^1/_2$ Stde. lang bei 40° HCl, Pepsin und HCl + Pepsin einwirken und untersuchte die amylolytische und tryptische Wrkg. der so vorbehandelten Extrakte. Die amylolytische Wrkg. der Pankreasenzyme wurde bereits durch sehr geringe Menge HCl zerstört. Pepsin allein zeigte im Gegensatz hierzu keinerlei Wrkg. auf das Amylopsin des Pankreas; wirkte es aber mit Salzsäure zusammen, so beförderte es die schädigende Wrkg. der letzteren. Die tryptische Wrkg. der Pankreasenzyme wurde durch HCl nur wenig beeinträchtigt, wogegen Pepsin + HCl dieselbe erheblich schwächten. (Arch. of Internal Medicine **13.** 314—48. Febr. Chicago. Northwestern University Medical School. Sep. v. Vff.) HENLE.

N. Zuntz, *Berichtigung zu der Abhandlung: „Zum Studium der Respiration und des Stoffwechsels der Wiederkäuer".* Es werden einige Zahlen der erwähnten Arbeit (ZUNTZ, VON DER HEIDE, KLEIN, Landw. Vers.-Stat. **79** u. **80.** 781; C. **1913.** I. 2053) berichtigt. Im übrigen bleiben die Schlußfolgerungen dieser Arbeit unberührt. (Landw. Vers.-Stat. **83.** 283—84. 23/12. 1913. Berlin. Tierphysiol. Inst. d. Landw. Hochschule.) KEMPE.

W. Berg, *Über den mikroskopischen Nachweis der Eiweißspeicherung in der Leber.* In den Leberzellen gut genährter Salamander und ebenso bei Kaninchen findet man in reichlicher Menge gut färbbare, tropfenförmige Gebilde, die bei Hungertieren stets fehlen, und die sich durch die positive MILLONsche Rk. als Eiweiß charakterisieren. Die Regelmäßigkeit und typische Art des Befundes beweisen, daß es sich hier um den mkr. Nachweis der Eiweißspeicherung in der Leber handelt. (Biochem. Ztschr. **61.** 428—33. 27/4. [6/3.] Straßburg i. E. Anatom. Inst. d. Univ.) RIESSER.

W. Berg und **C. Cahn-Bronner**, *Über den mikroskopischen Nachweis der Eiweißspeicherung in der Leber nach Verfütterung von Aminosäuren.* Genau die gleichen histologischen Bilder in der Leberzelle wie nach Fütterung mit Eiweiß (vgl. vorst. Ref.) erhält man bei Salamandern und Kaninchen, wenn man völlig ausgehungerte Tiere mit einem Gemisch von Aminosäuren in Form des Ereptons füttert. Während die Leberzellen der nicht gefütterten Tiere völlig homogenes Protoplasma aufweisen, findet man in denen der mit Erepton gefütterten Tiere die charakteristischen, tropfenförmigen, gut färbbaren Gebilde. Damit ist auch auf mikroskopischem Wege der Beweis erbracht, daß ein Gemisch von Aminosäuren zu Eiweiß synthetisiert und als solches in der Leber gespeichert wird. (Biochem. Ztschr. **61.** 434—45. 27/4. [6/3.] Straßburg i. E. Anatom. Inst. d. Univ.) RIESSER.

F. Röhmann und **T. Kumagai**, *Bildung von Milchzucker aus Lävulose durch Blutserum, das nach parenteraler Zufuhr von Rohrzucker gewonnen wurde.* In der Arbeit von KUMAGAI (S. 161) war gezeigt worden, daß Sera nach Injektion von Rohrzucker nicht nur diesen spalten, sondern auch seine Spaltungsprodd. weiter

umwandeln. Aus Dextrose bildet solches Serum Lävulose, und aus Lävulose wurde ein Disaccharid gebildet. Die nähere Unters. dieses Disaccharids ergibt, daß es sich um *Milchzucker* handelt. F., Drehungsvermögen, Mol.-Gew., Verhalten gegen Preßhefe, Zus. des Osazons, sowie die Oxydation zu Schleimsäure durch HNO_3 und zu Galaktosidogluconsäure durch Br sichern die Identifizierung. (Biochem. Ztschr. **61**. 464—68. 27/4. [12/3.] Breslau. Chem. Abt. des Physiolog. Inst.) RIESSER.

J. Parnas und **Richard Wagner**, *Über den Kohlenhydratumsatz isolierter Amphibienmuskeln und über die Beziehungen zwischen Kohlenhydratschwund und Milchsäurebildung im Muskel.* Im Anschluß an die Arbeiten von FLETCHER und HOPKINS (Journ. of Physiol. **35**. 247; C. **1907**. I. 1442) über die Milchsäurebildung im Muskel wurde die Frage des *Zusammenhangs des Kohlenhydratschwunds mit der B. der Milchsäure im Muskel* von Fröschen eingehend untersucht. Durch Variation des sonst üblichen Verf. wurde das methodisch wichtige Ziel erstrebt, nicht nur die Menge des Glykogens u. der Glukose, sondern auch etwaiger Zwischenprodd. der diastatischen Spaltung, z. B. Dextrine, Maltose etc., zu bestimmen.

Der Kohlenhydratgehalt (Glykogen + alle einfachen Kohlenhydrate als Glucose ausgedrückt) des ruhenden Froschmuskels beträgt 1,09 ± 0,03% im Mittel. Unter anoxybiotischen Bedingungen, der Versuchsanordnung von FLETCHER u. HOPKINS genau entsprechend, wobei jene Autoren eine Milchsäurebildung von 0,07% fanden, ändert sich der Gesamtkohlenhydratgehalt des ruhenden Muskels nicht. Die Zerkleinerung der Muskeln, die nach Angabe der englischen Autoren eine sofortige Milchsäurebildung von 0,18% bedingt, hat keinen gleichzeitigen Kohlenhydratschwund zur Folge; in dem Muskelbrei tritt erst nach und nach ein Verschwinden der Kohlenhydrate ein. Wird dagegen, wie bei den verschiedenen Formen der Muskelstarre, eine allmähliche B. der Milchsäure veranlaßt, so findet eine Abnahme der Kohlenhydrate statt, die zeitlich und quantitativ der Milchsäurebildung entspricht. Läßt man Muskeln zuerst unter O_2-Abschluß ermüden, um sie dann bei O_2-Zufuhr sich wieder erholen zu lassen, so ändert sich der Kohlenhydratgehalt, der während der Arbeit abgesunken ist, im Laufe der Erholung nicht mehr. Die Milchsäuremenge andererseits, die infolge der Arbeit in H_2-Atmosphäre zunächst angestiegen war, nimmt bei der Erholung in O_2-Atmosphäre stetig ab.

Verss., in denen die anorganische Phosphorsäure in den Muskeln bestimmt wurde, ergaben keine Anhaltspunkte für einen Zusammenhang zwischen Milchsäurebildung und Kohlenhydratschwund einerseits, B. anorganischer Phosphorsäure andererseits.

Im allgemeinen ergibt sich, daß der Muskel bei seiner Tätigkeit und beim Absterben Kohlenhydrate zersetzt, und daß diese Zers. in den meisten Fällen der B. der Milchsäure parallel geht, daß es aber Bedingungen gibt, unter denen Kohlenhydratzers. und Milchsäurebildung zeitlich getrennt verlaufen, wo beide also voneinander zu trennen sind. Es muß also in den Muskeln eine milchsäurebildende Substanz enthalten sein, die kein Kohlenhydrat ist, wahrscheinlich aber aus Kohlenhydraten entsteht. Die theoretischen Folgerungen aus diesen Ergebnissen werden eingehend diskutiert. (Biochem. Ztschr. **61**. 387—427. 27/4. [6/3.] Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) RIESSER.

L. **Sabbatani**, *Über die Wirkung des kolloiden Schwefels je nach dem Wege seiner Einführung in den Organismus.* (Vgl. S. 176.) Die Verss. wurden mit Schwefelblumen, Präcipitat, Schwefel von HEYDEN und KAHLBAUM und RAFFOS kolloidem Schwefel, die mit Leberbrei vermischt wurden, durchgeführt. Zusammenfassend wird gesagt, daß der kolloide Schwefel beim Einführen in den Organismus eine Umwandlung seines physikalischen Zustandes und gleichzeitig eine chemische

Umbildung in *Schwefelwasserstoff* erleidet. Wenn infolge der Versuchsbedingungen die Schnelligkeit der physikalischen Veränderung geringer ist als die der chemischen, so erweist er sich als höchst giftig. Wenn hingegen erstere rascher vor sich geht, wird er in sehr beträchtlicher Menge gut vertragen, und um so besser, je weiter der Zeitpunkt der Einverleibung des kolloiden Schwefels zurückliegt. — Bei intravenös eingeführtem kolloiden Schwefel genügen 0,0066 g, um ein 1 kg schweres Kaninchen sofort zu töten, während auf gastrischem Wege ungefähr 0,2500 g erst nach einigen Stunden den Tod des Tieres herbeiführen. Von Hunden werden kleine Dosen, die in den Magen gelangen, ohne Schädigung vertragen, bei sehr hohen Dosen wird Erbrechen hervorgerufen, wodurch das Tier sich von allen weiteren toxischen Erscheinungen befreit. — Die Umwandlung in Schwefelwasserstoff und daher auch die Giftwrkg. geht beim krystallinischen Schwefel langsam vor sich, schneller beim amorphen und sehr schnell beim kolloiden. Die Wrkg. steht im direkten Verhältnis zur Feinheit des Präparats, wodurch bei den verschiedenen kolloiden Schwefelarten der Giftwert mit dem Dispersitätsgrad steigt. — In einer Literaturübersicht bespricht der Vf. auch die Mitteilungen von IZAR über die Wrkg. des kolloiden Schwefels auf das Rattensarkom (Patologica **4**. 225; Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Ther. **15**. 238) und von FAGIUOLI (vgl. S. 44) über die Wrkg. des kolloiden Schwefels auf die Autolyse (Biochem. Ztschr. **59**. 378—407. 7/2. 1914. [23/12. 1913.] Pharmak. Inst. Univ. Padua.) BLOCH.

L. **Sabbatani**, *Wirkung der auf chemischem Wege bereiteten kolloiden Kohle.* Die Verss. an Kaninchen beweisen, daß die auf chemischem Wege dargestellte *kolloide Kohle* (vgl. S. 2033) nicht giftig ist. Eine aufmerksame Prüfung von IZARS Verss. (vgl. IZAR und PATANÉ, S. 50) scheint zu bestätigen, daß auch die nach VANZETTI (vgl. Kolloid-Zeitschrift **13**. 6; C. **1913**. II. 1118) auf elektrischem Wege erhaltene an und für sich unbeeinflußt von der Verunreinigung durch Kohlenoxyd nicht giftig ist. Das Verhalten der auf chemischem Wege hergestellten kolloiden Kohle bei verschiedenartiger Anwendungsweise wird beschrieben. — Wie beim kolloiden Schwefel (vgl. vorstehendes Ref.) werden beim Übergang aus der festen Phase in die höchst disperse Phase, wobei die wesentlichen chemischen Eigenschaften der Hauptsache nach dieselben bleiben, auch die biologischen Eigenschaften beibehalten. Bei der Kohle sind sie unverändert, beim Schwefel nur in ihrer Intensität modifiziert. Die gröbsten vegetabilischen oder tierischen Kohlenpulver, oder die feinsten wie Lampenruß, die stabilen Kohlensuspensionen, die Tusche bis zu wirklichen kolloiden Kohlenlsgg., alle diese Formen zeigen sich so ungiftig, daß man sie sogar als inaktiv bezeichnen kann, wenn man von einigen mechanischen Reizerscheinungen absieht. (Biochem. Ztschr. **59**. 408—18. 7/2. [2/1.] Pharmakol. Inst. Univ. Padua.) BLOCH.

G. **Izar**, *Erwiderung auf L. Sabbatanis Arbeiten*: *„Über die Wirkung des kolloiden Schwefels usw.“ und*: *„Wirkung der auf chemischem Wege bereiteten Kohle.“* Der Vf. hatte nachgewiesen (Ztschr. f. Immunitätsforschung **15**. 238), daß die intravenöse Einspritzung von käuflichem *kolloiden Schwefel* und von auf elektrischem Wege bereitetem kolloiden Schwefel bei Ratten den Stamm eines übertragbaren *Sarkoms* zum Schwinden bringt, während er im übrigen keine Giftwrkg. hervorruft. In dieser Frage nimmt der Vf. zur Arbeit u. zu den Anschauungen von SABBATANI (vgl. vorstehendes Ref.) Stellung. Weiter beleuchtet er die absolute Nichtigkeit sowohl der Kritik als auch der eigenen Befunde SABBATANIS auch hinsichtlich der Wrkg. von eingespritztem *kolloiden Kohlenstoff* (*Mellogen*; vgl. dazu auch IZAR u. PATANÉ, S. 50). (Biochem. Ztschr. **61**. 332—35. 11/4. [10/3.].) BLOCH.

A. Fagiuoli, *Erwiderung an L. Sabbatani.* Kritik zu SABBATANIS Bermerkungen (vgl. die vorstehenden Referate) über die Arbeit des Vf. hinsichtlich der Wrkg. des *kolloiden Schwefels auf die Autolyse* (vgl. S. 44). (Biochem. Ztschr. **61.** 336. 11/4. [10/3.].) BLOCH.

Aldo Benelli, *Cholin und Guanin in der Therapie blutdrucksenkender Mittel.* Nach den am Kaninchen ausgeführten Blutdruckbestst. senken sowohl Cholin wie Guanin den Blutdruck. Bei normalen Kaninchen ist jedoch die durch *Cholin* verursachte Blutdrucksenkung unbedeutend, dafür bei den durch Adrenalininjektion hypertensiven Tieren sehr ausgesprochen. *Guanin* verhält sich sowohl bei normalen wie bei hypertensiven Tieren gleich. Am überlebenden Krötenherzen bewirkt Cholin Verlangsamung der Herzschläge, Verminderung der Ventrikelkontraktionen, Reizung des Hemmungsapp. Guanin hat keine bemerkenswerte Herzwrkg. (Arch. d. Farmacol. sperim. **17.** 193—215. 1/3. Florenz. Kgl. Inst. f. höhere Studien. Lab. di materia medica.) GUGGENHEIM.

Franz Müller und **S. N. Pinkus**, *Die physiologische und therapeutische Wirkung von Pankreasextrakten.* Der Wirkungsgrad eines Pankreaspräparates wird am besten durch Messung der tryphtischen Verdauungsfähigkeit gemessen. Vff. empfehlen die Anwendung von Gelatineplatten und Best. derjenigen Verdünnung des zu untersuchenden Präparats, bei der gerade noch deutliche Dellenbildung in 20 Stdn. bei Zimmertemp. eintritt.

Die schwer toxische Wrkg. mancher Pankreaspräparate ist auf die häufig recht groben Verunreinigungen und mangelhafte Sterilisierung zurückzuführen. Vff. benutzten ein einwandfreies Präparat der Firma FAIRCHILD. Bei Injektion unter die Haut sind die lokalen Erscheinungen sehr geringe, Injektion in die Haut führt dagegen zu Entzündungen und Nekrosen. Intravenöse Injektion starker Trypsinlsgg. tötet Kaninchen in wenigen Minuten; alle Gefäße, von der Injektionsstelle bis zum Herzen, sind angedaut, das Blut enthält freies Trypsin. Irgendwelche Beziehungen zwischen der Höhe der toxischen Dosis u. dem Antitrypsingehalt des Blutes waren nie festzustellen. Die „Giftwirkung" einwandfreier Pankreaspräparate ist also nur eine Funktion des Trypsins u. tritt nur ein, wenn bei zu hohen Dosen das Blut freies Trypsin enthält.

Kleine, den therapeutisch anwendbaren Dosen entsprechende Extraktmengen bewirken bei Kaninchen Blutdrucksenkung, starken Hyperdikrotismus und Anwachsen der systolischen Erhebungen, als Ausdruck einer Erschlaffung der Gefäßwände. Am isolierten Froschherzen bewirkt der Extrakt eine Zunahme des Schlagvolumens um fast das Doppelte. Die Kreislaufwrkg. tritt auch am decerebrierten Tiere auf, ist also nicht zentral bedingt. Injektion von Atropin, Durchtrennung der Vagi, sind ohne Einfluß, und auch nach Entfernung des Magendarmkanals u. der Milz tritt die Blutdrucksenkung auf Pankreasextrakt ein.

Die Wrkg. auf die Darmmuskulatur hängt vom Fütterungszustand des Tieres ab. Beim hungernden Tier bewirkt Pankreasextrakt Nachlassen des Tonus der Darmmuskulatur, beim verdauenden Tier bewirkt er Tonuserhöhung. Merkwürdigerweise wird die durch Hormonal hervorgerufene Darmperistaltik durch Injektionen von Pankreasextrakt aufgehoben; diese Wrkg. des Extrakts tritt immer erst allmählich, nach einigen Sekunden, ein. Es ist nicht ausgeschlossen, daß es sich um eine indirekte Adrenalinwrkg. handelt, das analog wirkt, jedoch ohne Latenz.

Die Blutdrucksenkung wird durch inaktiven Pankreaspreßsaft ebenso hervorgerufen wie durch aktivierten, sie hat also mit der verdauenden Wrkg. nichts zu tun. — Die Anwendung der bisherigen Ergebnisse auf die Erklärung der klinischen Erfahrungen mit Pankreasextrakten bietet noch mancherlei Schwierigkeiten.

(Biochem. Ztschr. **61**. 337—71. 27/4. [26/2.] Berlin. Tierphysiolog. Inst. d. Kgl. Landwirtsch. Hochsch.) RIESSER.

E. Friedmann, *Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper.* XXI. Mitteilung. *Weitere Versuche über die Bildung von l-β-Oxybuttersäure aus Crotonsäure durch Leberbrei.* (Vgl. FRIEDMANN und MAASE, Biochem. Ztschr. **55**. 450; C. **1913**. II. 1817.) Die Überführung von *Crotonsäure* in *l*, β-Oxybuttersäure durch Leberbrei bleibt, wie die früheren Verss. zeigten, aus, wenn CO_2 eingeleitet wird. Es wird neuerdings nachgewiesen, daß auch indifferente Gase, wie H_2 und N, die gleiche Wrkg. haben. Die B. der β-Oxybuttersäure aus Crotonsäure ist also an die Ggw. von O_2 gebunden. (Biochem. Ztschr. **61**. 281—85. 11/4. [10/3.] Berlin. Lab. d. I. med. Klinik d. Kgl. Charité.) RIESSER.

Kensaburo Honjio, *Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper.* XXII. Mitteilung. *Verhalten der Glykolsäure bei der Leberdurchblutung.* In Übereinstimmung mit MOCHIZUKI (Biochem. Zeitschr. **55**. 443; C. **1913**. II. 1816) und im Gegensatz zu den Angaben von EMBDEN u. LOEB (S. 560) wird gefunden, daß im Durchblutungsvers. an der überlebenden Leber von Hunden, die 24 Stdn. gehungert hatten, weder das Na- noch das NH_4-Salz der *Glykolsäure* die Acetessigsäurebildung erhöht. (Biochem. Ztschr. **61**. 286—91. 11/4. [10/3.] Berlin. I. med. Klinik d. Kgl. Charité.) RIESSER.

Kensaburo Honjio, *Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper.* XXXIII. Mitteilung. *Über den Einfluß der Propionsäure auf die Acetessigsäurebildung aus Essigsäure in der überlebenden Leber.* (Vgl. E. FRIEDMANN, Biochem. Ztschr. **55**. 436; C. **1913**. II. 1816). FRIEDMANN hat auf den scheinbaren Widerspruch aufmerksam gemacht, der darin liegt, daß einerseits Essigsäure unter geeigneten Bedingungen stets Acetessigsäure im Leberdurchblutungsvers. bildet, daß aber andererseits von den höheren Fettsäuren nur die mit gerader Anzahl C-Atomen Acetessigsäure bilden, owohl auch die mit ungerader Zahl beim typischen Abbau Essigsäure bilden sollten. Zur Erklärung dieser Erscheinung weisen EMBDEN und LOEB (S. 560) auf ihren neuen Befund hin, daß die beim Abbau der Fettsäuren mit ungerader C-Atomzahl stets zu erwartende Propionsäure im Durchblutungsvers. die Acetessigsäurebildung aus Essigsäure hemmt. Vf. zeigt nun, daß, wenn die natürlichen Konzentrationsverhältnisse, so wie sie günstigsten Falls eintreten könnten, eingehalten werden, wenn nämlich das molekulare Verhältnis der beiden SS. 1 : 1 ist, daß dann die Acetessigsäurebildung nicht gehemmt wird. Dagegen erkennt Vf. an, daß die ebenfalls von EMBDEN und LOEB gefundene Hemmung der Acetessigsäurebildung aus Essigsäure durch n.-Valeriansäure zur Erklärung der beim Abbau der Fettsäuren mit ungerader C-Atomzahl ausbleibenden Acetessigsäurebildung herangezogen werden kann, da anzunehmen ist, daß die Menge der jeweils vorhandenen Valeriansäure groß ist im Verhältnis zur Propionsäure- und Essigsäuremenge. Für völlig geklärt hält Vf. die Frage indessen nicht. (Biochem. Ztschr. **61**. 292—301. 11/4. [10/3.] Berlin. Lab. der I. med. Klinik der Kgl. Charité.) RIESSER.

K. Iwamura, *Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper.* XXIV. Mitteilung. *Verhalten der Isovaleriansäure und des Acetaldehyds bei der Leberdurchblutung glykogenreicher Tiere.* Auch bei der Durchblutung der glykogenreichen überlebenden Hundeleber bildet *Isovaleriansäure* Acetessigsäure, wie es schon MOCHIZUKI (Biochem. Ztschr. **55**. 446; C. **1913**. II. 1816) fand, während, in unaufgeklärtem Widerspruch hierzu, EMBDEN und WIRTH (Biochem. Ztschr. **27**. 1; C. **1910**. II. 752) in der glykogenreichen Leber die Acetessigsäurebildung aus Isovaleriansäure vermißten.

Acetaldehyd, der nach FRIEDMANN (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11.** 202; C. **1908.** I. 971) in der glykogenarmen Leber die Acetessigsäurebildung steigert, läßt diese Wrkg. bei Benutzung von glykogenreichen Lebern vermissen, verhält sich also in dieser Hinsicht wie die Essigsäure. Nach den Verss. FRIEDMANNS und seiner Schule weisen also nur diese beiden Substanzen, die nur durch Synthese Acetessigsäure bilden können, die Abhängigkeit vom Glykogengehalt der Leber auf. Da nach RINGER und FRANKEL (S. 1203) am phlorrhizindiabetischen Hunde Acetaldehyd die Acetessigsäurebildung hemmt, so ist nur anzunehmen, daß der Stoffwechsel der isolierten überlebenden Leber in manchen Fällen doch zu anderen Prodd. führen kann wie der Stoffwechselvers. am lebenden Tiere. (Biochem. Ztschr. **61.** 302—11. 11/4. [10/3.] Berlin. Lab. der I. med. Klinik. d. Kgl. Charité.) RIESSER.

Goro Momose, *Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper.* XXV. Mitteilung. *Verhalten der Malonsäure bei der Leberdurchblutung.* Zusatz von *Malonsäure* zum Durchblutungsblute bei der Durchströmung der überlebenden Leber ergab in zweien von 9 Verss. eine Steigerung des neugebildeten Acetons. Übereinstimmend wurde in allen Verss. eine weitere, jodbindende, flüchtige Substanz in ziemlich großer Menge festgestellt, die beim Erhitzen mit Ag_2O zerstört wurde, also kein Aceton ist. Vf. diskutiert die Möglichkeit, daß die Malonsäure zunächst unter CO_2-Abspaltung in Essigsäure übergeht, die ihrerseits in Acetessigsäure übergeführt wird. (Biochem. Ztschr. **61.** 312—15. 11/4. [10/3.] Berlin. Lab. d. I. Med. Klinik d. Kgl. Charité.) RIESSER.

Alessandro Baldoni, *Über die Umwandlungen der Salicylsäure im tierischen Organismus.* Eine kritische Betrachtung der Isolierungsverff. u. der Rkk. läßt es dem Vf. möglich erscheinen, daß die von ihm nach Eingabe von Salicylsäure im Harn aufgefundene *Salicylursäure* (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak., Supplementband **1908**; SCHMIEDEBERG-Ztschr. **1908.** 58; C. **1908.** II. 2025) identisch ist mit der von NEUBERG (Berl. klin. Wchschr. **48.** 798) isolierten Oxysalicylsäure. (Arch. d. Farmacol. sperim. **17.** 241—47. 15/3. Rom. Inst. f. exp. Pharmakol. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Adriano Valenti, *Über die Ausscheidung des Morphins durch den Magendarmkanal.* TAUBER (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **27.** 336) und FAUST (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **44.** 217) hatten nach subcutaner Injektion von Morphium hydrochloricum den größten Teil in den Faeces wiederfinden können. Vf. konnte unter analogen Versuchsbedingungen Morphium wohl qualitativ nachweisen, die isolierbaren Mengen waren jedoch weit geringer und beschränkten sich meist auf Spuren. (Arch. d. Farmacol. sperim. **17.** 248—62. 15/3. Pavia. Ist. di farmacol. sperim. e materia medica.) GUGGENHEIM.

Medizinische Chemie.

Carl Lange, *Erfahrungen mit dem Abderhaldenschen Dialysierverfahren.* Vf. hat in sehr eingehender Weise das ABDERHALDENsche Dialysierverf. geprüft und, so weit die Fehlerquellen erkennbar waren, zu verbessern gesucht. Die Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden. Als Resultat seiner Unterss. gelangt Vf. zu dem Schluß, daß die Technik des Dialysierverf. in der von ABDERHALDEN angegebenen Form nicht ausnahmslos zu richtigen Resultaten führen kann, selbst wenn *die absolute Spezifizität der Serumfermentrk.* als erwiesen betrachtet werden könnte. Von einer solchen Spezifizität konnte sich aber Vf. bei seinen

Unterss. auf Gravidität nicht überzeugen. Auch quantitative Unterschiede zwischen spezifischem und unspezifischem Abbau ließen sich nicht feststellen. Bei den verschiedenen untersuchten Erkrankungen wurden 30—65% falsche Resultate erhalten. Selbst die Forderung ABDERHALDENS, daß Placenten nur dann als einwandfrei präpariert gelten sollen, wenn sie durch Serum von Carcinomatösen u. an Salpingitis Erkrankten nicht abgebaut werden, konnte Vf. bei keinem der zahlreichen Placentapräparate unbedingt erfüllen. (Biochem. Ztschr. **61.** 193—255. 11/4. [20/2.] Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. experim. Therapie.) RIESSER.

H. Boruttau und **E. Stadelmann**, *Beiträge zu den chemischen Grundlagen der Benzolbehandlung der Leukämie.* Bei der therapeutischen Behandlung der Leukämie mit *Benzol* wurde in 2 Fällen beobachtet, daß parallel mit der objektiven Besserung des Blutbefundes die Oxydation des eingegebenen Benzols zu Phenol fortschreitet. So stieg in einem Falle die Menge des als Phenol ausgeschiedenen Benzols von $^1/_4$ der eingeführten Menge bis zur Hälfte; im anderen Fall wurden schließlich in der letzten Periode von 54 g eingegebenen Benzols 38 g im Harn als Phenol ausgeschieden. Die gepaarte Schwefelsäure war naturgemäß stark erhöht im Verhältnis zur ungepaarten, u. auch Glucuronsäure trat in vermehrter Menge auf.

Bei zwei Patienten ohne Leukämie ergab die Verabfolgung von Benzol im Prinzip ähnliche Verhältnisse der Ausscheidung wie beim Leukämiker, doch erreichte die Oxydation des Benzols nicht so hohe Grade wie bei jenen Kranken. Ein Vers. am Hunde zeigt, daß sein Oxydationsvermögen für Benzol erheblich geringer ist als beim Menschen. (Biochem. Ztschr. **61.** 372—86. 27/4.. [28/2.] Berlin. Erste innere u. physiolog.-chem. Abt. des städt. Krankenh. im Friedrichshain.) RIESSER.

Louis und **Charles Fortineau**, *Versuche zur Behandlung des Milzbrandes durch Injektionen sterilisierter Kulturen von Pyocyaneus.* Durch subcutane Injektion sterilisierter Pyocyaneuskulturen (vgl. MARGUERY u. L. FORTINEAU, Gazette méd. de Nantes **1913.** Nr. 38) wurden in 50 Fällen menschlichen Milzbrandes günstige therapeutische Wrkgg. erzielt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 1035 bis 1037. [6/4.*].) GUGGENHEIM.

Agrikulturchemie.

Br. Tacke, A. Densch und **Th. Arnd**, *Über Humussäuren.* Erwiderung auf die Ausführungen GULLYS in seiner Arbeit: „Untersuchungen über die Humussäuren IV" in Heft 5 der Mitteilungen der Kgl. Bayrischen Moorkulturanstalt. Die erwähnten Ausführungen von GULLY bilden eine Entgegnung auf die von TACKE u. SÜCHTING erhobenen Einwendungen gegen die BAUMANN-GULLYschen Theorien (vgl. C. **1910.** II. 1495. 1941), nach welchen den „Humussäuren" die Säurenatur vollständig abzusprechen wäre, und alle Säurerekk. lediglich als kolloide Adsorptionserscheinungen aufgefaßt werden müßten. Die Erwiderung der Vff. stützt sich auf neue Verss. und Diskussionen über das Verhalten des Moostorfs gegen Tricalciumphosphat und Calciumoxalat, das Verhalten des Moostorfs und der Sphagnen gegen verschiedene Salze (Natrium- und Calciumacetat, Aluminiumchlorid, Eisenchlorid) und gegen Kolloide (Kaolin, Blutkohle, l. Stärke, Tonerdehydrat, Hautpulver, Acetatcellulose, Kupfercellulose, Seidecellulose, Papiercellulose, kolloidales Eisenhydroxyd), über die Loslösung absorbierter Basen aus Sphagnen u. Moostorf mittels W., über die elektrische Leitfähigkeit von Sphagnen u. Moostorf, über die Jodrk. als Nachweis des Nichtvorhandenseins von freien SS. in Sphagnen, über

die Invertierung der Saccharose durch Moostorf als „Beweisrk." für die Existenz von Humussäuren, über die Wasserstoffentw. aus Eisen als „elementarste" Säurerk. — Bezüglich der Einzelheiten der Abhandlung muß auf das Original verwiesen werden. (Landw. Jahrbb. **45**. 195—266. 10/11. 1913.) BLOCH.

E. **Haselhoff**, *Über die Wirkung von Kalk und Magnesia bei der Ernährung der Pflanzen.* Dreijährige Vegetationsverss. mit Gerste, Pferdebohnen, Gras, bezw. Senf auf Böden verschiedenster Herkunft, Entstehung und Zus. ergaben, daß für natürliche Böden die von LOEW aufgestellte Hypothese, daß den Pflanzen zur Erzielung von Höchsterträgen Kalk und Magnesia in einem für jede Pflanzenart bestimmten Verhältnis dargeboten werden muß, keine allgemeine Gültigkeit hat. Sie bestätigen damit frühere Unterss. der Versuchsstation Harleshausen. Auch die Ergebnisse von Feldverss. stimmen damit überein. (Landw. Jahrbb. **45**. 609—33. 23/12. 1913. Harleshausen (Kr. Kassel). Landw. Vers.-Stat.) KEMPE.

Leonhard Schül, *Über den Einfluß von Kalium und Phosphorsäure auf die Qualität der Braugerste* führte Vf. *Düngungsversuche* aus. Daneben enthält die Arbeit eine eingehende Darstellung der einschlägigen Literatur. Es ergibt sich folgender Grundsatz für die *Düngung der Braugerste:* Zur Erzielung einer Qualitätsware muß der N im Minimum vorhanden sein; durch Unterlassung der N-Düngung und eine überschüssige Düngung mit K_2O und P_2O_5 ist dies am sichersten zu erreichen. Man wird aber im Interesse hoher Ernten auf eine N-Düngung nicht immer verzichten. Höchster Ertrag und beste Qualität sind nicht vereinbar; doch gibt es eine Grenze, bis zu der eine Ertragssteigerung durch N-Düngung ohne Qualitätsverschlechterung möglich ist. (Landw. Jahrbb. **45**. 641—712. 15/1. Idstein im Taunus.) KEMPE.

Wilhelm Völtz, Johannes Paechtner, August Baudrexel, Walter Dietrich und **Arnold Deutschland**, *Vergleichende Untersuchungen über den Nährstoffbedarf bei der Mast des Rindes und des Schafes im späteren Verlauf des Wachstums. Fütterungsversuche mit flüssiger warmer Kartoffelschlempe und mit getrockneter Kartoffelschlempe im Vergleich zu Palmkernkuchen.* Diese Unterss. sind eine Fortsetzung der Arbeiten von VÖLTZ, PAECHTNER und BAUDREXEL über den Futterwert der Kartoffelschlempe (S. 1970). Es zeigte sich wieder, daß der Stärkewert eine recht variable Größe ist. Von den sonstigen Versuchsergebnissen sei erwähnt, daß freie Milchsäure in Gaben von ca. 135 g auf 100 kg Lebendgewicht und Tag beim Wiederkäuer eine Minderverdauung der Nährstoffe u. eine Steigerung des Eiweißumsatzes bewirkte. (Landw. Jahrbb. **45**. 325—437. 29/11. 1913. Berlin. Ernährungsphysiol. Abt. des Inst. für Gärungsgewerbe der Landw. Hochschule.) KEMPE.

Analytische Chemie.

Utz, *Beitrag zur Bestimmung des Gesamtschwefels im Kautschuk.* F. KAYE u. S. SHARP (The India Rubber Journal vom 7/12. 1912) haben eine Schnellmethode zur *Best. des Schwefels im vulkanisierten Kautschuk* angegeben, die in der folgenden Weise ausgeführt wird. 0,25—0,5 g der möglichst feinzerteilten Proben werden im Porzellantiegel mit 8 Gewichtsteilen reinem ZnO u. 4 Gewichtsteilen KNO_3 gemischt u. das Gemisch mit einer dünnen Schicht ZnO bedeckt. Dann wird bei aufgelegtem Deckel vorsichtig erhitzt. Wenn die Umsetzung begonnen hat, wird die Flamme entfernt, und nach vollendeter Rk. Tiegel nebst Deckel u. Inhalt noch 5 Min. lang sehr stark über dem Bunsenbrenner erhitzt. Nach dem Abkühlen wird

die M. im Becherglase mit verd. HCl auf dem Wasserbade erwärmt, nach erfolgter Auflösung Tiegel u. Deckel mit h. W. gründlich abgespült u. im Filtrat H_2SO_4 in der üblichen Weise als $BaSO_4$ gefällt. Das Verf. läßt sich in 2 Stdn. ausführen und liefert nach Verss. der genannten Autoren gute Ergebnisse.

Vf. hat dieses Verf. unter Verwendung verschiedenartiger Kautschukmaterialien nachgeprüft und mit dem von FRANK und MARCKWALD modifizierten HENRIQUESschen Verf. verglichen. Die Ergebnisse waren bald bei dem Verf. von FRANK u. MARCKWALD, bald bei dem Verf. von KAYE und SHARP etwas höher. Für die Praxis hält Vf. das neue Schnellverf. für genügend genau. Es erfordert jedoch, ebenso wie das Verf. von FRANK u. MARCKWALD, große Aufmerksamkeit bei dem Oxydationsprozesse. Vf. ging in der Regel so vor, daß er den Porzellantiegel mit dem Oxydationsgemische erst auf einer gewöhnlichen Eisenplatte mit ganz kleiner Flamme erhitzte u. nach Entfernung der Eisenplatte die Hitze allmählich steigerte. Verss. mit reinstem Schwefel haben ergeben, daß die Verluste bei dieser Art der Behandlung äußerst gering sind. Eine Verpuffung wurde bei keiner der ausgeführten Bestst. beobachtet. (Gummi-Zeitung **28**. 631—32. 17/1.) ALEXANDER.

L. Brandt, *Über die Behandlung der Rasenerze nach Kjeldahl zur Zerstörung der organischen Substanz.* Es wird ein Verf. empfohlen, das die Zerstörung organischer Substanz vor der *Best. von Eisen in Rasenerzen* gleich im Lösungskolben gestattet. Man versetzt nach KJELDAHL mit konz. H_2SO_4 und erwärmt unter Umschütteln; zur völligen Zerstörung organischer Stoffe wird noch ein Oxydationsmittel (Kaliumpermanganat, Ammoniumpersulfat oder gefälltes hydratisches Mangansuperoxyd) angewandt. Mit Mangansuperoxyd erzielt man ohne heftige Rk., wie das beim $KMnO_4$ der Fall ist, in kurzer Zeit eine vollkommene Oxydation. Nach Zerstörung organischer Materie u. Erkalten der Lsg. wird konz. HCl hinzugegeben u. das Fe reduziert. Zur Titration empfiehlt der Vf. neben $KMnO_4$ seine Bichromatmethode mit Diphenylcarbohydrazid als Indicator (vgl. auch S. 187 u. O. L. BARNEBEY u. S. R. WILSON, Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 156—62; C. **1913**. I. 1304). Tabelle der Versuchsergebnisse im Original. (Stahl u. Eisen **34**. 630—31. 9/4.) PFLÜCKE.

L. Lindet, *Über die Bestimmung der Cellulose in den Mehlen mit Rücksicht auf den Nachweis des Grades der Beutelung.* Vf. hat aus den verschiedenen Verfl. folgende Arbeitsweise zusammengestellt. Man entfettet 10 g Mehl durch Bzn. oder Ä., behandelt es in einem Becherglase $^1/_2$ Stde. lang mit 400 ccm sd. HCl, D. 1,025, versetzt die Fl. mit 50 ccm 10%ig. Aluminiumsulfatlsg. u. darauf mit NH_3, sammelt den Tonerde-Nd., welcher die Cellulose einhüllt, auf einem glatten Filter u. wäscht ihn aus. Den Nd. spült man in einen Kolben, setzt pro 100 ccm Fl. 10 g festes NaOH zu und erhitzt 1 Stde. auf 100°, wodurch die Tonerde gel. wird, u. die Verunreinigungen des Celluloserückstandes, welche von der HCl verschont worden waren, angegriffen werden. Die erkaltete Fl. säuert man mit HCl an, gibt NH_3 hinzu, wobei der die Cellulose umhüllende Tonerde-Nd. wiedererscheint, filtriert den Nd. auf einem tarierten, aschefreien Filter ab, wäscht ihn aus, löst die Tonerde auf dem Filter durch verd. HCl, trocknet das Filter und wägt. — Die so erhaltenen Cellulosewerte können zur Beurteilung des Beutelungsgrades der Mehle gute Dienste leisten. Während nämlich der Gehalt des Mehles an Fett u. N-Substanz bei 70%ig. Beutelung auf 1,06, der Gehalt an Mineralstoffen auf 1,30, derjenige an P_2O_5 auf 2,52 steigt, wächst der Cellulosegehalt auf 4,35, wenn man bei einer 40%ig. Beutelung diese Werte zum Vergleich = 1 setzt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 384—87. 20/4.) DÜSTERBEHN.

Heinrich Lüers, *Versuche über die Anwendung von Leitfähigkeitsmessungen bei Untersuchung von Bieren.* (Vgl. S. 1101.) Erläuterung der von EMSLANDER

bei der elektrochemischen Titration von Bieren erhaltenen Kurven (s. im Original). Das anfängliche Ansteigen der Kurve dauert so lange, bis ungefähr Lackmusneutralität erreicht ist; dann beginnt die Kurve sich sanft zu krümmen und zu fallen, bedingt durch Ausscheiden von sek. Phosphat; die Hauptursache der Krümmung liegt jedoch im Proteingehalt. Nachdem alles Phosphat ausgeschieden ist, geht die Kurve in einen Bogen über u. steigt dann endgültig an infolge des Auftretens freier OH- u. Ba-Ionen. — Jedes Bier hat eine ihm eigentümliche Kurvenform, die von der Herstellungsweise u. der Zus. der Rohmaterialien abhängt. Für Pilsner Biere ist die langgestreckte Kurve charakteristisch, Münchner Biere weisen eine gedrungene Form auf; Kulmbacher Biere liefern in die Breite gezogene Kurven infolge des hohen Gehaltes an Farbmalzbestandteilen. Bei manchen norddeutschen Bieren fällt die Kurve im Gegensatz zu den anderen Bieren zuerst steil ab infolge des höheren Gehaltes an Sulfaten (vgl. Abb. im Original). — Der untere Knickpunkt der Kurven (wo alle Phosphate in unl. sekundäre übergeführt sind) läßt sich exakter erhalten, wenn man das Bier vor der Titration mit Pepsin behandelt oder beide Äste bis zum Schnittpunkt verlängert; p_H in dieser Gegend = 8,8—9,2. Es wurde der Vers. gemacht, in einem Bier die Phosphate mittels Uranylacetat, unter gleichzeitiger Messung der Leitfähigkeit, festzustellen. Das Verf. bietet keine besonderen Vorteile. — Ein sauer gewordenes und bis zum normalen Säuregehalt neutralisiertes Bier lieferte eine von normalen Bieren abweichende Kurve, so daß sich vielleicht auf diese Weise das Neutralisationsmittel wird nachweisen lassen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **37**. 210—13. 18/4. 227—30. 25/4. Weihenstephan.) SCHÖNFELD.

Robert Henry Aders Plimmer und **Ruth Filby Skelton**, *Die quantitative Bestimmung des Harnstoffs, und indirekt die des Allantoins, im Harn mittels der Urease.* Die *Best. des Harnstoffs* im Urin erfolgt schnell und genau durch Zers. desselben *mittels der in den Sojabohnen enthaltenen Urease*, indem man die gemessene Harnprobe mit 1 g gepulverter Sojabohne versetzt und 1 Stde. im Wasserbad bei 35—40° hält. Das gebildete NH_3 wird wie bei der FOLINschen Ammoniakbestimmungsmethode (Ztschr. f. physiol. Ch. **32**. 504; **36**. 333; **37**. 161. 548; C. **1901**. II. 506; **1902**. I. 1160; **1903**. I. 257. 1281; Amer. Journ. Physiol. **13**. 45; C. **1905**. I. 827) durch einen durchgeblasenen Luftstrom in mit $^1/_{10}$-n. S. gefüllte ALLIHNsche Flaschen übergetrieben. Darauf wird 1 g wasserfreies Natriumcarbonat zugegeben und die Luft noch weiter 1 Stde. durchgeleitet. Zur Vermeidung des Schäumens wird mit fl. Paraffin überschichtet. Da die Urease *Allantoin* nicht zersetzt, und da mittels der FOLINschen Magnesiumchloridmethode sowohl Harnstoff wie Allantoin quantitativ zersetzt u. zusammen zur Best. gebracht werden, so läßt sich mittels der Fermentmethode in den Harnen, die beide Substanzen enthalten, der Gehalt an Allantoin leicht aus der Differenz von Gesamt-N minus NH_3-N minus Harnstoff-N berechnen. (Biochem. Journ. **8**. 70—73. Februar. LUDWIG MOND Research Lab. University College. London.) FRANCK.

M. Pontio, *Über die direkte Bestimmung der Kautschuksubstanz im Rohkautschuk nach Marquis und Heim.* Gegen die von MARQUIS u. HEIM (Bull. Soc. Chim. de France [4] **13**. 862; C. **1913**. II. 1621) angegebene Methode zur direkten *Best. der Kautschuksubstanz im Rohkautschuk* wendet Vf. ein, daß die genannten Autoren bei ihren Verss. von einem frisch bereiteten, durch Lösen in Äther gereinigten Prod. ausgegangen sind. Es kann nicht angenommen werden, daß die Methode auch auf eine Reihe von Rohkautschuken u. besonders auf Parakautschuk angewendet worden ist, da bei den vorhandenen Versuchsbedingungen der gegen Lösungsmittel widerstandsfähigere, von PAYEN „partie fibreuse“ genannte Anteil des Rohkautschuks in Chlf. nicht l. ist. Diese „partie fibreuse“ ist nichts anderes

als hochpolymerisierter Kautschuk, der in frisch koaguliertem oder gefälltem Kautschuk nicht vorkommt. Wendet man statt leicht flüchtiger Lösungsmittel die Homologen des Benzols, Toluol, Cumol usw. an, so geht die Lsg. um so schneller u. um so vollständiger vor sich, je näher der Kp. des Lösungsmittels dem F. des Kautschuks liegt, u. die Lsg. läßt sich in der Wärme leicht filtrieren. Es genügt dann, die Lsg., event. im Vakuum, bis zu Sirupskonsistenz einzudampfen und den Kautschuk durch absol. A. oder Aceton in der Weise zu fällen, daß man die Kautschuklsg. langsam in das Fällungsmittel einfließen läßt. Dieses Verf. ist sehr einfach und ebenso genau wie irgendein anderes zu seinem Ersatz bisher vorgeschlagenes Verf. Man kann auf diese Weise auch die indirekt ermittelten Werte nachprüfen. (Gummi-Zeitung **28**. 563. 9/1.; Ann. Chim. analyt. appl. **19**. 60—62. 15/2.) ALEXANDER.

Knublauch, *Wertbestimmung der Kohlen für Gaswerke und Destillationskokereien mit Berücksichtigung von Benzol und Schwefelwasserstoff.* Die Best. der Asche, des N und S und der Koksausbeute in Kohlenproben kann wohl einen Anhalt geben, inwieweit verschiedene Lieferungen derselben Kohle von bekannten Eigenschaften sich gleichen, es kann aber dadurch nicht der Wert verschiedener Kohlen desselben oder gar verschiedenen V. festgestellt werden. Auch bei der trockenen Dest. der Kohlen von gleicher Zus. beobachtet man oft große Unterschiede in den Prodd., so daß man z. B. aus der Menge Stickstoff u. Schwefel keineswegs auf die Ausbeute an Ammoniak oder auf den Schwefelwasserstoffgehalt des Gases schließen kann. Auch ist das Gas aus Kohlen mit gleicher Koksausbeute selbst bei demselben Aschengehalt häufig nach Menge u. Beschaffenheit sehr verschieden. Der Vf. hat nun ein — hier im einzelnen nicht wiederzugebendes — Laboratoriumsdestillationsverf. ausgearbeitet, welches die bei Gaswerken u. Destillationskokereien in Betracht kommenden Prodd. (Teer, Ammoniak etc.) einschließlich Benzol und Schwefelwasserstoff, sowie den Heizwert so sicher zu bestimmen gestattet, daß ein Vergleich des wirtschaftlichen Wertes verschiedener Kohlen möglich ist. Im Anschluß an die Empfehlung dieses Verf. gibt der Vf. einige Winke für die verschiedenartige Führung des Destillationsbetriebes. (Journ. f. Gasbeleuchtung **57**. 338—46. 11/4. Köln-Ehrenfeld.) BLOCH.

Technische Chemie.

M. M. Garver, *Über die theoretische Wirksamkeit des Lindeprozesses zur Verflüssigung der Luft.* Vf. sucht ganz allgemein den Unterschied zwischen einem kontinuierlichen Prozeß, der zur Verflüssigung eines Teiles des verarbeiteten Gases führt, und einem Prozeß zu zeigen, der sich für die mäßige Abkühlung einer großen Masse Gas eignet. Im ersten Fall wird nur die „innere" Arbeit, im zweiten Fall die äußere und die innere Arbeit verwertet. Einzelheiten der Theorie im Orig. (Journ. Franklin Inst. **177**. 305—14. März. 1914. [30/12. 1913.] Pennsylvania State College.) LEIMBACH.

Walther Hempel, *Über den Kammerprozeß der Schwefelsäure.* Die mit **Fr. Heymann, Johannes Richter** u. **Hering** durchgeführten Verss. bezweckten, festzustellen, inwieweit unter normalen Verhältnissen bei der *Schwefelsäurefabrikation Stickoxydulgas gebildet wird*, und welche Bedingungen zum Zweck vorteilhafter Arbeit eingehalten werden sollten. Es wurde dabei von dem Gedanken ausgegangen, daß es möglich sein müßte, den Kammerprozeß zu studieren, ohne daß Gase aus dem Reaktionsraum entweichen, wenn es gelänge, einer Kammer, die mit

Stickstoff, Sauerstoff u. so viel Stickoxyden erfüllt ist, als die Schwefelsäurebildung nötig hat, eine quantitative Mischung von schwefliger S., Sauerstoff und Wasserdampf zuzuführen in dem Verhältnis, wie es die B. einer Schwefelsäure von bestimmter Konz. erfordert. Derartige quantitative Mischungen von SO_2, O und Wasserdampf erhält man, wenn man Schwefelsäure verschiedener Konz. in einen mit Porzellanstücken erfüllten, zum Glühen erhitzten Raum eintropfen läßt u. dafür sorgt, daß die so gebildeten Gase sich nicht unter den Kondensationspunkt des Wasserdampfes abkühlen. — Es wird ein für diesen Zweck geeigneter App. beschrieben, ferner ein App. zur Unters. des Verhaltens von Mischungen von Stickoxydgas mit Sauerstoff gegen Schwefelsäuren von verschiedener Konz. bei verschiedenen Tempp.

Die Verss., deren Einzelheiten hier nicht wiedergegeben werden können, lehren: 1. Daß auch im normalen Betriebe der Schwefelsäurefabrikation in den Kammergasen geringe Mengen Stickoxydulgas auftreten können. 2. Daß die B. von Schwefelsäure etwas schneller unter Anwendung von N_2O_3 vor sich geht, als bei Anwendung von N_2O_4, wodurch die Richtigkeit der Theorien gestützt wird, die einen Zwischenkörper annehmen (LUNGE und RASCHIG). 3. Daß die B. um so leichter vor sich geht, je mehr W. da ist. 4. Daß bei Anwendung außerordentlich hoch konz. nitroser Gase 70° die geeignetste Temp. ist. 5. Daß die B. von Schwefelsäure um so schneller vor sich geht, je mehr nitrose Gase da sind. 6. Daß die nitrosen Gase möglichst gut zu verteilen sind. — Um ein Urteil darüber zu erhalten, ob Stickoxyd bei einem sehr großen Überschuß an schwefliger S. u. W. bei höherer Temp. bis zu Stickstoff reduziert werden kann, hat der Vf. in einem Glasgefäß 240 ccm SO_2, 15,9 ccm NO u. 10 ccm W. 24 Stdn. lang bei etwa 73° aufeinander wirken lassen. Es wurde dabei beinahe alles *Stickoxydgas* zu *Stickoxydulgas* reduziert, und höchstens sind sehr kleine Mengen von Stickstoff gebildet. (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 218—23. 21/4. [23/3.].) BLOCH.

K. Friedrich, *Untersuchungen über schichtenbildende Systeme. III.* (Vgl. S. 747.) *Schwefelnatrium, Schwefelkupfer und Schwefelnickel.* (*Beiträge zur Kenntnis der Grundlagen des Orfordprozesses.*) Beim Orfordprozeß werden unter Zuhilfenahme von Schwefelnatrium, welches aus Natriumsulfat und Kohle erzeugt wird, *Nickel und Kupfer als Sulfide voneinander getrennt.* Hierbei vereinigt sich das Schwefelnatrium mit der Hauptmenge des Schwefelkupfers und bildet mit diesem eine leichtfl. Schmelze, in welche auch ein Teil Schwefelnickel geht; der größere Teil des Schwefelnickels dagegen scheidet sich mit einem geringeren Teile von Schwefelkupfer aus und setzt sich zufolge seines höheren spez. Gew. zu Boden. Die geschmolzenen MM. werden in einen Behälter abgestochen u. der Abkühlung überlassen. Sie trennen sich hier in 2 Schichten, die sogenannten Deckschichten oder Köpfe (tops), und die Bodenschichten oder Böden (bottoms), welche nach dem Erstarren leicht für sich abgehoben werden können. Die durch einmaliges Schmelzen erhaltenen Schichten erfahren nach gewissen Zwischenarbeiten dieselbe Behandlung mehrere Male, bis die Bodenschichten genügend kupferarm und die Deckschichten genügend nickelarm geworden sind, so daß nunmehr deren weitere Verarbeitung auf Nickel, bezw. Kupfer erfolgen kann.

Es werden nun in diesem Teil bearbeitet (von C. Mousset) die Systeme Na-S, Cu_2S-Ni_3S_2, Cu_2S-Ni_2S, Na_2S-Cu_2S, Na_2S-Ni_3S_2 und Na_2S-Ni_2S thermisch, bezw. thermisch- und optisch-metallographisch behandelt und die Herst. der einzelnen Ausgangsmaterialien, die angewandte Apparatur und Arbeitsweise im allgemeinen beschrieben.

Das System Natrium-Schwefel. Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt.

Bei der einen wurde vom Natriummonosulfid (dargestellt durch Entwässerung von wasserhaltigem Na_2S im Wasserstoffstrom) ausgegangen; die höheren Schwefelungsstufen wurden durch Zusatz berechneter Mengen höher geschwefelten Materials (dargestellt durch mehrfaches Schmelzen von Natriumcarbonat mit Schwefel im Wasserstoffstrom, enthaltend 27,02% Na und 71,82% S) erreicht. Bei der zweiten Versuchsreihe wurde umgekehrt von dem höher geschwefelten Material ausgegangen und das schwefelärmere Prod. durch Verblasen mit Wasserstoff erzeugt. Die Kurven zeigen, daß im fl. Zustand Natrium und Schwefel von Na_2S bis zur Zus. Na_2S_5 in allen Verhältnissen vollkommen miteinander mischbar sind. Jenseits von Na_2S_5 scheint Schichtenbildung einzusetzen. An dem Aufbau der aus dem Feuerfluß erstarrten Schwefelschmelzen sind von den bisher in der Literatur angegebenen und bei Anwendung höherer Tempp. erhaltenen Schwefelnatriumverbb. sämtlich beteiligt: Na_2S, Na_4S_3, Na_2S_3 u. Na_2S_4. Als neu wurden nachgewiesen die *Verbb.: Na_2S_2, Na_4S_5, Na_4S_7, Na_4S_9* und *wahrscheinlich Na_2S_5*. Mischkrystallfelder in größerem Umfange sind nicht vorhanden. — Eine optische Unters. der Na-S-Schmelzen konnte nicht durchgeführt werden, da sie stark hygroskopisch sind. Die den genannten Verbb. entsprechenden Erstarrungspunkte wurden gefunden zu Na_2S 920°, Na_4S_3 772°, Na_2S_2 445°, Na_4S_5 345°, Na_2S_3 320°, Na_4S_7 295°, Na_2S_4 255°, Na_4S_9 210°, Na_2S_5 185°; Eutektika: zwischen Na_2S und Na_4S_3 (mit 52,6% Na) mit F. 665°, zwischen Na_4S_3 und Na_2S_2 (42,6% Na) 440°, zwischen Na_2S_2 und Na_4S_5 (40,0% Na) 250°, zwischen Na_4S_5 u. Na_2S_3 (34,4% Na) 270°, zwischen Na_2S_3 und Na_4S_7 (31,0% Na) 220°, zwischen Na_4S_7 und Na_2S_4 (27,7% Na) 198°, zwischen Na_2S_4 und Na_4S_9 (25,3% Na) 168°, zwischen Na_4S_9 und Na_2S_5 (23,0% Na) 155°.

Systeme Cu_2S-Ni_3S_2 und Cu_2S-Ni_2S. Das Cu_2S wurde durch wiederholtes Zusammenschmelzen von Elektrolytkupfer mit Schwefel dargestellt, Schwefelnickel durch Einschmelzen von Nickel mit Schwefel und Zufügung von metallischem Nickel in den gebrauchten Mengen entsprechend der Analyse. Die Komponenten sind im fl. Zustand vollkommen mischbar. Im festen Zustand herrscht praktisch vollkommene Nichtmischbarkeit. Verbb. zwischen Cu_2S einerseits u. Ni_3S_2, bezw. Ni_2S andererseits sind an dem Aufbau der erstarrten Mischungen nicht beteiligt. Durchweg haben die optischen Befunde die thermischen bestätigt.

System Na_2S-Cu_2S. Nach der thermischen Unters. zeigen solche Schmelzen im fl. Zustand vollkommene Mischbarkeit. Im festen Zustand wurde die Existenz der *Verb. $Na_2S \cdot Cu_2S$* nachgewiesen, welche primär, bezw. sekundär (in Form eines Eutektikums) zusammen mit einer der beiden Komponenten am Aufbau erstarrter Na_2S-Cu_2S-Schmelzen beteiligt ist. Eine praktisch bedeutende Löslichkeit zwischen dieser Verb. u. den reinen Komponenten im festen Zustande ist nicht vorhanden. Der F. dieser Verb. wurde zu 700° gefunden. Die Zus. des Eutektikums zwischen Na_2S und $Na_2S \cdot Cu_2S$ liegt bei ca. 50% Na_2S, diejenige von $Na_2S \cdot Cu_2S$ mit Cu_2S bei ca. 22% Na_2S; die zugehörigen eutektischen Geraden verlaufen bei 505, bezw. 600°. Die optischen Unterss. haben die thermischen Befunde voll und ganz bestätigt. Die *molekulare Schmelzpunktserniedrigung von Cu_2S* wurde im Mittel aus drei Beststt. an verschiedenen Systemen zu 1392 berechnet. Die Berechnung der *Schmelzwärme* ergab im Mittel 28 g-cal.

Die *Systeme Na_2S-Ni_3S_2* u. *Na_2S-Ni_2S.* Nach der thermischen Untersuchung zeigen Schmelzen zwischen Na_2S einerseits und Ni_3S_2, bezw. Ni_2S andererseits im fl. Zustand beschränkte Mischbarkeit. Die Zus. der betreffenden Schichten wurde gefunden zu 20 und 80%, bezw. 30 und 90% Na_2S. Im festen Zustand besteht vollständige Nichtmischbarkeit. Verbb. zwischen Na_2S und Ni_3S_2, bezw. Na_2S u. Ni_2S sind am Aufbau erstarrter Schwefelnatrium-Schwefelnickelmischungen nicht beteiligt. Die optischen Unterss. haben die thermischen Befunde vollkommen bestätigt. Die *molekulare Schmelzpunktserniedrigung für Na_2S* wurde im Mittel aus

drei Beststt., die an verschiedenen Systemen vorgenommen wurden, zu 1915, die *Schmelzwärme von Na_2S* zu 14,8 g-cal. berechnet.

Schlußfolgerungen für den *Orfordprozeß.* Da in den erstarrten Natriumkupfersteinen die Existenz einer Verb. $Na_2S \cdot Cu_2S$ nachgewiesen worden ist, so muß man damit rechnen, daß diese Verb. auch schon im fl. Zustand beim Orfordprozeß eine Rolle spielt. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie" 11. 79—88. 8/2. 160—67. 8/3. 196—200. 22/3. Metallhüttenmänn. Inst. Techn. Hochschule Breslau.) BLOCH.

Eugen Schuck, *Die Hydrierung von Fetten und Ölen.* Der Vf. bespricht die bekannten Härtungsverfahren u. die Verwendung der gehärteten Fette in der Seifen- und Speisefettindustrie. (Seifensieder-Ztg. 41. 285—86. 18/3.) SCHÖNFELD.

W. Meigen und **G. Bartels**, *Die katalytische Reduktion ungesättigter Fettsäuren mittels Nickel und Nickeloxyd.* Die Annahme von BEDFORD u. ERDMANN, daß sich bei der *Härtung von Fetten* mit Nickeloxyd als Katalysator aus letzterem Nickelsuboxyd und nicht Metall bildet, beruht auf mangelhaften Beobachtungen. Die B. von metallischem Ni wurde von den Vff. bewiesen: a) Durch die Analyse der gebrauchten Katalysatormassen, welche einen höheren Ni-Gehalt ergeben, als einem Suboxyd (Ni_3O) entsprechen würde. b) Durch die elektrische Leitfähigkeit: der ERDMANNsche Katalysator zeigt keine Leitfähigkeit, und zwar infolge der Extraktion desselben mit Bzl. Vermeidet man jedoch die Berührung mit Luft, indem man die Behandlung mit Bzl. in einem gewöhnlichen Erlenmeyerkolben vornimmt u. das Bzl. durch Abgießen entfernt, so erhält man nach Trocknen des Rückstandes im CO_2Strom schon bei 3 Volt Spannung an einem Milliamperemeter recht erhebliche Ausschläge. c) Die B. von Ni wurde auch durch die B. von Nickelcarbonyl bewiesen. Metalloxyde, insbesondere Ni-Oxyde, sind demnach nur dann als Katalysatoren bei der Fetthärtung wirksam, wenn sie vorher zu Metall reduziert worden sind.

Die Fetthärtung geht bei Anwendung von Ni viel rascher vor sich, als mit Nickeloxyd. Bei Verwendung von Ni genügt eine Temp. von 180° zur Hydrogenisation; bei Ni-Oxyd muß man auf 250° erhitzen. Die Annahme einer Suboxydbildung ist durch nichts gerechtfertigt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 290—301. 19/2. Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab. Abt. d. naturwiss.-math. Fak.) SCHÖNFELD.

Wilder D. Bancroft, *Die Theorie des Färbens. I.* Unter hauptsächlicher Benutzung der experimentellen Resultate von PELET-JOLIVET (Die Theorie des Färbeprozesses, 1910) und HALLITT (Journ. Soc. Dyers 15, 31) führt Vf. aus, daß der Vorgang des Färbens ganz allgemein auf Adsorption beruht, wenn auch in einigen speziellen Fällen definierte Verbb. von Farbstoff und Substrat entstehen mögen. — Auch die Aufnahme von NaOH oder HCl durch Wolle ist eine Adsorptionserscheinung und erfolgt nicht unter B. best. Verbb. der S., bezw. Base mit der Faser oder einem Bestandteil derselben. Die Fasern haben das Bestreben, aus Lsgg. alle Bestandteile derselben zu adsorbieren, und zwar in Beträgen, die von der Natur der Faser und von Natur, Konzentration und Temp. der Lsg. abhängen. In grober Annäherung gilt dabei die Regel von SCHULZE, wonach anorganische Ionen durch Wolle um so vollständiger adsorbiert werden, je höher ihre Valanz ist; für die Adsorption von Wasserstoff-, Hydroxylion und von Farbstoffen hat sie keine Gültigkeit. — Sulfate werden durch Wolle stärker als Chloride oder Acetate adsorbiert. Adsorption von Wasserstoffion steigert die Adsorptionsfähigkeit für Säureradikale, Adsorption von Hydroxylion bewirkt dasselbe

für basische Reste. Aus Lösungsgemischen wird Wolle die am leichtesten adsorbierbare Kationen und Anionen in erster Linie aufnehmen.

Säurefarbstoffe werden am leichtesten in s. Lsg. aufgenommen, ziehen jedoch auch aus neutralem oder alkal. Bad auf Wolle. Leicht adsorbierbare Anionen verringern, leicht adsorbierbare Kationen erhöhen die Aufnahmefähigkeit für s. Farbstoffe. Gemäß der leichten Adsorbierbarkeit des Schwefelsäureradikals durch Wolle fördert Zusatz von H_2SO_4 die Aufnahme von Säurefarbstoffen weniger als die äquivalente oder isohydrische Menge HCl. Zusatz von Na_2SO_4 zum Färbebad drückt den Betrag des von der Wolle aufgenommenen Säurefarbstoffs herab und läßt dadurch egalere Färbungen erzielen. Da auch Chloride in einigem Maße adsorbiert werden, wirkt Zusatz größerer Mengen von NaCl ähnlich wie Zusatz beträchtlich geringerer Beträge von Na_2SO_4; bei Ggw. von NaCl in hohen Konzz. sind jedoch die veränderten Löslichkeitsverhältnisse in Betracht zu ziehen. Die leichte Adsorbierbarkeit eines Säurefarbstoffs hängt nicht notwendig von der schwach s. Rk. der Lsg. ab, sondern die adsorbierte Farbstoffmenge wird für eine gegebene Acidität des Bades durch die Natur des Farbstoffs bedingt. (Journ. of Physical. Chem. 18. 1—25. Jan. CORNELL Univ.) HÖHN.

Wilder D. Bancroft, *Die Theorie des Färbens. II.* Vf. zeigt, daß die von ihm aufgestellten Leitsätze (vgl. vorst. Ref.) auch beim Färben mit *basischen Farbstoffen* Gültigkeit haben. — Basische Farbstoffe werden am leichtesten aus alkal. Lsg. aufgenommen, ziehen aber auch aus neutraler oder saurer Lsg. auf. Leicht adsorbierbare Anionen erhöhen, leicht adsorbierbare Kationen vermindern den Betrag an aufgenommenem bas. Farbstoff. Die leichte Adsorbierbarkeit des Schwefelsäureradikals durch Wolle bewirkt, daß die Ggw. von H_2SO_4 die Aufnahme basischer Farbstoffe mehr fördert als die einer äquivalenten oder isohydrischen Menge HCl. Zusatz von Na_2SO_4 zum Färbebad vergrößert die Aufnahme basischer Farbstoffe durch Wolle. — Die über die Farb-, Carbinol- und Ammoniumbasen des Fuchsins u. Krystallvioletts etc. aufgestellten Theorien, besonders auch die Verss. von BAEYER und HANTZSCH, werden ausführlich diskutiert. FREUNDLICHS Annahme eines Kondensationsprod. der Iminbase bei Adsorption durch Kohle etc. ist zu verwerfen. Bezüglich der Rotfärbung von Wolle durch farblose, ammoniakal. Fuchsinlsgg. ist das einzige Argument gegen die Annahme, daß die Färbung durch die freie Farbbase verursacht wird, die Unbeständigkeit der letzteren in Lsg.; es sind indes hier analoge Verhältnisse anzunehmen wie bei der Wirkung von Mangansulfat auf die Beständigkeit von Cuprihydroxyd, das sich in diesem Fall beim Kochen mit W. nicht mehr schwärzt; analog stabilisiert Wolle die Beständigkeit von Cuprihydroxyd, so daß die Faser auch bei andauerndem Kochen grün bleibt. Die Farbbase des Fuchsins ist auch in Färbungen auf Seide beständig. Magnesia stabilisiert möglicherweise die Methylviolettfarbbase. — Baumwolle macht adsorbiertes Anilinschwarz unl. in 80%ig. Essigsäure; nach Entfernung der Faser erlangt das Anilinschwarz seine sogenannten normalen Eigenschaften wieder. — Die Frage, ob ein s. oder basischer Farbstoff wahre oder kolloidale Lsgg. bildet, berührt die Färbetheorie des Vfs. in qualitativer Beziehung nicht. (Journ. of Physical. Chem. 18. 118—51. Februar. CORNELL Univ.) HÖHN.

Wurm, *Kautschuk und Guttapercha.* Jahresbericht 1913 über wissenschaftliche Arbeiten und über den künstlichen Kautschuk. (Gummi-Zeitung 28. 1112—14. 17/4.) ALEXANDER.

A. Holt, *Neuere Arbeiten auf dem Kautschukgebiet.* Vf. bespricht eingehend die neueren Arbeiten auf dem Gebiete des *synthetischen Kautschuks* und faßt seine Ausführungen in folgendem zusammen: Vom Natriumkautschuk abgesehen, sind

drei prinzipiell voneinander verschiedene Methoden bekannt zur Darst. von kautschukartigen Substanzen, welche der Normalreihe angehören u. sich vom Isopren oder seinen Homologen ableiten: 1. Das Erhitzen mit oder ohne Zusätze (Wärmekautschuk), 2. die Behandlung mit Ozoniden oder Peroxyden (Ozonidkautschuk) u. 3. die Einw. von Alkalimetallen in Verbindung mit Kohlensäure (Kohlensäurekautschuk). Diese drei Kautschukarten sind schon äußerlich voneinander zu unterscheiden. Der normale Wärmekautschuk ist ziemlich weich, ziemlich elastisch, dehnbar, aber wenig nervig und in Lösungsmitteln, Bzl., CS_2, Ä., ll. unter B. einer dünnflüssigen Lsg. Ozonidkautschuk ist nicht l., sondern nur zu einer Gallerte quellbar u. löst sich, ähnlich wie der Parakautschuk erst nach ausgiebigem Walzen. Er ist zäh, nervig, dehnbar, aber weniger elastisch als Wärmekautschuk. Der Kohlensäurekautschuk ist in den Kautschuklösungsmitteln überhaupt nicht l. oder quellbar, wenig dehnbar, aber sehr elastisch. Im Gegensatz zum natürlichen Kautschuk zeigen diese Prodd. teilweise eine ziemlich große Neigung zur Oxydation. Besonders bei den Kohlensäurekautschuken nimmt die Oxydationsfähigkeit in der homologen Reihe wesentlich zu. Das aus Butadien erhaltene Prod. scheint völlig luftbeständig zu sein, das aus Isopren dargestellte ist mäßig luftempfindlich, und der aus 2,3-Dimethylbutadien hergestellte Kautschuk muß vor Luftzutritt aufs sorgfältigste geschützt werden. Es scheinen also nicht so sehr die auch im Naturkautschuk vorhandenen Doppelbindungen, als die Zahl und Stellung der Methylgruppen Veranlassung zur Oxydation zu geben. Weshalb die Oxydation beim Naturkautschuk, der dem synthetischen Isoprenkautschuk entsprechen sollte, bedeutend schwerer eintritt, als bei letzterem, ist unbekannt. Alle Isoprenkautschuke sind vulkanisierbar. Die erhaltenen Weich- u. Hartkautschukproben unterscheiden sich wenig von solchen aus mittleren Naturkautschuken. Mit Parakautschuk verglichen, sind sie indessen nicht genügend reißfest und nicht genügend elastisch. Alle drei Prodd. zeigen in ihrem chemischen Verhalten große Ähnlichkeit. Bei der Ozonisierung werden aus allen drei Prodd. dieselben Spaltungsprodd. erhalten. Die Ozonidspaltung liefert, wie STEIMMIG (S. 978) gezeigt hat, nicht nur Lävulinaldehyd und Lävulinsäure, sondern auch Acetylaceton und Bernsteinsäure, u. zwar in annähernd gleichen Mengen, was durch die Ggw. der beiden isomeren Cyclooctadienringe. des 1,5-Dimethylcyclooctadien (1,5) u. des 1,6-Dimethylcyclooctadien (1,5) veranlaßt wird. Da im Parakautschuk u. in anderen Naturkautschuken trotz eingehendster Prüfung keine Spur des isomeren 1,6-Derivates sich hat finden lassen, ist vielleicht auf diesen Umstand manche Eigentümlichkeit der synthetischen Prodd. u. deren Unterschied vom Naturprod. zurückzuführen. Jedenfalls ist nun bekannt, daß eine Identität der bisher synthetisch dargestellten Prodd. mit dem Naturprod. nicht besteht.

Da die synthetischen Prodd. leicht auf billigem u. einfachem Wege hergestellt werden können, würden sie trotz der noch bestehenden Verschiedenheit vom Naturprod. fabriziert werden, wenn dem nicht die stetige Zunahme der Produktion an Naturkautschuk und das damit verbundene beständige Sinken der Preise entgegenstünde. Trotz der wirtschaftlich ungünstigen Verhältnisse wird es aber das Bestreben der Wissenschaft und auch der Industrie bleiben, wenn möglich ein mit dem Naturkautschuk identisches Prod. herzustellen, ein Ziel, von dem wir heute weiter entfernt sind, als bis vor kurzem angenommen werden durfte. (Zeitschr. f. angew. Ch. **27**. 153—58. 17/3. [23/1.*] Ludwigshafen, Badische Anilin- und Sodafabrik.) ALEXANDER.

Th. Nieszytka-Norman, *Über die Verwendung von Asbest, insbesondere der faserlosen Arten, in der Technik.* Bei der ausgedehnten Verwendung von *Asbest* im Maschinenbau, in der Elektrotechnik, der Schiffbautechnik, in einer großen An-

zahl rein chemischer Industrien, im Baugewerbe usw. sind bisher meist nur die besten langfaserigen Serpentinasbeste in Betrach gekommen. Vf. bespricht die Verwendungszwecke, bei denen auch die über ganz Europa verbreiteten, besonders in Norwegen, Österreich-Ungarn, im Ural, in Serbien usw. vorkommenden Amphibolasbeste, die meist keine deutlich faserige Struktur, zuweilen kaum ein strahliges Gefüge besitzen, in Verbindung mit den verschiedenartigsten anderen Stoffen benutzt werden können. (Gummi-Zeitung **28**. 412—13. 12/12. 1913. 455—56. 19/12. 1913.) ALEXANDER.

David T. Day, *Petroleum und seine Derivate.* Ein zusammenfassender Vortrag über V. und Verwendung des amerikanischen Petroleums. (Journ. Franklin Inst. **177**. 271—85. März 1914. [17/12. 1913.*].) LEIMBACH.

Günther Bode, *Die Entwicklung des Gasglühlichtes.* Zusammenfassender Vortrag über den heutigen Stand der Gasglühlichtbeleuchtungstechnik, über ihre Entwicklung seit den Arbeiten AUER VON WELSBACHS — Besprechung der verschiedenen Arten des Gasglühlichtes, vom gewöhnlichen stehenden Auerstrumpfgaslicht bis zum Invertpreßgaslicht und Niederdruckstarklicht neben einigen theoretisch-physikalischen Erörterungen —, gehalten auf der IV. ordentlichen Mitgliederversammlung der Deutschen Beleuchtungstechnischen Gesellschaft in Berlin. (Journ. f. Gasbeleuchtung **57**. 265—71. 21/3. [24/1.] Berlin, Auergesellschaft.) PFLÜCKE.

Rud. Biermann, *Über Koksofenbeheizung mit Fremdgas.* Die Vorteile und bisher gewonnenen Erfahrungen hierüber, z. B. mit dem Gichtgas der Hochofen, sowie der dazu benötigte Regenerativofen werden besprochen. Nach bisherigen Erfolgen erscheint die Beheizung mit Hochofengas, desgleichen die Umwertung eines minderwertigen Gases in eine höhere Form als gelungen. (Stahl u. Eisen **34**. 620—24. 9/4. Mühlheim-Ruhr.) PFLÜCKE.

Patente.

Kl. 12d. Nr. 273607 vom 16/11. 1912. [30/4. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 258152; C. **1913**. I. 1484.)

Richter & Richter, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Reinigung und Entwässerung schlammartiger Massen.* Es hat sich gezeigt, daß nicht nur Abwasser und aus Abwasser herrührender Schlamm nach dem Verf. des Hauptpatents gereinigt, bezw. entwässert werden kann, sondern daß sich das Verfahren auch zur Reinigung und Entwässerung anderer schlammartiger Massen eignet. Es ist gelungen, Schlempe und Treber in der Art entwässerungsfähig zu machen, daß man sie mit dem Klärmittel, welches durch Behandlung von unter Luftabschluß geglühtem Ton mit S. und W. in beschränkter Menge gewonnen wird, innig vermischt und darauf filtriert, preßt, ausschleudert usw. Auf die gleiche Weise können auch Scheideschlamm und verschmutzte Fette und Öle gereinigt werden.

Kl. 12i. Nr. 274345 vom 14/2. 1913. [16/5. 1914].

Alexander Classen, Aachen, *Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren.* Es werden als *Kontaktsubstanzen* Chrom oder solche Metalllegierungen, wie Chromeisen, Vanadineisen, Molybdäneisen, Siliciummanganeisen, Siliciumaluminiummanganeisen oder Legierungen dieser Körper miteinander verwendet, die gegen die sogenannten Kontaktgifte möglichst unempfindlich sind.

Kl. 12i. Nr. 274347 vom 19/4. 1913. [15/5. 1914].

Gustav Albert Hempel, Leipzig-Oetzsch, *Verfahren zur Darstellung von Perboraten*, dadurch gekennzeichnet, daß man Boratlösungen mit gasförmigem Wasserstoffsuperoxyd behandelt und das gebildete Perborat auf bekannte Weise isoliert. Das gasförmige Wasserstoffsuperoxyd kann durch Destillation seiner wässerigen Lsg. unter Vakuum hergestellt werden, oder man entbindet aus Persulfaten oder anderen Wasserstoffsuperoxyd liefernden Salzen das Wasserstoffsuperoxyd mittels Säuren und saugt unter Vakuum oder durch einen Luftstrom das Gas im statu nascendi ab. Das einfachste und billigste Verf. besteht darin, daß man Persäuren der Destillation unterwirft und das entbundene gasförmige Wasserstoffsuperoxyd direkt in die Lsg. von Boraten oder Lsg. von Borsäure unter Zugabe des nötigen Alkalis einleitet, bezw. durch diese Lsg. durchsaugt, wenn nötig unter Kühlung.

Kl. 12i. Nr. 274471 vom 18/3. 1913. [19/5. 1914].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren, um Chlorate von Bromat zu befreien.* Das elektrolytisch gewonnene Kaliumchlorat enthält meistens ein wenig Bromat; auch befindet sich Bromat manchmal in anderen im Handel befindlichen Chloraten, z. B. im Natriumchlorat. Ein Gehalt an Bromat beeinträchtigt die Haltbarkeit der Chloratsprengstoffe. Es ist gefunden worden, daß Schwefelalkalien oder Schwefelerdalkalien in heißen wss. Lsgg. *Bromate* ziemlich schnell, *Chlorate* aber so gut wie gar nicht zerstören.

Kl. 12n. Nr. 274119 vom 6/10. 1912. [16/5. 1914].

(Die Priorität der englischen Anmeldung vom 20/11. 1911 ist anerkannt.)

The Metals Extraction Corporation Limited, London, *Stetiges Verfahren zur Gewinnung von Kupfer- oder Zinkmonosulfit und -sulfat aus einer Bisulfit und Sulfat der betreffenden Metalle enthaltenden Lösung*, wobei die Lsg. im Kreislauf nacheinander durch das auszulaugende, gleichzeitig Metalloxyd und Metallsulfat enthaltende Gut unter Zuführung von schwefliger S. und darauf zwecks Fällung des Monosulfits durch einen Behälter geleitet wird, indem man sie in dünner Schicht der Wirkung von heißen Gasen einer Koksfeuerung aussetzt. Es wird aus der Lsg., wenn ihr Gehalt an Zinksulfat auf etwa 10% gestiegen ist, ein Teil abgespalten u. für sich durch Eindampfen auf festes Zinksulfat verarbeitet, während der Rest der Lsg. nach Wiederherstellung des ursprünglichen Volumens durch Zusatz von W. von neuem in den Kreislauf zurückgeführt wird.

Kl. 12o. Nr. 274348 vom 14/4. 1912. [16/5. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 249947; C. 1912. II. 776.)

(Die Priorität der österreichischen Anmeldung v. 17/5. 1911 ist anerkannt.)

Kurt Gottlob, Vohwinkel b. Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von zur Überführung in Kautschuk oder kautschukartige Massen geeigneten Kohlenwasserstoffen.* Es wurde gefunden, daß bei der Darstellung von *Isopren* aus Terpenen durch pyrogenetische bezw. elektrothermische Rkk. in erster Linie das *Dipenten* in Isopren übergeht; aus den übrigen Bestandteilen der Terpentinöle entsteht Isopren nur in geringerer Ausbeute, und zwar auch hier wahrscheinlich unter intermediärer B. von Dipenten. Es wird Dipenten, ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels, der Einw. einer Energiquelle so kurze Zeit ausgesetzt, daß keine wesentliche Zers. der gebildeten Diolefine stattfindet.

Kl. 12o. Nr. 274349 vom 2/8. 1912. [19/5. 1914].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung einer Verbindung des α-Bromisovalerianylharnstoffs. Acetylsalicylsäure* bildet mit *α-Bromiso-*

valerylharnstoff eine gut krystallisierende Verb., F. 110°, welche sowohl die sedative Wrkg. des α-Bromisovalerylharnstoffs, als auch die Salicylwrkg. voll zur Geltung kommen läßt, ohne daß die schweißtreibende Nebenwrkg. der Acetylsalicylsäure auftritt.

Kl. 12q. Nr. 274350 vom 24/12. 1912. [16/5. 1914].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Alkyloxyaryl-, Dialkyloxyaryl- und Alkylendioxyarylaminopropanen, bezw. deren am Stickstoff monoalkylierten Derivaten*, darin bestehend, daß man die entsprechenden ungesättigten Propylenverbb. der allgemeinen Formel: $R \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ und $R \cdot CH : CH \cdot CH_3$ (R = Alkoxyaryl, Dialkoxyaryl oder Alkylendioxyaryl) mit Halogenwasserstoffsäure behandelt und die so entstandenen halogenhaltigen Reaktionsprodd. mit Ammoniak oder primären, aliphatischen Aminen umsetzt. — *α-p-Methoxyphenyl-n.-propylamin*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus Anethol und HBr in W. bei 0° und Umsetzen des durch Ausschütteln mit Chlf. gewonnenen Bromkörpers mit alkoh. NH_3, farbloses Öl, Kp.$_7$ 116—117°, Chlorhydrat, F. 217°. — *β-3,4-Dimethoxyphenylisopropylamin*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$, aus Methyleugenol, farbloses Öl, Kp.$_{5,5}$ 141—142°, Chlorhydrat, F. 150—151°. — *β-3,4-Methylendioxyphenyl-n.-propylamin*, $CH_2 < O_2 > C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$, aus Safrol, farblose Fl., Kp.$_{19}$ 153°, Chlorhydrat, weiße Nadeln, F. 183—185°, saures Sulfat, Krystalle. — *β-3,4-Methylendioxyphenylisopropylmethylamin*, $CH_2 < O_2 > C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NHCH_3$, aus dem Monobromdihydrosafrol und Methylamin, farbloses Öl, Kp.$_{20}$ 155°, Chlorhydrat, derbe, weiße Krystalle, F. 148 bis 150°. — *α-3,4-Methylendioxyphenyl-n.-propylamin*, $CH_2 < O_2 > C_6H_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus Isosafrol, Fl., Kp.$_{12}$ 141°, Chlorhydrat, F. 200—201°. Die Halogenwasserstoffadditionsprodd. sind schwere, schwach gefärbte Öle, sie sind unbeständig und lassen sich selbst im Vakuum nicht unzersetzt destillieren.

Kl. 13b. Nr. 274351 vom 29/12. 1912. [19/5. 1914].

Nicolaus Tikhomirow, Moskau, *Verfahren und Einrichtung zum Reinigen von Speisewasser*. Das mit dem Reagensmittel versetzte W. wird in zerstäubter Form in unmittelbarer Berührung mit Rauchgasen gebracht.

Kl. 16. Nr. 274277 vom 27/3. 1912. [15/5. 1914].

(Die Priorität der englischen Anmeldung vom 24/8. 1911 ist anerkannt.)

William Augustus Hall, New York, *Verfahren zum Überführen von Phosphoriten mittels Schwefelsäure in eine für Düngerzwecke geeignete Beschaffenheit*, dadurch gekennzeichnet, daß mit dem gemahlenen Gestein ungefähr 15% seines Gewichts an Schwefelsäure und ungefähr 30% seines Gewichts an W. vermischt werden, worauf die M. calciniert wird, indem sie ungefähr eine Stunde lang sehr starker, aber unter der Schmelztemp. bleibender Hitze ausgesetzt wird.

Kl. 16. Nr. 274409 vom 15/8. 1912. [18/5. 1914].

Chemische Fabrik Rhenania, Aachen und **Anton Messerschmitt**, Stolberg, Rhld., *Verfahren zur Herstellung eines Kali und Phosphorsäure in aufgeschlossener Form enthaltenden Düngemittels* aus natürlichen, kalihaltigen Silicatgesteinen und phosphorsäurehaltigen Mineralien (insbesondere Phosphoriten), dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung jungvulkanischer, kalihaltiger Gesteine und phosphorsäurehaltiger Mineralien mit Kalkstein (bezw. Kalk) bis zur Sinterung erhitzt.

Kl. 22a. Nr. 274489 vom 20/4. 1912. [19/5. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von substantiven Polyazofarbstoffen*. Es wurde gefunden,

daß man lebhafte rote bis blaue Farbstoffe erhält, wenn man 2 Moleküle eines Acidyldiamins, bezw. eines Nitroamins diazotiert mit 1 Molekül eines Prod., das durch Kondensation zweier Moleküle 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure entsteht, wie des *Harnstoffs* der *2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure* oder der *5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphthylamin-7,7'-disulfosäure* kuppelt, die erhaltenen Farbstoffe verseift, bezw. reduziert, weiterdiazotiert und endlich mit 2 Molekülen Resorcin, m-Diaminen oder m-Aminophenol oder ihren Derivaten kuppelt. Die mit Hilfe von *5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphthylamin-7,7'-disulfosäure* hergestellten Farbstoffe besitzen die Eigenschaft, beim Entwickeln mit diazotiertem p-Nitranilin auf der Faser sehr waschechte und gut ätzbare schwarze Färbungen zu liefern.

Kl. 22a. Nr. 274490 vom 16/5. 1913. [19/5. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von gelben Monoazofarbstoffen.* Man erhält durch Vereinigung der diazotierten p-Aminophenylphenthiazolsulfocarbonsäure (dargestellt durch Oxydation der Acetyldehydrothiotoluidinsulfosäure mit Permanganat u. Abspaltung des Acetylrestes) mit *Acetessiganilid* einen in W. ll. Farbstoff, der Baumwolle in grünstichig gelber, sehr klarer Nuance anfärbt. Statt der erwähnten Carbonsäure kann man andere vom Dehydrothiotoluidin, seinen Homologen und Substitutionsprodd., sowie den entsprechenden Polythiazolen sich ableitende Carbonsäuren verwenden, statt des Acetessiganilids beliebige andere Acetessigarylide. Die *p-Aminophenylphenthiazolsulfocarbonsäure* löst sich in Form ihrer Alkalisalze sehr leicht in W. Mit SS. wird aus diesen Lsgg. die freie S. quantitativ ausgefällt. Sie liefert eine schwach gelb gefärbte, unl. und recht beständige Diazoverb. Die p-Aminophenylphenthiazolcarbonsäure ist in W. in Form ihrer Alkalisalze ll. Sie liefert eine gelb gefärbte Diazoverb., die in W. leichter l. ist als die der Dehydrothiotoluidinsulfosäure und die der p-Aminophenylphenthiazolsulfocarbonsäure. Die p-Aminophenylphenthiazolcarbonsäure ist in Form ihrer Alkalisalze aus wss. Lsg. mit Kochsalz äußerst leicht aussalzbar.

Kl. 22e. Nr. 274299 vom 19/2. 1910. [15/5. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung indigoider Farbstoffe.* Es wurde gefunden, daß man zu wertvollen Küpenfarbstoffen gelangen kann, wenn man die Derivate des *2,3-Diketodihydro-1-thionaphthens*, in denen das dem Schwefelatom benachbarte (2-)Ketosauerstoffatom durch einen Arylidorest ersetzt ist, mit *α-Anthrol* und seinen in o-Stellung zur Hydroxylgruppe nicht substituierten Derivaten kondensiert. Die neuen Farbstoffe färben volle u. klare echte, violette Nuancen. Der Farbstoff aus *α*-Anthrol u. *2-p-Dimethylaminoanilido-3-ketodihydro-1-thionaphthen* (erhalten durch Einw. von Nitrosodimethylanilin auf 3-Oxy-1-thionaphthen) bildet ein violettes, krystallinisches Pulver, in h. Bzl. wl. mit rotvioletter Farbe und starker, tiefroter Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure ll. mit reingrüner, in Phenol mit intensiv blauer Farbe l. Mit Hydrosulfit u. Natronlauge bildet er eine bräunlichgelbe Küpe, aus welcher die Textilfaser gelb angefärbt wird; die Färbung geht nach dem Oxydieren in ein klares Violett über. An Stelle des 2-Derivats des 2,3-Diketodihydro-1-thionaphthens können auch die entsprechenden 2-Derivate der im Benzolkern substituierten Abkömmlinge desselben und an Stelle des *α*-Anthrols seine Derivate, wie *1,5-* u. *1,8-Dioxyanthracen*, verwendet werden.

Schluß der Redaktion: den 1. Juni 1914.