Chemisches Zentralblatt.

1914 Band I. Nr. 25. 24. Juni.

Apparate.

Georg Wempe, *Kolben mit eingeschliffenem Destillieraufsatz.* Der *Kolben* (Fig. 53) soll zur vollständigen Trennung einer festen Substanz vom destillierfähigen Lösungsmittel dienen und die quantitative Best. und Gewinnung beider Teile ermöglichen. Der Kolben wird von der Firma Dr. HODES & GOEBEL, Ilmenau in Thüringen vertrieben. (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 240. 28/4. [16/3.].) JUNG.

Fig. 53.

Reichmann, *Neue einfache Energie-Quecksilberluftpumpe.* Die im Original abgebildete Pumpe zeichnet sich durch geringe Größe, Einfachheit, Übersichtlichkeit und Handlichkeit aus und benötigt zur Füllung nur 5 ccm Hg. Zu beziehen von der Gesellschaft für Laboratoriumsbedarf B. TOLMACZ, Berlin N. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **17**. 87—88. 15/4.) HÖHN.

Reichmann, *Neue Filtriervorrichtung für trüb durch die Filter gehende Flüssigkeiten.* Der App., ein in ein dazugehöriges Becherglas gut passender Metalleinsatz, besitzt Öffnungen zur Aufnahme zweier untereinander angeordneter Glastrichter, von denen der untere ein gehärtetes Filter enthält. Zwischen beide Trichter ist ein Gefäß mit Ausflußöffnung am Boden geschaltet. Abbildung im Original. Zu beziehen von der Gesellschaft für Laboratoriumsbedarf B. TOLMACZ, Berlin N. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **17**. 88. 14/4.) HÖHN.

T. Martin Lowry und **H. H. Abram**, *Ein eingeschlossener Cadmiumbogen für Arbeiten mit dem Polarimeter.* In der von den Vff. beschriebenen *Cadmiumlampe für polarimetrische Unterss.* brennt ein elektrischer Bogen zwischen Elektroden aus festem Cd, die mit W. gekühlt werden. Der Elektrodenraum steht in Verb. mit einer GAEDEschen Pumpe, welche die von dem Metall unter dem Einfluß der Entladung abgegebenen Gase dauernd entfernt. Das Licht tritt durch zwei Quarzfenster aus. Die Lampe kann mit 100 Volt betrieben werden, hat aber eine längere Lebensdauer bei höherer Spannung. Als Beispiel für ihre Verwendungsweise werden die Ergebnisse der Unters. von *α*- und *β-Methylglucosid* mitgeteilt. Es wurden die Konstanten der Dispersionsgleichung für diese beiden Stoffe ermittelt; ferner wurde festgestellt, daß die einfache Dispersionsformel zur Darst. der experimentellen Resultate ausreicht. (Chem. News **109**. 171—73. 9/4. [27/3.*].) BUGGE.

R. Heinze, *Apparatur für quantitative Mikrobestimmungen auf elektrolytischem Wege unter Bewegung der Kathode.* Der Vf. beschreibt eine von ihm mit Erfolg zur quantitativen elektrolytischen Mikrobest. von *Schwermetallen*, bezw. deren Trennung benutzten *Apparatur.* Die Trennung erfolgt unter Bewegung der Kathode. Das Metall wird unter Anwendung des KÖHLERschen Stativs für Schnellelektrolyse

auf einem an der Nernstwage wägbaren, vorher tarierten Platindraht (bezw. Golddraht für Hg-Beststt.) niedergeschlagen und gewogen. Einzelheiten sind aus dem Original zu ersehen. (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 237—40. 28/4. [2/4.].) JUNG.

F. Dienert, *Über ein neues Nephelometer, welches in der analytischen Chemie Anwendung finden kann.* In einem Laboratorium, welches ein DUBOSCQsches Colorimeter u. eine Projektionslampe besitzt, läßt sich sehr leicht in folgender Weise ein Nephelometer konstruieren. Man bringt die Lichtquelle in den Brennpunkt des Kondensators der Projektionslampe. In die Bahn der von der Lampe ausgehenden parallelen Lichtstrahlen schaltet man eine Konvexlinse ein und bringt 2 Glasstöpselflaschen in die Nähe des Brennpunktes dieser Linse. Die eine der Flaschen enthält die Fl., deren Klarheit gemessen werden soll, die andere die Vergleichsfl. mit einer bekannten Menge in Suspension befindlicher Substanz. Bringt man die Prismenanordnung u. das Fernrohr des Colorimeters senkrecht zur Richtung der Lichtstrahlen an, so sieht man das durch die in beiden Flaschen in Suspension befindlichen Teilchen gebrochene Licht. Sobald beide Flaschen die gleiche Menge suspendierter Teilchen enthalten, zeigen sie im Fernrohr des Colorimeters die gleiche Färbung. Das gebrochene Licht passiert vor dem Prisma ein grünes Glas. — Mit Hilfe dieser Anordnung kann man weniger als 1 mg H_2SO_4 im 1 W. bestimmen. Ebenso lassen sich 0,05 mg suspendierte Substanz in 100 ccm W. erkennen. Auch in der Bakteriologie ist der App. mit Vorteil zu verwenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1117—18. [20/4.*].) DÜSTERBEHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Richard Lorenz und **W. Eitel**, *Beiträge zur Atomistik. Nr. 1. Über die örtliche Verteilung der Teilchen in einem kinetischen Felde.* Es wird die Formel für die Wahrscheinlichkeit der örtlichen Verteilung von Gasmolekeln im Anschluß an die grundlegenden Arbeiten von SMOLUCHOWSKI (Boltzmannfestschrift Leipzig 1904. S. 626 und Ann. der Physik [4] **35**. 205) ausführlich entwickelt und mit denselben vereinfachenden Beschränkungen durchgeführt. (Ztschr. f. physik. Ch. **87**. 293—304. 21/4. [4/2.] Frankfurt a. M. Inst. f. physikal. Chemie d. Physikal. Vereins.) LEIMB.

Léon Schames, *Ist zwischen dem Flüssigkeits- und dem Krystallzustand ein kontinuierlicher Übergang und das Auftreten kritischer Punkte möglich?* Vf. vertritt die Ansicht, daß an der Möglichkeitsgrenze, bei $p = 0$, $T = 0$ und bei $p = \infty$, $T = T_k$, kritische Punkte krystallisiert-flüssig liegen, so daß tatsächlich ein kontinuierlicher Übergang aus dem Krystall- in den Flüssigkeitzustand nicht möglich ist. Die hieraus sich ergebende Zustandsfläche für normale und anormale Stoffe wird besprochen. An der Hand genauer Messungen BRIDGMANS (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **77**. 377; C. **1913**. I. 215) ergibt sich für W. als wahrscheinlich die Identität der zweiten kritischen Temp. mit der gewöhnlichen kritischen Temp. (Dampf—Fl.). Dieser Schluß wurde auf alle normalen Fll. ausgedehnt. Schließlich wurde im anormalen Gebiet des W. für den absolut. Nullpunkt von Druck und Temp. die Identität von fl. W. und Eis I als sicher und den übrigen Eisarten als sehr wahrscheinlich gezeigt. (Ztschr. f. physik. Ch. **87**. 369—78. 21/4. [25/2.] Frankfurt a. M.) LEIMBACH.

Robert Kremann und **Hans Rodemund**, *Über das Auftreten eines Tripelsalzes aus wässerigen Lösungen ohne gleichzeitige Bildung eines binären Doppelsalzes.* Vff. untersuchten die *Löslichkeit des reziproken Salzpaares:*

$$CaS_2O_3 + 2\,NaNO_3 \rightleftharpoons Na_2S_2O_3 + Ca(NO_3)_2$$

in Wasser bei 9 und 25°, u. geben die Löslichkeit nach der Methode von JÄNECKE wieder. Bei diesen Temperaturen treten als Bodenkörper $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ca_2S_2O_3 \cdot 6H_2O$ und $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, aber keine binären Doppelsalze, dagegen ein *ternäres Doppelsalz* $NaNO_3 \cdot CaS_2O_3 \cdot Na_2S_2O_3 \cdot 11H_2O$ auf, dessen Existenzfeld mit steigender Temp. kleiner wird (nonvarianter Umwandlungspunkt unter Zerfall in die 3 Einzelsalze ohne B. einer Teilschmelze 29,2°). (Ztschr. f. anorg. Ch. **86**. 373 bis 379. 5/5. [26/2.] Graz. Chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

A. Cavazzi, *Über die Volumänderungen, die bei der Auflösung einiger fester Körper eintreten.* Die Volumänderung wurde in der Weise bestimmt, daß man die Änderung des Standes der Fl. im Halse eines graduierten Meßkolbens nach Auflösung einer gewogenen Menge des festen Körpers beobachtete. Die Temp. des Thermostaten war 15°. Die Fl. war entweder reines Lösungsmittel (*W.*, *Ä.*, CS_2) oder eine mehr oder weniger konz. Lsg. der aufzulösenden, in einzelnen Fällen auch einer anderen Substanz. Die in W. untersuchten Substanzen waren: *KCl*; *NH_4Cl*; *NaCl*; *KJ*; *KF*; *$CaCl_2$*; *$SrCl_2$*; *$BaCl_2$*; *$HgCl_2$*; *KNO_3*; *$KClO_3$*; *$AgNO_3$*; *K_2SO_4*; *$(NH_4)_2SO_4$*; *K_2CrO_4*; *Na_2SO_4*; *$MgSO_4$*; *$CuSO_4$*; *$ZnSO_4$*; *$MnSO_4$*; *Na_2CO_3*; *$CaSO_4$*; *$CaSO_4 \cdot 2H_2O$* (*Selenit*); *$CaSO_4 \cdot 2H_2O$* in Lsg. von $(NH_4)Cl$, bezw. von NaCl; *$CuSO_4 \cdot 5H_2O$*; *$MgSO_4 \cdot 7H_2O$*; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ u. $(NH_4)_2SO_4$ zu gleichen Gewichtsteilen in reinem W.; *Oxalsäure* ($C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$); *H_3BO_3*; *B_2O_3*; Mischung gleicher Gewichtsmengen von K_2SO_4 und K_2CrO_4 in reinem W.; desgleichen von $(NH_4)Cl$ und KCl; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in w. NH_3; *Rohrzucker.* In CS_2 wurden *S* und *J* gelöst, letzteres auch in Ä. Die D. der Körper in Lsg. nimmt nach diesen Verss. mit wachsender Konzentration ab. Als Hauptgrund hierfür sieht Vf. die elektrolytische Dissoziation an, die in verd. Lsgg. infolge der Elektrostriktion unter Umständen sogar eine Verminderung des absol. Volumens der Lsg. gegenüber dem reinen Lösungsmittel bedingt. Aber die Elektrostriktion kann nicht der einzige Grund sein, weil auch S und Zucker die gleiche Erscheinung zeigen. In stark verd. Lsg. hat nur $(NH_4)Cl$ die gleiche D. wie im festen Zustand. Dagegen ist dies in hoch konz. Lsgg. bezgl. der D. der neu hinzugefügten Substanz die Regel. Von den Substanzen mit Krystallwasser hat Oxalsäure in allen Lsgg. eine geringere D. als im festen Zustand; Vf. deutet dies so, daß durch die Auflösung die Festigkeit der Bindung zwischen Salz und Krystallwasser vermindert wird. Die relativ hohe D. von KF im Gegensatz zu KCl und NaCl nähert dieses Salz den anhydrischen Chloriden von Ca, Sr, Ba. Bei den entwässerten Salzen, die n. mit Krystallwasser krystallisieren, wie $CaCl_2$ und $BaCl_2$, ist der für die Volumänderung maßgebende Prozeß nicht die elektrolytische Dissoziation, sondern die Bindung des W. in Lsg. Vf. bestimmt für diese Salze die Menge, die in 1 l W. gel. werden kann, ohne daß das Gesamtvolumen zunimmt, und findet sie z. B. für $CuSO_4$ zu 56 g. K_2SO_4 und K_2CrO_4 beeinflussen ihre Volumänderung gegenseitig nicht; wohl aber $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ und $(NH_4)_2SO_4$. Die D. von J in CS_2 ist merklich niedriger als im festen Zustand, während die von J in Ä. mit der letzteren übereinstimmt. (Gazz. chim. ital. **44**. I. 448—68. 18/4. Bologna. Hüttenchem. Lab. d. R. Scuola di Applicazione per gl'Engegneri.) BYK.

J. N. Brönsted, *Ideale konzentrierte Lösungen.* Scharfe Polemik gegen die diesbezügliche letzte Publikation von NERNST (S. 1238). (Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 278—79. 1/5. [22/3.] Kopenhagen.) SACKUR.

A. Eucken, *Ideale konzentrierte Lösungen. Bemerkung zu der vorstehenden Notiz.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Die Angriffe BRÖNSTEDS werden zurückgewiesen, da sie sachlich nichts Neues enthalten. (Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 279. 1/5. [4/4.].) SACKUR.

Fred Wallerant, *Über die Beweglichkeit der Moleküle in einem festen Krystall.* Die Meinungen gehen darüber auseinander, ob die Moleküle in einem festen Krystall hinreichende Beweglichkeit besitzen, um aus einer Gleichgewichtslage in eine andere überzugehen, oder ob hierzu eine Änderung in der Natur des Moleküls erforderlich ist. Vf. meint, folgender Vers. stütze die erstere Ansicht: Man läßt Kaliumnitrat zwischen zwei Glasplatten schmelzen und krystallisieren und erhitzt es dann, aber nicht bis zum F. Drückt man nun einen Krystall mit der Messerspitze, so sieht man an der gedrückten Stelle einen oder mehrere Krystalle erscheinen und auf Kosten des ursprünglichen wachsen, ohne zu diesem irgendwie orientiert zu sein. Liegt der gedrückte kleine Krystall in einem großen, so orientiert er sich plötzlich parallel zu letzterem. Augenscheinlich sind die Moleküle durch den Druck aus ihrer Gleichgewichtslage gedrängt worden und können eine neue Gleichgewichtslage nur durch Umkrystallisieren erhalten. Die Moleküle ordnen sich dann dank ihrer Beweglichkeit um eine krystalline Partikel, welche durch den Druck in irgendwelcher Weise orientiert worden ist. — Im Anschluß daran erklärt Vf. den Campher (S. 1426) für trimorph, während er früher 4 Modifikationen für möglich gehalten hatte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1143. [27/4.*].) ETZOLD.

W. W. Coblentz, *Die Empfindlichkeit von Thermosäulen.* (Vgl. S. 734.) Es empfiehlt sich nicht, die Empfängerflächen von Thermosäulen allzugroß auszuführen, weil die Empfindlichkeit nicht der Fläche selbst, sondern nur ihrer Quadratwurzel proportional ist. (Physikal. Ztschr. **15**. 453—54. 1/5. [30/3.].) BYK.

Ferdinand Braun, *Bemerkung zu der Arbeit des Herrn Th. Svedberg, Wellenstromlichtbogen in Flüssigkeiten.* (Vgl. TH. SVEDBERG S. 1540.) Prioritätsreklamation auf Grund des Deutschen Reichspatents Nr. 198844 vom 18. Juli 1906. Im Flammenbogen in A. sind die Wasserstofflinien stark ausgeprägt; in Kohlenwasserstoffen tritt ein kontinuierliches Spektrum auf. (Physikal. Ztschr. **15**. 464. 1/5. [4/4.].) BYK.

G. A. Perley, T. J. Twomey und **H. A. Robinson**, *Die Erzeugung direkter photographischer Positive.* Im Anschluß an die Unters. von PERLEY u. LEIGHTON (Journ. of Physical Chem. **17**. 235; C. **1913**. I. 1947) wird der *Einfluß des Hydrochinons, Ortols, Pyrogallols, Metols, Amidols und Eikonogens* auf die Erzeugung direkter photographischer Positive in Verbindung mit *Thiocarbamid, Natriumsulfit, Natriumcarbonat und W.* systematisch untersucht. Die Hauptrolle dieser organischen Reduktionsmittel, der sogenannten „reducer", bei dieser Art von Entwicklern scheint in einer unbedeutenden Reduktion des latenten Bildes zu bestehen, um so einen großen Unterschied zwischen den belichteten und unbelichteten Teilen der Platte hervorzurufen. Der „reducer" beeinflußt die endgültige Farbe des Positivs. Einige Positive ändern während des Trocknens ihre Farbe. Es wurden dann einige substituierte Thiocarbamide untersucht. Vor allem eignet sich das *Allylthiocarbamid* in Verbindung mit Hydrochinon oder Eikonogen oder das *Äthylthiocarbamid* in Verbindung mit Metol oder Eikonogen zur Erzeugung guter Positive. Ein sehr gutes Bild gibt ein Entwickler von 0,032 g Metol, 0,0037 g Äthylthiocarbamid, 0,100 g Na_2Co_3, 0,234 g Na_2SO_3 und 9,3 g W. bei 20—21°. Es resultiert ein rotes bis rotbraunes Bild. Zwischen Belichtungszeit und Konzentration bestehen sehr enge Beziehungen. Abweichungen hiervon führen leicht zu ausgesprochenen Negativen. Na_2SO_3 ist nicht absolut notwendig, beeinflußt aber das positive Bild sehr günstig. Bei Anwendung des Allylthiocarbamid-Hydrochinonentwicklers in Abwesenheit von Soda erhält man nach sehr langer Entwicklung ein fleckiges Bild von sehr schöner Farbe. Bei diesem Entwickler kann an Stelle Soda auch NaOH mit gutem Erfolge gebraucht werden.

Zur *Erklärung der Entstehung der Positive* durch die Thiocarbamidentwickler wird die Annahme gemacht, daß der nichtbelichtete Silberkomplex der Emulsion löslicher ist als der belichtete. Thiocarbamid in alkalischer Lsg. reduziert vor allem den löslicheren Teil des Silberkomplexes zu kolloidem Ag. Die Konzentration der Bestandteile des Entwicklers muß so getroffen werden, daß die lösende und reduzierende Wrkg. zur selben Zeit stattfindet, u. bevor sich ein stärkeres Negativ entwickelt haben kann. Die Gelatine begünstigt diese Wrkg., indem sie eine schnelle Diffusion verhindert, während die Soda wiederum die Poren der Gelatine öffnet und sich so dickere Positive ergeben. Das wirksamste Thiocarbamid ist dasjenige, bei welchem die größten Unterschiede in der Löslichkeit der belichteten und unbelichteten Silberemulsion auftreten. Dieser Grundsatz erlaubt die Anwendung eines Ammoniak-Metol- und eines Methyl- oder Äthylamin-Hydrochinonentwicklers zur Erzeugung direkter Positive. Indessen sind diese Entwickler schwierig anzuwenden. Es muß irgend ein Stoff existieren, welcher nur die nichtbelichtete Silberemulsion auflöst, nicht aber die belichtete. Dann hätte man einen Entwickler, welcher sofort direkte Positive liefern würde, ohne daß vorher ein Negativ aufträte. Äthylcarbamid und Metol sind ein Schritt nach dieser Richtung. Wenn man die richtige Kombination gefunden haben wird, dann können direkte Positive ohne jede Schwierigkeit erzeugt werden. (Journ. of Physical Chem. **18**. 185—212. März. Chem. Abteilung des New Hampshire College.) MEYER.

Augusto Righi, *Die Natur der X-Strahlen.* Vortrag, gehalten bei der Eröffnung des ersten italienischen Kongresses für Radiologie in Mailand am 12. Oktober 1913. — Vf. berichtet zusammenfassend über die zur Erklärung der Natur der *X-Strahlen* aufgestellten Hypothesen, insbesondere über die Ergebnisse der Unterss. von LAUE, FRIEDRICH und KNIPPING, BRAGG und anderen Forschern. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **37**. 335—44. 15/4.) BUGGE.

Walther Kangro, *Das Tyndallphänomen in Flüssigkeiten.* Ist ein Massenteilchen, das von einem Medium anderer optischer Dichte umgeben ist, kleiner als die Wellenlänge des auffallenden Lichtes, so verursacht es keine Brechung des Lichtes mehr, sondern Beugung. Das reine gebeugte Licht ist polarisiert und immer von bläulicher Farbe. Als erster entdeckte TYNDALL 1869 solche Beugungserscheinungen. Fll., welche kein Beugungsphänomen zeigen, heißen optisch leer. Die Herst. optisch leerer Fll. gelang nicht. Zur Unters. des Tyndallphänomens wurde photographisch-photometrisch gearbeitet. Bei der quantitativen Wiederholung einiger Verss. von W. SPRING (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 153. 233; C. **99**. I. 1267. II. 83. 241. 578) ergab sich, daß auch nach der von SPRING angegebenen Methode optisch leere Fll. nicht zu erhalten sind, und daß die quantitativen Resultate dieser Methode zu wenig definiert sind, um ihre Anwendung in Form einer Differentialmethode als geeignet erscheinen zu lassen. Die von der Lord RALEIGHschen Gleichung $J = f\left(\frac{(d' - d)^2}{d^2} \cdot \frac{T^2}{\lambda^4}\right)$, in der d' die optische D., T das Volumen des Teilchens, d die D. des umgebenden Mediums, λ die Wellenlänge des auffallenden Lichtes bedeutet, geforderte Abhängigkeit der Intensität des Beugungsphänomens von der Wellenlänge konnte durch Verss. wenigstens qualitativ bestätigt werden. Daraus wurde der Schluß gezogen, daß man Beugungsphänomene von verschieden gefärbten Lsgg. nicht miteinander direkt vergleichen kann.

Ferner wurde die große Verschiedenheit der Beugungsphänomene in krystalloiden Lsgg. von denen in kolloiden Lsgg. durch einen Vers. bestätigt und eine neue Destillationsmethode zur Reinigung von Fll. in ihren Grundzügen ausgearbeitet.

(Ztschr. f. physik. Ch. **87**. 257—92. 21/4. [5/2.] Leipzig. Physikal.-chem Inst. der Univ.) LEIMBACH.

Arrigo Mazzucchelli, *Über die Theorie des Drehungsvermögens der Flüssigkeiten.* (Vgl. S. 844.) Der Betrag der Drehung der Polarisationsebene ist nach der Theorie abhängig von der Richtung, in welcher das polarisierte Licht das asymmetrische Molekül durchsetzt, und der tatsächlich beobachtete Wert des Drehungsvermögens stellt einen Mittelwert für die verschiedenen Richtungen innerhalb des Moleküls dar, die infolge der molekularen Unordnung untereinander sämtlich gleichberechtigt sind. Ein Umstand, der, wie etwa ein elektrisches Feld, eine bestimmte Orientierung der Moleküle bedingt, müßte die einer bestimmten Richtung zugehörige Drehung stärker hervortreten lassen, d. h. also eine Änderung gegenüber dem n. Drehungsvermögen bedingen. Vf. beobachtet die Drehung von Lsgg. von *Kaliumuranylmalat*, indem er an die Fl. abwechselnd parallel dem Lichtstrahl eine Spannung von 70 Volt anlegt und sie wieder aufhebt. Ein Unterschied der Drehung, der die Versuchsfehler übersteigt, war aber nicht zu beobachten. Vf. berechnet aus dem Rotationsmoment der elektrischen Kraft auf die Moleküle, sowie aus ihrem Trägheitsmoment, daß die zu einer vollständigen Einstellung derselben in die Richtung des Feldes erforderliche Zeit von der Ordnung 10^{-9} Sekunden ist, während die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen der Molekeln die Ordnung 10^{-14} Sekunden besitzt. Sonach wird die richtende Wrkg. des äußeren Feldes bereits wieder zerstört, ehe sie Zeit gehabt hat, einen merklichen Betrag anzunehmen. Vf. macht diesen Umstand auch für den Mißerfolg der Verss. verantwortlich, asymmetrische Synthesen durch physikalische Asymmetrie, wie zirkular polarisiertes Licht zu bewirken. (Gazz. chim. ital. **44**. 410—17. 18/4.) BYK.

Jean Bielecki und **Victor Henri**, *Berechnung des Absorptionsspektrums eines Körpers aus seiner chemischen Konstitution.* (Vgl. S. 1742.) Das Absorptionsspektrum eines Körpers, der zwei Chromophore enthält, läßt sich durch folgende allgemeine Formel wiedergeben: $E = p\,\alpha_1\,\nu\,e^{-\beta_1(\nu-\nu_1-\Delta\nu)^2} + p\,\alpha_2\,\nu\,e^{-\beta_2(\nu-\nu_2-\Delta\nu)^2}$. Hierin sind α_1, β_1, ν_1, α_2, β_2 u. ν_2 die charakteristischen Konstanten jedes Chromophors, p ist der hyperchrome und $\Delta\nu$ der hypsochrome Effekt, den die beiden Gruppierungen aufeinander ausüben. Wenn die beiden Chromophore benachbart sind, ist p klein und $\Delta\nu$ groß; sind sie weiter im Molekül voneinander entfernt, so ist p groß und $\Delta\nu$ klein. Erläutert wird die Berechnung des Absorptionsspektrums am Beispiel des *Phorons*; beobachtete und berechnete Absorptionskurven stimmen befriedigend miteinander überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1114—17. [20/4.*].) BUGGE.

Wilder D. Bancroft und **Harry B. Weiser**, *Flammenreaktionen. I.* Es wird ausführlich die Literatur über die Frage erörtert, ob *Salze in der Flamme* unter B. von Metalldämpfen dissoziieren. Da ein einwandsfreier experimenteller Beweis bisher nicht vorliegt, so werden verschiedene Salze mittels eines Platindrahtes in die Flamme eines Bunsenbrenners oder eines Knallgasgebläses gebracht. Über diesem Salze befindet sich ein glasiertes und mittels strömenden W. gekühltes Porzellanrohr, auf dem sich die Dämpfe niederschlagen können. Es ergab sich, daß bei der Temp. der Bunsenflamme schon verschiedene Salze dissoziiert sind, und zwar unter Freiwerden von Metall. Bei der höheren Temp. des Knallgasgebläses werden noch mehr Salze zersetzt. Bei Benutzung eines Bunsenbrenners erhält man auf dem Porzellanrohr *Metallspiegel von Kupfer, Cadmium, Zinn, Silber, Blei, Wismut, Zink, Arsen und Antimon. Quecksilber* erhält man in Form von Tröpfchen. Mittels der Knallgasflamme erhält man *Spiegel von Molybdän und*

Wolfram. Aus einer Wasserstoffflamme, die Schwefeldioxyd enthält, und ebenso aus einer Bunsenflamme scheidet sich hierbei *Schwefel* ab, während aus einer mit Phosphortrichlorid gespeisten Wasserstoffflamme sich *roter Phosphor* ausscheidet. Aus einer Knallgasflamme, die mit Natrium- oder Kaliumchlorid gespeist wird, scheidet sich wahrscheinlich zuerst *metallisches Natrium und Kalium* ab, das sich aber sofort weiter oxydiert. Diese Verss. bilden eine Erweiterung der DEVILLEschen Verss. mit der heiß-kalten Röhre. Das diesen experimentellen Ergebnissen zugrunde liegende Gesetz lautet: Alle exothermen Verbb. müssen zersetzt werden, wenn sie hoch genug erhitzt werden. Die reduzierende Wrkg. der Flammengase ist nicht wesentlich, obgleich sie gelegentlich die Zers. befördert. In einer Chlorknallgasflamme muß die Dissoziation zurückgedrängt werden. Dieser Schluß ist häufig übersehen und die Wrkg. der Temp. bestritten worden. Wenn Phosphor langsam verbrennt, so ist hierbei die Flamme ebenso grün gefärbt, als wenn eine Phosphorverb. zu einer gekühlten Bunsenflamme gefügt wird. (Journ. of Physical Chem. **18.** 213—63. März. CORNELL-Univ.) MEYER.

Georges Baume, *Bemerkungen über den Mechanismus der chemischen Reaktion.* Nach der *Gleichung von Maxwell-Berthoud* (vgl. S. 12 u. 738) lassen sich eine große Anzahl von Erscheinungen, die sich auf den Mechanismus *chemischer Vorgänge in gasförmigen* Systemen beziehen, leicht erklären. Die Ableitung dieses Gesetzes, die ursprünglich auf die Unveränderlichkeit von C_v gegründet war, ist in Übereinstimmung mit der Quantentheorie durch die Einführung der Temperaturabhängigkeit von C_v erweitert worden. Die von einem Molekül als spezifische Wärme aufgenommene Energie verteilt sich im Molekül als translatorische, rotatorische und oscillatorische Energie. Die Änderungen dieser beiden letzten Teile, die bei einatomigen Molekülen und bei sehr tiefen Tempp. Null sind, geschehen quantenhaft, so daß sich die Quantenhypothese nur auf periodische Erscheinungen anwenden läßt. Die Zahl der Moleküle, die auf diese Weise unter der Einflusse der Temp. ihre Eigenschaften diskontinuierlich ändern, nimmt mit der Temp. zu, u. es liegt nahe, die diskontinuierlichen Lockerungen u. Lsgg. der Valenzbindungen zwischen den Atomen der Aufnahme derartiger Quanta zuzuschreiben. Diese Betrachtungsweise wird nun auf *Substitutionsvorgänge* mit vorhergehender B. eines intermediären Additionsprod. angewendet. Nach PH. A. GUYE hat man bei diesen Rkk. eine *Indifferenzzone* bei tiefen Tempp., eine *Additionszone* bei höheren Tempp., und endlich eine *Substitutionszone* zu unterscheiden. Nun besitzen die Moleküle mit geringen Geschwindigkeiten, die aber noch größer als die für die Moleküle der Indifferenzzone sind, eine kleine Anzahl freier Valenzen, mit deren Hilfe sie andere Moleküle unter B. von Additionsverbb. addieren können. Wird dieses Additionsmolekül kinetisch auf höhere Temp. gebracht, so kann Dissoziation unter Lsg. dieser Bindungen eintreten, oder aber Substitution unter Lsg. von Bindungen im ursprünglichen Molekül. Diese Betrachtungen werden dann noch auf *reversibele Vorgänge* und auf die Eigenschaften *endothermer Systeme* ausgedehnt, ferner auf *falsche Gleichgewichte* und auf *katalytische Erscheinungen*, bei denen ebenfalls die B. einer Additionsverb. hervorgeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 1177—79. [27/4.*].) MEYER.

A. J. J. Vandevelde, *Gewichtszunahme bei der Verbrennung von Magnesium.* (Vgl. M. URBANI S. 1148.) Zur Vorführung der Gewichtszunahme des Mg bei der Verbrennung in der Vorlesung empfiehlt der Vf. die Anwendung eines Quarzprobierröhrchens. (Chem.-Ztg. **38.** 591. 7/5. [29/4.] Gent.) JUNG.

Anorganische Chemie.

F. Pisani, *Über die durch die Einwirkung der Hitze stark phosphorescierenden Calcite.* (Vgl. W. P. HEADDEN, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **21**. 301; C. **1906**. I. 1673.) Vf. hat gleichfalls an gelbem Calcit starke Phosphorescenz beim Erhitzen beobachtet. Im allgemeinen waren es die gelben Stellen, welche am kräftigsten phosphorescierten, während die farblosen Anteile diese Erscheinung meistens weniger stark oder auch gar nicht zeigten. Indessen fand Vf. auch farblose Stücke von Calcit, welche ziemlich kräftig phosphorescierten. Nach dem Erlöschen der Leuchterscheinung war der Krystall farblos. Die Phosphorescenz dauerte je nach der Größe des Krystalles 25 Sek. bis 12 Min. Die geeignetste Erhitzungstemp. lag zwischen 150 u. 165°. — Der fragliche Calcit bestand aus nahezu reinem Calciumcarbonat, frei von Fe. In den gelben Stücken wurden 0,06, bezw. 0,07% MnO u. 0,012, bezw. 0,008% Cer- und Yttererden gefunden. Der farblose Calcit enthielt 0,15% MnO, 0,015% Cererden und 0,005% Yttererden. In einem ebenfalls phosphorescierenden Calcit von Louverné fehlten dagegen die seltenen Erden völlig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1121—23. [20/4.*].) DÜSTERBEHN.

B. Cabrera, E. Moles und **J. Guzman**, *Die Magnetochemie der Nickelverbindungen und die Theorie des Magnetons.* (Vgl. S. 520.) Die von den Vff. untersuchten Nickelverbb. — *Nickelsulfat, -chlorid, -nitrat* und *Kaliumnickelcyanid* — waren frei von Kobalt und Eisen; die verwendeten Lsgg. wurden mit mehrmals destilliertem W. hergestellt. Die Ergebnisse der magnetischen Messungen (im Original tabellarisch mitgeteilt) bestätigen, in Übereinstimmung mit den Resultaten von KOENIGSBERGER (vgl. Ann. der Physik **66**. 698), daß das WIEDEMANNsche Gesetz in allen Fällen anwendbar ist; die unbedeutende Zunahme der Werte von C_{Ni} mit wachsender Konzentration liegt innerhalb der Versuchsfehlergrenzen und kann vielleicht auf die Dissoziation des Salzes zurückgeführt werden. Bei den drei Salzen $NiSO_4$, $NiCl_2$ und $Ni(NO_3)_2$ erwies sich die Zahl der Magnetonen konstant; sie betrug bei allen Konzentrationen der Lsgg. im Durchschnitt 16,0. Die Suszeptibilität des Chlorids läßt sich durch die Formel:

$$\chi = [33{,}91\, m - 0{,}719\, (1 - m)] \cdot 10^{-6} + 11{,}7\, m\, (t - 20) \cdot 10^{-8}$$

darstellen, wenn die Lsg. $m\,g$ pro g enthält, und t die Temp. ist; m läßt sich hierbei berechnen nach der Formel:

$$m = 1{,}0547\, (D_s - D_{aq.})_{15^0} - 0{,}551\, D_s - D_{aq.})^2_{15^0},$$

worin D_s und $D_{aq.}$ die D.D. der Lsg. u. des W. sind (bestimmt mit einem Fehler, der erst in der 5. Dezimale merklich wird. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **37**. 324—34. 15/4. [Febr.] Madrid. Lab. f. phys. Unters.) BUGGE.

W. Marckwald, *Versuche über den Zerfall der Radiumemanation in einer Heliumatmosphäre.* (Vgl. BRUNER u. BEKIER S. 1246.) Der radioaktive Atomzerfall vollzieht sich unter B. von α-Teilchen nach dem Vf. in Luft und in einer He-Atmosphäre mit gleicher Geschwindigkeit. (Physikal. Ztschr. **15**. 440—41. 1/5. [1/4.] Berlin. Physikal.-Chemisches Inst. d. Univ.) BYK.

Jaroslaw Milbauer, *Phyikalisch-chemische und technische Studien über die Mennige. Über die Bereitung des reinen orthobleisauren Bleis.* Die bekannten technischen Verff. zur Herstellung von Mennige werden einer Kritik unterzogen. Reines Orthoplumbat erhält man beim Zusammenschmelzen von Bleisuperoxyd mit Kalium-

nitrat, wenn man die Temp. 470° nicht überschreitet und beim Auftreten der O-Entw. mit dem Erhitzen aufhört. Auf nassem Wege erhält man 100%ige Mennige, wenn man sie aus Kalilauge (150—200 g KOH in 100 ccm W.), die mit einem Gemisch $3PbO + 2PbO_2$ gesättigt ist, auskrystallisieren läßt. (Chem.-Ztg. **38**. 477 bis 479. 14/4.; 559—60. 30/4.; 566—67. 2/5.; 587—88. 7/5. Lab. der K. K. Böhm. Techn. Hochsch. Prag.) JUNG.

E. H. Bunce, *Quecksilberoxydgallerten.* (Vgl. S. 614.) Es werden die Verss. von J. EMERSON REYNOLDS (Proc. Royal Soc. London **19**. 431) wiederholt u. vereinfacht. Zur *Darst. einer Quecksilberoxydgallerte* löst man 30 g KOH und 20 ccm Aceton in 500 ccm W. auf und fügt langsam eine gesättigte Lsg. von Quecksilberchlorid hinzu, wobei die Mischung fortwährend umgeschüttelt wird, bis der erste schwache, dauernde Nd. erscheint. Läßt man diese Lsg. dann an der Luft stehen, so erstarrt sie zu einer Gallerte. Die dazu erforderliche Zeit hängt von der Konzentration der $HgCl_2$-Lsg. ab. Auch durch Austrocknen über konz. Schwefelsäure kann man die Gelatinierung bewirken, oder durch Hinzufügen einer kleinen Menge S. oder durch gelindes Erhitzen. Das verwendete Mercurichlorid darf keine Spur Mercurochlorid enthalten. Hinzufügen von Kaliumsulfat oder Natriumnitrat hat auf das Gelatinieren keinen merklichen Einfluß, während durch Kaliumcarbonat die B. einer zähen, milchigen Fl. bewirkt wird. Kobaltsulfat u. Kupfernitrat verursachen die B. eines körnigen Nd. Beim Kochen mit W. geht die HgO-Gallerte in einen körnigen Nd. über. Aus alkal. Lsgg. bildet sich keine Gallerte. (Journ. of Physical Chem. **18**. 269—77. März. [Juni 1913.] CORNELL-Univ.) MEYER.

H. S. van Klooster und H. C. Germs, *Die Umwandlungserscheinungen beim Natriumwolframat.* (Berichtigung zu VAN KLOOSTER, S. 2032.) Auf den Abkühlungskurven von Natriumwolframat hatte VAN KLOOSTER (wie schon andere Beobachter) das Auftreten eines dritten Haltepunktes beobachtet, dasselbe aber für eine Täuschung, hervorgerufen durch Verzögerungen, erklärt, da auf den Erhitzungskurven ein analoger Haltepunkt nicht beobachtet werden konnte. Durch Differenzmessung gegen ein zweites Thermoelement, das sich in einem neutralen Körper (Kaliummetaphosphat, das bei 550—650° keine Umwandlung zeigt) befand, konnten Vff. beim Erhitzen das Bestehen eines einer zweiten Umwandlung (bei 591°) zukommenden Wärmeeffektes sicherstellen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **86**. 369—72. 5/5. [10/3.] Groningen (Holland). Anorg.-chem. Lab. d. Reichsuniv.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Ernst Späth, *Über Ätherspaltung und Ersatz von Alkoxyl gegen Alkyl mittels Organomagnesiumhaloiden.* Fast alle ätherartigen Verbb. erleiden bei Einw. von Organomagnesiumverbb. eine Spaltung nach: $ROR_1 + R_2MgX = ROMgX + (R_1 R_2)$, wobei die außer den Halogenmagnesiumalkoholaten oder -phenolaten entstehenden freien Radikale in der S. 865 beschriebenen Weise weiter reagieren können. Von den beiden Radikalen R und R_1 bleibt gewöhnlich das stärker elektronegative am O haften, doch ist es wahrscheinlich, daß sich in untergeordneter Menge auch das entsprechende Derivat des anderen Radikals bildet. Der *Ersatz von Alkoxyl durch Alkyl* mittels dieser Rk. hängt nicht allein davon ab, welche Alkyle zur Alkoholatbildung verwendet werden, sondern ist auch den für die Verkettung der freien Radikale geltenden Gesetzmäßigkeiten unterworfen. — Die Geschwindigkeit der Umsetzung ist wesentlich bedingt durch die mehr oder weniger saure Natur der Alkyle oder Aryle, die den Äther bilden. Die rein aliphatischen Äther mit ihren

schwach sauren Radikalen werden durch Organomagnesiumverbb. selbst bei höherer Temp. nur recht langsam zerlegt; so liefert Isoamyläther selbst nach mehrtägigem Erhitzen mit Methylmagnesiumjodid nur wenig Amylalkohol. Etwas leichter reagieren Äther von sekundären Alkoholen; sehr wahrscheinlich werden mit elektronegativen Substituenten beschwerte aliphatische Äther durch diese Rk. leichter gespalten.

Die Beobachtung GRIGNARDs, daß Arylalkyläther mit Alkylmagnesiumhaloiden lebhaft unter B. von Phenolaten reagieren, wird bestätigt; bei Äthern mehrwertiger Phenole gelingt dabei stufenweiser Ersatz der Alkoxyle durch Alkyl. Auch die sonst gegen aufspaltende Agenzien recht resistenten reinen Phenyläther werden durch Alkylmagnesiumhaloide gespalten. Der Oxymethylenring wird geöffnet. Gemischte Äther von aromatischen und aliphatischen Alkoholen geben zum Teil infolge Alkylverkettung nach $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5 + CH_3MgJ = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3 + C_2H_5OMgJ$ KW-stoffe der Benzolreihe, zum Teil aromatische Alkohole. — Bei der Einw. von CH_3MgJ auf Phenetol entweicht nicht, wie SIMONIS u. REMMERT (S. 657) angeben, Propan, sondern ein Gemisch mehrerer KW-stoffe von niedrigerem durchschnittlichen Mol.-Gew. — Bei Acetalen von Aldehyden und Ketonen führt die Einw. von Alkylmagnesiumhaloiden zu Äthern primärer (bei Formaldehydacetalen), sekundärer, bezw. tertiärer Alkohole: $RCH(OR')_2 + R''MgX = RCH(OR')R'' + R'OMgX$. Substituierte Acetale geben bei derselben Rk. substituierte Äther; so gelingt eine Darst. der oft schwer zugänglichen substituierten Acetaldehyde, wenn man die aus Äthoxyacetal und Alkyl(aryl)magnesiumhaloid gewonnenen Äther $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)R$ mit verd. H_2SO_4 verseift. Chlor- und Bromacetal liefern leicht auf ähnliche Weise substituierte Stilbene.

Experimentelles. Die *Zers. der Äther durch Organomagnesiumhaloide* erfolgt nur dann, wenn sie Oxoniumverbb. bilden; es wurde daher der überschüssige Äthyläther bei 110—130° abdest. u. noch dem Zumischen des in Rk. zu bringenden Äthers auf höhere Temp. erhitzt, wodurch die letzten Reste des Äthyläthers wegdestillierten, das Ätherat des zugemischten Äthers sich bildete und dieses bei höherer Temp. sich allmählich zersetzte. — Aus 25 ccm alkoholfreien *Isoamyläther* wurden durch $2^1/_2$-tägiges Erhitzen mit CH_3MgJ auf 200—215° 0,4 g *Amylalkohol* erhalten. — Der *Äthyläther des 2-Methyl-5-oxyhexans* gibt mit CH_3MgJ bei 170 bis 190° (40 Stdn.) ein *Heptylen*, vielleicht 2-Methyl-4-hexen, das mit Br ein *Dibromid*, $C_7H_{14}Br_2$, liefert; letzteres, vermutlich 2-Methyl-4,5-dibromhexan, ist eine nicht ununangenehm riechende Fl., $Kp._{12}$ 85°. — Aus *Anisol* und Isoamylmagnesiumjodid bei 130—150°: 78% der Theorie an *Phenol* und geringe Mengen einer Fl. vom Kp. 192—194°, vielleicht Isoamylbenzol. — Aus *Anethol* und C_3H_5MgJ: *p-Anol*, ferner eine harzig erstarrende Fraktion vom $Kp._{10}$ 260—270°. — Aus *Veratrol* und CH_3MgJ bei 160—170°: 85% der Theorie an *Guajacol*. — Aus *Guajacol* u. CH_3MgJ bei 155—160° (2 Stdn.): *Brenzcatechin*. — Aus dem *Methylenäther des 1,2-Dioxy-4-äthylbenzols* u. CH_3MgJ unter Kühlung (lebhafte Rk.): *Äthyläther des 1,2-Dioxy-4-äthylbenzols*, $C_6H_3O(OC_2H_5)$, $Kp._{10}$ 123—126°, ferner eine Fraktion vom $Kp._{10}$ 126 bis 135°, wahrscheinlich mit Monoäthyläther verunreinigtes Äthylbrenzcatechin; beides angenehm riechende Substanzen. — Aus *Phenyläther* u. C_2H_5MgBr bei 170 bis 190° (15 Stdn.): *Phenol* u. *o-Oxydiphenyl*, F. 56°. — Aus *Benzyläthyläther* und CH_3MgBr bei 160—180° (8 Stdn.): *Äthylbenzol*, Ausbeute 39,6%, ferner eine Fraktion vom $Kp._{10}$ 150—160°, wahrscheinlich *Benzyläther*, $C_{14}H_{14}O$. — Aus *Benzylmethyläther* u. C_6H_5MgBr bei 170—180° (6 Stdn.) in träger Rk.; 14% der Theorie an *Diphenylmethan*. — Aus *Benzyläther* und CH_3MgJ bei 160—170° (12 Stdn.): *Äthylbenzol* u. *Benzylalkohol*. — Aus *Benzylphenyläther* u. C_2H_5MgBr bei 170—190° (15 Stdn.): *Phenol* und *n-Propylbenzol*.

Aus *Methylal* u. C_6H_5MgJ bei 120—130° (2 Stdn.): *Benzylmethyläther*, $C_7H_7OCH_3$, Ausbeute 30% der Theorie. — Aus *Äthylal* und 1,3-Dimethylphenyl-4-magnesium-

jodid bei 120—130° (4 Stdn.): *Äthyläther des 3,4-Dimethylbenzylalkohols*, $C_9H_{11}OC_2H_5$, leicht bewegliche, angenehm riechende Fl., Kp.$_{10}$ 98—100°. — Aus *Äthylal* und p-Methoxyphenylmagnesiumjodid: *Äthyläther des Anisalkohols*, $C_7H_6(OC_2H_5)(OCH_3)$, Ausbeute 14%; farblose, eigentümlich süßlich riechende Fl., Kp.$_{11}$ 111—113°. — Aus *Acetal* u. Isoamylmagnesiumbromid bei 100° (16 Stdn.): *Äthyläther des 2-Methyl-5-oxyhexans*, $C_9H_{20}O$, Ausbeute 26,9%, Kp.$_{740}$ 138—142°, ferner wahrscheinlich Diisoamyl. — Aus *Acetal* u. C_6H_5MgBr bei 110—150°: 55% der Theorie an *1-Äthoxy-1-phenyläthan*, $C_{10}H_{14}O$, Kp.$_{11}$ 67—69°. — Aus *Äthoxyacetal* und C_6H_5MgBr bei 100 bis 200°: 40% der Theorie an *1-Phenyl-1,2-dioxyäthan*, $C_6H_5(OC_2H_5)_2$, Kp.$_{10}$ 105 bis 106°; gibt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 leicht *Phenylacetaldehyd*. — Aus *Acetophenondiäthylacetal* und n-Propylmagnesiumbromid: 59% der Theorie an *Phenylpropylmethylcarbinoläthyläther*, $C_{11}H_{15}(OC_2H_5)$, farblose, angenehm riechende Fl., Kp.$_{12}$ 92—93°, ferner eine Fl. vom Kp.$_{16}$ 210—220°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 766—68. 7/3. [6/2.]; Monatshefte f. Chemie **35**. 319—32. 14/4. 1914. [28/12. 1913.*] Wien. I. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

Heinrich Biltz und **Kurt Reinkober**, *Trichlormercuriacetaldehyd*. (Mitgeteilt von **Heinrich Biltz**.) Vff. zeigen in vorliegender Arbeit, daß die von MANCHOT und HAAS (LIEBIGS Ann. **399**. 123; C. **1913**. II. 862) vorgetragene Verurteilung der Formulierung des beim Einleiten von Acetylen in Mercurichloridlsg. unter Abspaltung von HCl entstehenden Stoffes als *Trichlormercuriacetaldehyd*, $(ClHg)_3C\cdot CHO$ (vgl. BILTZ, MUMM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4417; **38**. 133; C. **1905**. I. 18. 589) unbegründet ist, und daß die von MANCHOT und HAAS unter ausdrücklicher Verwerfung einer Konstitutionsformel aufgestellte empirische Formel $C_2Hg\cdot HgCl_2\cdot HgCl\cdot H_2O$ nicht richtig sein kann. — Den Einwand, daß das Prod. auch Hg in der Oxydulform enthalte, weisen Vff. durch den Hinweis darauf zurück, daß die Farbrk. mit NaOH oder NH_3 sekundär und durch die reduzierende Wrkg. des freiwerdenden Acetaldehyds veranlaßt wird. Besondere Verss. zeigten, daß *Acetaldehyd* auf Mercurioxyd in Ggw. von 2-n. NaOH reduzierend wirken kann. Mit Acetaldehyd und 2-n. NH_3-Lsg. dunkelt Quecksilberoxyd schneller, als wenn NaOH verwendet wird. — Die B. von Acetylen bei der Zerlegung von Trichlormercuriacetaldehyd mit Ammoniumsulfid, n. HCl oder Natriumthiosulfatlsg. tritt völlig hinter die von Acetaldehyd zurück und kann nicht gegen die Formel sprechen. Erklärt kann sie durch die Annahme werden, daß ein kleiner Teil des Stoffes eine der B. entgegengesetzte Spaltung erleidet oder dadurch, daß dem Stoffe ein wenig Mercuriacetylenid anhaftet.

Eine sehr wesentliche Stütze für die Trichlormercuriacetaldehydformel ist die B. von *Jodoform* bei seiner Umsetzung mit J und NaOH, die nie bei einem *Acetylenid* oder aus *Acetylen* selbst beobachtet wurde. In einer Anmerkung weisen Vff. daraufhin, daß die Angabe von LE COMTE (Journ. Pharm. et Chim. [6] **16**. 297; C. **1902**. II. 1499), daß Acetylensilber und Acetylenkupfer mit NaOH und J Jodoform bilden, irrtümlich ist. Vielmehr entsteht reichlich *Dijodacetylen*. — Während Trichlormercuriacetaldehyd mit NaOH oder HCl Acetaldehyd liefert, geben die Acetylenide von Ag, Cu und Hg unter den gleichen Bedingungen nur Acetylen. — Alle diese Tatsachen ergeben, daß ein tiefgreifender Unterschied zwischen den einfachen Acetyleniden des Cu, Ag und Hg einerseits und den komplizierten Stoffen, die sich aus Mercurisalzen und Acetylen bilden, andererseits besteht. — Die B. von Chloral aus Trichlormercuriacetaldehyd und Cl wird durch die Formel von MANCHOT u. HAAS in keiner Weise erklärt. — Die Unrichtigkeit der Formel von MANCHOT und HAAS ergibt sich auch aus der durch Bestst. der Vff. festgestellten Tatsache, daß bei der B. des Stoffes nicht 2 Mol. HCl (ent-

sprechend dieser Formel, vgl. Gleichung II.), sondern 3 Mol. HCl (vgl. Gleichung I.) freiwerden:

$$\text{I.}\quad C_2H_2 + 3HgCl_2 + H_2O = C_2HOHg_3Cl_3 + 3HCl,$$
$$\text{II.}\quad C_2H_2 + 3HgCl_2 + H_2O = C_2H_3OHg_3Cl_3 + 2HCl + Cl.$$

Die von MANCHOT u. HAAS aus Phenylacetylen und Mercuribromid erhaltene Verb. halten Vff. für ein *Dibrommercuriacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(HgBr)_2$, der aus Phenylacetylen und Mercurichlorid erhaltene Stoff ist nach ihrer Auffassung im wesentlichen *Trichlormercuriacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(HgCl)_3$.

Am Schluß ihrer Arbeit beschreiben Vff. die Herst. von *Tribrommercuriacetaldehyd*, $C_2HOHg_3Br_3$; die Darst. ist viel weniger bequem als die der Cl-Verb.; es stört die geringe Löslichkeit von $HgBr_2$ in W., und dann neigt der Stoff stark zur Solbildung und scheidet sich nur sehr unvollkommen ab. B. aus 35 g $HgBr_2$ in 9 l W. beim Schütteln in geschlossener Flasche 10 Stunden mit Acetylen; es ist amorph und von gelber Farbe. Es verhält sich gegen 2-n. NaOH fast genau so wie der Trichlormercuriacetaldehyd. Auch hier bildet sich zunächst nur hellgelbes Mercurioxyd; die sekundäre Rk., die das zuerst gebildete Mercurioxyd dunkelt, setzt hier langsamer ein, als bei der Cl-Verb. Mit 2-n. NH_3-Lsg. entstand anscheinend MILLONsche Base und außerdem graue Umsetzungsprodd., so daß die Farbe der M. hellgrau wurde; auch hier trat die Dunkelung etwas langsamer ein, als bei der Cl-Verb.; mit NaOH u. J entsteht genau wie dort Jodoform. (LIEBIGS Ann. **404**. 219—36. 9/4. [3/3.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

J. Howard Mathews und **Ernest Baden Benger**, *Gleichgewicht im System: Kupferacetat-Pyridin.* Nach FÖRSTER bilden Kupferacetat u. Pyridin zwei Verbb., $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4C_5H_5N$ und $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot C_5H_5N$ miteinander, über deren Existenzgrenzen aber nichts bekannt ist und die deshalb bestimmt werden sollten. Die *Löslichkeitskurve des Kupferacetats in Pyridin* besteht aus zwei Ästen, die sich bei 44,7° schneiden. Unterhalb dieses Umwandlungspunktes ist das Salz mit 4 Molekülen Pyridin, oberhalb derselben das andere Salz stabil. Andere Salze konnten in Übereinstimmung mit FÖRSTER nicht aufgefunden werden. (Journ. of Physical Chem. **18**. 264—68. März. 1914. [November 1913.] Lab. f. physikal. Chem. Univ. Wisconsin.) MEYER.

E. W. Dean, *Über die Hydrolyse der Ester substituierter aliphatischer Säuren. 7. Hydrolyse der Äthylester der Oxybuttersäuren in sauren und alkalischen Lösungen.* Im Anschluß an frühere Unterss. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **35**. 605; C. **1913**. II. 347) werden die *Äthylester der n- und der i-Buttersäure, sowie der α-, β- und γ-Oxybuttersäure* in saurer und alkal. Lsg. verseift. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle enthalten, in der *K* die Geschwindigkeitskoeffizienten

Ester	Saure Hydrolyse $K \cdot 10^5$ bei			Temp.-Koeff.		Alkal. Hydrolyse *K* bei 0°	$k \cdot 10^5$ bei 25°
	25°	35°	45°	25—35°	35—45°		
Äthylbutyrat	52,1	110	237	2,09	2,17	0,68	1,49
Äthylisobutyrat . . .	39,9	91,4	203	2,31	2,23	0,46	1,44
Äthyl-α-oxybutyrat . .	39,8	87,0	195	2,18	2,24	6,2	—
Äthyloxyisobutyrat . .	21,0	51,2	112	2,43	2,19	1,6	10,6
Äthyl-β-oxybutyrat . .	10,7	27,6	64,0	2,57	2,33	2,1	—
Äthylacetat	64,7	163	374	2,51	2,29	1,2	1,8
Äthylpropionat . . .	71,6	179	406	2,50	2,26	1,1	1,34

des monomolekularen sauren u. des bimolekularen alkal. Vorganges, k die Affinitätskonstante der freien Säure bedeutet:

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die drei Oxybutyrate in saurer Lsg. langsamer als die Ester der SS. verseift werden, von denen sie sich herleiten. Das Äthylisobutyrat wird ebenfalls langsamer als der Ester der normalen S. hydrolysiert. Ein noch größerer Unterschied liegt bei den beiden entsprechenden α-Oxysäuren vor. Das Äthyl-β-oxybutyrat zerfällt dagegen langsamer als der α-Ester. Die Ester der Buttersäurereihe scheinen im allgemeinen langsamer verseift zu werden, als die Ester der Propion- u. Essigsäure. Die Einw. der Hydroxylgruppe auf die Geschwindigkeit der sauren Hydrolyse ist keine additive Eigenschaft. Die Verseifungsgeschwindigkeiten in alkal. Lsg. bei 0- und in Ggw. von 0,1-n. NaOH ändern sich in folgender Reihe: *Äthyl-α-oxybutyrat* (13,5), *Äthyl-β-oxybutyrat* (4,5), *Äthyl-α-oxyisobutyrat* (3,4), *Äthylbutyrat* (1,5), *Äthylisobutyrat* (1,0). (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **37**. 331—38. April. Kent. Chem. Lab. YALE Univ.) MEYER.

Anton Kailan, *Über das Gleichgewicht und die gegenseitige Umwandlungsgeschwindigkeit von Fumar- und Maleinsäure im Lichte einer Quarzquecksilberlampe.* Es werden die molekularen Leitfähigkeiten von Fumar- und Maleinsäure und von Mischungen der beiden SS. gemessen und empirische Formeln aufgestellt, welche die molekularen Leitfähigkeiten von Fumar- und Maleinsäuremischungen als Funktionen des Gehaltes an Maleinsäure wiedergeben. Aus Verss., bei denen Fumar- und Maleinsäure in fester Form und in wss. Lsg., sowie auch Mischungen der beiden wss. Säurelsgg. in Quarz- und in Glasgefäßen nach Belichtung mit einer Quarzquecksilberlampe mittels Leitfähigkeitsmessungen auf ihre Zus. geprüft worden sind, ergibt sich bei fester Fumarsäure keine, bei fester Maleinsäure höchstens spurenweise Umwandlung. In wss. Lsg. dagegen stellt sich in beiden Glassorten Gleichgewicht ein. Mit steigender Gesamtkonzentration nach der Seite der Maleinsäure verschoben, liegt es bei ca. 45—50° in $^1/_{20}$-molarer Lsg. bei 75%, in $^1/_5$-molarer Lsg. bei ca. 79% Maleinsäure. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist in Quarzgefäßen beträchtlich größer als in Glasgefäßen, während die Lage des Gleichgewichts vom Gefäßmaterial unabhängig ist. Vorwärmen der Lsgg. ändert nichts Wesentliches an den Ergebnissen.

Rein empirisch ergibt sich, daß zwischen Konzentrationen von 0,01—0,04 Molen im Liter die Geschwindigkeit der Umlagerung Fumarsäure $\longrightarrow$ Maleinsäure proportional der 0,4. Potenz der Fumarsäurekonzentration wächst, während die Geschwindigkeit der entgegengesetzten Rk. proportional der 0,35. Potenz der Maleinsäurekonzentration zunimmt. Es werden die Umlagerungsgeschwindigkeiten auch als Funktionen des jeweiligen Überschusses über die im Gleichgewicht vorhandene Menge der S. wiedergegeben. Bei 48-stdg. Bestrahlung von fester Maleinsäure wurde eine allerdings ganz geringe Zers. beobachtet, welche bei Fumarsäure ausblieb. (Ztschr. f. physik. Ch. **87**. 333—56. 21/4. [18/2.] Wien.) LEIMBACH.

E. Votoček und **V. Veselý**, *Über die Spaltung racemischer Zuckerarten mittels optisch-aktiven Amylmercaptans und über einige Mercaptale.* Es wurde zur Herst. des d-Amylmercaptans eine größere Menge von linksdrehendem Amylalkohol bereitet, dieser in d-Amylmercaptan übergeführt und mit diesem Prod. die Spaltung der racemischen Arabinose in d-Amylmercaptale der l- und d-Arabinose durchgeführt, woraus hervorgeht, daß dieses Verf. zur Charakterisierung von racemischen oder (d + l)-Körpern anwendbar ist. — Die *Herstellung von optisch-aktivem Amylalkohol aus Fuselöl* wird beschrieben. — *F. der 3-Nitrophthalestersäure desselben* 114,8—115,2°. — d-Amylalkohol wurde durch Eintragen unter Kühlung in konz.

Nr.	Aldose	Mercaptan	Schmelzpunkt d. Mercaptals
1.	l-Arabinose	d-Amyl	114—116°
2.	l-Arabinose	Isoamyl	121—124°
3.	d-Arabinose	d-Amyl	118—120°
4.	d-Arabinose	Isoamyl	121—124°
5.	i-Arabinose	Isoamyl	113—115°
6.	Rhodeose	d-Amyl	136—138,5°
7.	Rhodeose	Isoamyl	151—152,5°
8.	Fucose	d-Amyl	140—142°
9.	Fucose	Isoamyl	151—152,5°
10.	i-Fucose (= i-Rhodeose)	Isoamyl	160—162°
11.	Rhamnose	Isoamyl	108—110,5°
12.	d-Glucose	d-Amyl	138—139°
13.	d-Glucose	Isoamyl	142—144°
14.	d-Galaktose	d-Amyl	123—124°
15.	d-Galaktose	Isoamyl	122—123°
16.	Rhodeose	Äthyl	167—168,5°
17.	Fucose	Äthyl	167—168,5°
18.	Rhodeose	Äthylen	191—191,5°
19.	Fucose	Äthylen	191—191,5°

H_2SO_4 in das amylschwefelsaure Kalium verwandelt, die wss. Lsg. desselben mit H_2S gesättigt und mit KSH versetzt und die alkal. Lsg. im schwachen H_2S-Strom dest. *d-Amylmercaptan*, Kp. 119 bis 121°; $D.^{23}$ 0,8415; $[\alpha]_D^{23}$ = +3,21°. — *l-Arabinose-d-amylmercaptal;* aus l-Arabinose, gel. in rauch. HCl, mit d-Amylmercaptan bei 30—35°; flache Nadeln (aus A. + W.); F. 114—116°; 100 Tle. 96%ig. A. lösen bei Zimmertemp. 4,1 Tle. — *d-Arabinose-d-amylmercaptal;* perlmutterglänzende Schuppen, welche u. Mk. wie sechseckige, dünne Platten aussehen; F. 118—120°; 100 Tle. 96%ig. A. lösen bei Zimmertemp. 2 Tle. — Wird i-Arabinose in rauch. HCl gel. u. mit opt.-akt. Amylmercaptan versetzt, so wird bei der fraktionierten Krystallisation aus A. zuerst das d-Arabinose-d-amylmercaptal abgeschieden. — Es wurden noch die Mercaptale einiger Aldosen dargestellt, deren FF. sämtlich falsch angegeben sind, da die Präparate mittels käuflichen Amylmercaptans dargestellt sind. Diese Mercaptale und ihre FF. sind in der nebenstehenden Tabelle zusammengestellt; 1—5 und 11 wurden aus verd. A., 6—10 u. 12—19 aus reinem A., 16—17 auch aus W. umkrystallisiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1515—19. 9/5. [27/4.] Organ. Lab. Böhm. Techn. Hochschule Prag.) BLOCH.

Harold Hibbert, *Beiträge zur Kenntnis des Nitroglycerins.* I. Mitteilung. *Die Herstellung, krystallinische Struktur und physikalische Eigenschaften der Nitroglycerinisomeren.* (Vgl. HIBBERT, FULLER, Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 978; C. **1913**. II. 1281.) Die labile Form des *Nitroglycerins*, E. 1,9°, F. 2,0°, wird fast regelmäßig erhalten, wenn man 2—3 Tropfen trockenen, vorher nicht gefrorenen Nitroglycerins in gepulverter Glaswolle aufnimmt, bei —40° mit dem Glasstab reibt und mit einer kleinen Menge des festgewordenen Prod. eine zweite Probe reinen Nitroglycerins bei derselben Temp. unter Reiben impft. Die stabile Form, E. 13,0°, F. 13,2°, entsteht, wenn man unter gleichen Bedingungen statt der Glaswolle ein Gemisch von Holzmehl und $NaNO_3$ verwendet. — Es gelang in keinem Falle, die stabile Form direkt, ohne Durchlaufen der fl. Phase, in die labile umzuwandeln, wogegen die feste oder teilweise geschm. labile Form beim Impfen mit einer Spur der stabilen fast sofort und vollständig unter beträchtlicher Temperaturerhöhung in letztere übergeht. Die Krystalle der labilen Form halten sich unter 1° 1—2 Wochen unverändert, verlieren dann langsam ihre Durchsichtigkeit u. wandeln sich in das stabile Prod. um. Ggw. von $NaNO_3$ oder NH_4NO_3 fördert die Umwandlung der labilen Form, wogegen KNO_3 merkwürdigerweise diese Wrkg. nicht zeigt. Ferner wird die Umwandlung in Ggw. von Metallsalzen durch Feuchtigkeit erleichtert, womit möglicherweise die Wrkg. des Holzmehles zusammenhängt.

Beide Formen sind bei —10° ll. in Aceton, Essigester, Ä., CH_3OH, A., weniger l. in Butylennitrat, swl. in Chlf. und CCl_4. Im Original ist eine Reihe von Krystallmikrophotogrammen der Isomeren reproduziert. (Ztschr. f. d. ges. Schieß-

u. Sprengstoffe **9.** 83—87. 1/3.; 126—29. 1/4. Vers.-Lab. d. Du Pont de Nemours Powder Co. Wilmington, Delaware. Vortrag vor dem VIII. Internat. Kongr. für angew. Chemie. New-York. 4/9. 1913.) HÖHN.

A. Matteoschat, *Über die Löslichkeit der Nitrocellulose in Ätheralkohol.* Mit einer 12,95% N enthaltenden *Schießbaumwolle* von mittlerer Löslichkeit wurden folgende Daten erhalten:

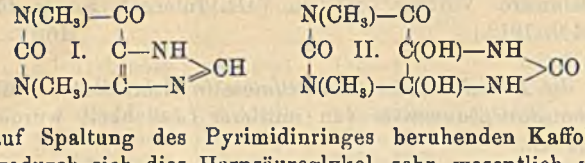
Verhältnis Ä. : A.	Gehalt des A. in Vol.-%				
	99,5	95	90	80	
1 : 2	34,4	—	—	—	Löslichkeit in %
1 : 1	52,3	42,3	28,7	14,2	
2 : 1	40,5	52,4	53,9	45,0	
3 : 1	25,0	42,4	53,0	57,5	

Dabei wurde die Schießbaumwolle erst mit A. übergossen und erst dann die entsprechende Menge Ä. zugesetzt; wendet man fertiges Ä.-A.-Gemisch an, so ergeben sich erheblich niedrigere Löslichkeiten. — Das Mischungsverhältnis 1 : 1 ist demnach für die Lsg. der Nitrocellulose nur dann günstig, wenn A. von höchster Konz. benutzt wird; mit dem technisch verwendeten schwächeren A. erzielt man bei einem Verhältnis von 2 : 1, bezw. 3 : 1 eine höhere Löslichkeit. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **9.** 105—6. 15/3. Landskrona, Schweden.) HÖHN.

Charles Moureu und **Jacques Ch. Bongrand**, *Über das Kohlenstoffsubnitrid. Einwirkung von Ammoniak und Aminen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **150.** 225; C. **1910.** I. 1002.) Läßt man äquimolekulare Mengen von C_4N_2 und NH_3 in absol.-äth. Lsg. bei —70° in einer H-Atmosphäre aufeinander einwirken, indem man unter ständigem Rühren die äth. C_4N_2-Lsg. tropfenweise der äth. NH_3-Lsg. zusetzt und die Reaktionsflüssigkeit sodann mit Tierkohle behandelt, so erhält man *Aminobutendinitril*, $C_4H_3N_3 = CN \cdot C(NH_2) : CH \cdot CN$, farblose Nadeln, F. 131° (MAQUENNEscher Block), unl. in W., l. in A. und Ä., wl. in Chlf. und Bzl., wird durch $^1/_2$-n. H_2SO_4 auf dem Wasserbade in einer N-Atmosphäre im Sinne der Gleichung: $C_4H_3N_3 + 2H_2O = HCN + NH_3 + CN \cdot CH_2 \cdot COOH$ gespalten. Die Hydrolyse verläuft wahrscheinlich in 3 Phasen. Zuerst entsteht Butenoldinitril, welches sich darauf zu Butanondinitril isomerisiert, worauf sich letzteres in HCN und Cyanessigsäure spaltet. — Die tertiären Amine wirken nicht oder doch nur sehr langsam auf das C_4N_2. Dagegen reagieren die primären u. sekundären Amine wie das NH_3. Die Hydrolyse der Reaktionsprodd. der Amine verläuft etwas langsamer, als diejenige des Aminobutendinitrils. *Diäthylaminobutendinitril*, $CN \cdot C[N(C_2H_5)_2] : CH \cdot CN$, prismatische Nadeln, F. 69—70°, unl. in W., l. in A., Ä., Chlf. *Piperidylaminobutendinitril*, $CN \cdot C(NC_5H_{10}) : CH \cdot CN$, braunes, sehr dickliches, langsam krystallisierendes Öl. *Phenylaminobutendinitril*, $CN \cdot C(NHC_6H_5 : CH \cdot CN$, Nadeln, F. 120,5—121,5°, unl. in W., l. in A., Ä., Chlf. *Benzylaminobutendinitril*, $CN \cdot C(NHCH_2C_6H_5) : CH \cdot CN$, braunes Öl. Bei der Hydrolyse liefern diese Verbb. gleichfalls HCN und Cyanessigsäure unter Rückbildung des Amins. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 1092—96. [20/4.*].) DÜSTERBEHN.

Heinrich Biltz und **Karl Strufe**, *1,3-Dimethylharnsäureglykol. I.* Vff. haben in vorliegender Arbeit das 1,3-Dimethylharnsäureglykol (II.) durch Oxydation von Theophyllin (I.) und synthetisch aus Dimethylalloxan und Harnstoff dargestellt. — Es ist das erste Harnsäureglykol, in dem der Pyrimidinring völlig, der Glyoxalon-

ring gar nicht am N alkyliert ist. Wie nach dem früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43.** 1632; C. **1910.** II. 300) entwickelten Prinzip zu erwarten war, spaltet es sich im Glyoxalonring auf: es gelang nicht, den auf Spaltung des Pyrimidinringes beruhenden Kaffolidabbau zu bewerkstelligen, wodurch sich dies Harnsäureglykol sehr wesentlich von den bisher näher untersuchten unterscheidet. Über die Öffnung des Glyoxalonringes vgl. BILTZ, HEYN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45.** 1666; C. **1912.** II. 425. Das Verhalten des 1,3-Dimethylharnsäureglykols bietet eine erneute Bestätigung der früher über die C-N-Bindung geäußerten Ansicht.



Experimenteller Teil. *1,3-Dimethylharnsäureglykol*, $C_7H_{10}O_5N_4$ (II.), B. aus 2 g Theophyllin und 50 ccm W. bein Einleiten eines kräftigen Cl-Stromes u. Eindampfen auf dem Wasserbade unter Druckverminderung; desgleichen aus 10,3 g Dimethylalloxandihydrat und 3,2 g Harnstoff beim Übergießen mit sd. W. oder aus 0,95 g Dimethylalloxanmonohydrat mit 0,32 g Harnstoff in 1,5 g Eg. bei Wasserbadtemp. Vierseitige Prismen mit dachförmiger Endigung, aus W.; rhombisch oder monoklin (A. JOHNSEN), schmale Tafeln; F. 183° unter Rötung und Zers. am kurzen Termometer. Sll. in h. W., Eg., weniger in A., noch weniger in Essigester, Chlf., Bzl., kaum in Ä. Verändert sich nicht beim Stehen mit konz. HCl. Beim Einleiten von Cl in Theophyllin, nicht nur bis eben zur Lsg., sondern ca. 20 Min. lang, entsteht *Dimethylalloxan.*

Beim Erhitzen von 1,3-Dimethylharnsäureglykol mit W. im sd. Wasserbade und Zugabe von etwas HNO_3 entsteht nur Harnstoffnitrat, desgleichen beim Erhitzen mit Eg. Beim Erhitzen mit alkoh. HCl-Lsg. blieb es im wesentlichen unverändert; eine direkte Verätherung der Glykolhydroxyle war nicht möglich. — *8-Bromtheophyllin*, $C_7H_7O_2N_4Br$, B. aus Theophyllin in w., wasserfreiem A. oder Eg. mit Br; Nadeln, aus Eg., F. 309° (k. Th.) unter Zers.; am leichtesten l. in Eg., weniger in A., noch weniger in Aceton, Chlf., Essigester; unl. in Ä. Es gelang nicht, das Bromtheophyllin durch Erwärmen mit NaOH in 1,3-Dimethylharnsäure überzuführen. Verss., Theophyllin in entsprechender Weise in 8-Chlortheophyllin überzuführen, führten nicht zum Ziel. (LIEBIGS Ann. **404.** 131—37. 9/4. [3/3.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

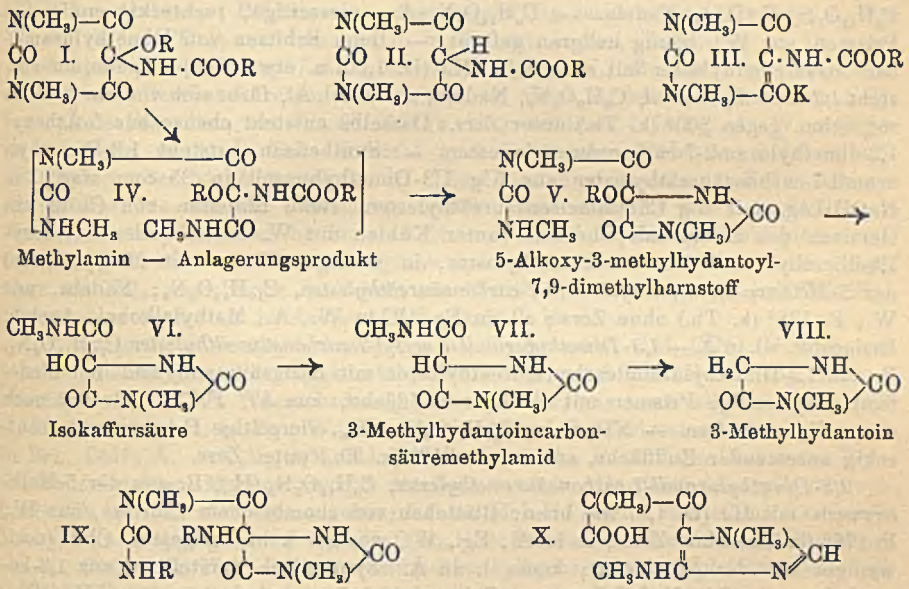
Heinrich Biltz und **Karl Strufe**, *Abbau des Theophyllins. II.* Ein weiteres Beispiel für die in der vorhergehenden Arbeit gezeigten Eigentümlichkeit, daß der Glyoxalonring des 1,3-Dimethylharnsäureglykols einen bemerkenswert geringen Grad von Festigkeit besitzt, die im Fehlen von Methylen am N des Glyoxalonringes begründet ist, bietet der in vorliegender Arbeit beschriebene Abbau des Theophyllins, der in der Harnsäurereihe bislang völlig isoliert dasteht.

Der Weg zu dem neuen Abbau führt zunächst über die mittels A. u. Cl (vgl. den experimentellen Teil) erhältlichen 5-Alkoxy-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäureester (I.), in denen der Pyrimidinkern des Ausgangsmateriales noch erhalten ist. Durch gelinde Reduktion wurden aus diesen die Dimethyluramilcarbonsäureester (II.) erhalten; die Konstitution von I. und II. konnte synthetisch bewiesen werden. Die Verbb. II. haben ausgesprochen saure Natur und bilden, offenbar unter Umlagerung in die Enolform III., Salze. — Bei der Einw. von NH_3 oder Alkamin auf 5-Alkoxy-1,3-dimethyluramilcarbonsäureester (I.) wird der Kern des Alloxans geöffnet, wobei mit NH_3 5-Alkoxy-3-methylhydantoyl-7-methylharnstoffe, mit Alkaminen (1 Mol.) 5-Alkoxy-3-methylhydantoyl-7-methyl-9-alkylharnstoffe (V.) entstehen. Die Aufklärung der Konstitution dieser Prodd. wurde durch die Re-

duktion gebracht; der Abbau der Stoffe ist in der Formelreihe I. über IV. bis VIII. wiedergegeben. Für die mit 2 Mol. Alkylamin erhaltenen Stoffe ergibt sich Formel IX. von 5-Alkylamino-3-methylhydantoyl-7-methyl-9-alkylharnstoffen.

Die geschilderte Aufspaltung eines Pyrimidinringes und der anschließende Abbau hat ein weitergehendes Interesse; eine ähnliche Rk. ist beim Abbau der 3,7-Dimethylharnsäure gefunden worden. Verständlich wird jetzt des weiteren die große Neigung zum Kaffolidabbau, die bei solchen Harnsäureglykolen beobachtet wurde, die nicht nur im Glyoxalonringe, sondern auch im Pyrimidinringe methyliert sind. Vff. weisen in diesem Zusammenhange auch hin auf die B. von Kaffeidin, Kaffeidincarbonsäure, Tetramethylureidin u. Homokaffeidincarbonsäure (vgl. FISCHER, BROMBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 220; FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 3013; VAN DER SLOOTEN, Arch. der Pharm. **235**. 478; C. **97**. I. 477; II. 737; **98**. I. 324). Der *Kaffeidincarbonsäure* gibt Vf. die Formel X.

Im Anschluß an vorstehende Unters. sind einige Verss. wiedergegeben, bei denen 1,3-Dimethyluramil mit W. oder A. durch Einw. von Cl umgesetzt wurde (vgl. den experimentellen Teil).



Experimentelles. *Abbau des Theophyllins. 5-Äthoxy-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{17}O_6N_3$ (I.), B. aus 5 g Theophyllin, 60 ccm Chlf. und 10 ccm absol. A. bei Einleiten eines kräftigen Cl-Stromes (15—20 Min.); sechsseitige Täfelchen, aus W., F. 110° (k. Th.) ohne Zers., aber meist unter beginnender schwacher Rotfärbung; reichlich l. in Eg., A., weniger in W., Chlf., Essigester, Bzl., Aceton, wl. in Ä. Ist gegen HNO_3 recht beständig; wird durch sd. Essigsäureanhydrid oder alkoh. HCl kaum verändert. Gibt beim Kochen mit 2-n. HCl *Amalinsäure* (*Tetramethylalloxantin*), $C_{12}H_{14}O_8N_4$, beginnt sich von 210° ab gelblich zu färben, zers. sich bei 246° (k. Th.) unter Rotfärbung; Löslichkeit in sd. W. 1,1 (nicht 11, wie Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3675; C. **1913**. I. 515 irrtümlich angegeben). Daneben entsteht *Dimethylparabansäure* vom F. 154°. *Dimethylalloxan* und *1,3-Dimethylharnsäureglykol* geben beim Abrauchen mit verd. HCl ebenfalls Amalinsäure und 1,3-Dimethylparabansäure. Bei der Oxydation des 5-Äthoxy-1,3-dimethyluramilcarbonsäureäthylesters mit Kaliumpyrochromat und H_2SO_4 bei

Siedetemp. entsteht Dimethylparabansäure. Die 5-Äthoxyverb. kann auch durch Chlorieren einer Mischung von Theophyllin und A. ohne Zusatz von Chlf., aber in schlechterer Ausbeute, erhalten werden. — *5-Methoxy-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäuremethylester*, $C_9H_{15}O_6N_3$ (I.), B. in analoger Weise mit Methylalkohol; Täfelchen von fast quadratischem Umriß, aus W., F. 167° (k. Th.) ohne Zers., aber unter beginnender schwacher Rotfärbung; reichlich l. in Eg., Essigester, Aceton; weniger in W., A., swl. in Ä.

Ester der 1,3-Dimethyluramil-7-carbonsäure. 1,3-Dimethyluramil-7-carbonsäureäthylester, $C_9H_{13}O_5N_3$ (II.), B. aus 5-Äthoxy-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäureäthylester (5 g) mit 20 g HJ (D. 1,5) und etwas Jodphosphonium bei 80°; Rhomboeder, aus sd. A., F. 134° (k. Th.) ohne Zers.; reichlich l. in Eg., W., A., Aceton, weniger in Essigester, Chlf., swl. in Ä. Verändert sich nicht beim Abrauchen mit konz. HCl; ist stark sauer und macht aus Carbonaten CO_2 frei. — NH_4-Salz, $C_9H_{12}O_5N_3 \cdot NH_4$ (analog III.), sechsseitige Blättchen, aus W., färbt sich ab 220° rot, zers. sich bei 290° (k. Th.) völlig. — Methylammoniumsalz, $C_9H_{12}O_5N_3 \cdot NH_3CH_3$, B. mit 33%ig., alkoh. Methylaminlsg.; Nädelchen, aus A., F. 210° (k. Th.) ohne Zers. — $C_9H_{12}O_5N_3 \cdot K$ (III.), Nadeln. — $C_9H_{12}O_5N_3 \cdot Ag$, vierseitige, rechteckig endigende Prismen, aus W., häufig hellgrau gefärbt. — Beim Erhitzen von Dimethyluramilcarbonsäuremethylester mit rauchender HJ (D. 1,96) u. etwas Jodphosphonium entsteht *1,3-Dimethyluramil*, $C_6H_9O_3N_3$, Nadeln, aus absol. A., färbt sich von ca. 220° ab rot, schm. gegen 300° (k. Th.) unter Zers. Dasselbe entsteht ebenso aus 5-Äthoxy-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäureäthylester. — Synthetisch entsteht 1,3-Dimethyluramil-7-carbonsäureäthylester aus 5 g 1,3-Dimethyluramil in 35 ccm wss. 2-n. NaOH-Lsg. mit 4 g Chlorameisensäureäthylester. Beim Einleiten von Cl in ein Gemisch des Esters mit absol. A. unter Kühlen mit W. entsteht der 5-Äthoxy-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäureäthylester, in analoger Weise mit Methylalkohol der *5-Methoxy-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäureäthylester*, $C_{10}H_{15}O_6N_3$; Nadeln, aus W., F. 138° (k. Th.) ohne Zers.; sll. in Eg., ll. in W., A., Methylalkohol, Aceton, Essigester, wl. in Ä. — *1,3-Dimethyluramil-7 acetyl-7-carbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{15}O_6N_3$, B. aus 1,3-Dimethyluramilcarbonsäureäthylester mit Essigsäureanhydrid bei Siedetemp.; vierseitige Prismen mit schräger Endfläche, aus A., F. 76°. Besitzt noch saure Eigenschaften. — NH_4-Salz, $C_{11}H_{14}O_6N_3 \cdot NH_4$, vierseitige Prismen mit rechteckig ansetzender Endfläche, aus A., F. 212° (k. Th.) unter Zers.

1,3-Dimethyluramil-7-carbonsäuremethylester, $C_8H_{11}O_5N_3$ (II.), B. aus der 5-Methoxyverb. mit HJ (D. 1,5) wie oben; Blättchen von rhombischem Umrisse, aus W., F. 178° (k. Th.) ohne Zers.; ll. in A., Eg., W., weniger l. in Essigester, Chlf. (noch weniger als der Äthylester); kaum l. in Ä. Synthetisch darstellbar aus 1,3-Dimethyluramil, 2-n. NaOH-Lsg. und Chlorameisensäuremethylester. — $C_8H_{10}O_5N_3 \cdot NH_4$: farblose, schmale Blättchen, mit unregelmäßig ausgebildeten Enden, aus A., F. 211° (k. Th.) unter Zers. — Methylammoniumsalz, $C_8H_{10}O_5N_3 \cdot NH_3CH_3$: vierseitige Prismen mit rechteckigen Seitenflächen, aus A., F. 206° (k. Th.) ohne Zers. $C_8H_{10}O_5N_3 \cdot Ag$: Nadeln. — Gibt mit Methylalkohol und Cl 5-Methoxy-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäuremethylester. — Gibt mit A. u. Cl *5-Äthoxy-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäuremethylester*, $C_{10}H_{15}O_6N_3$, Nadeln, aus W., F. 150° (k. Th.); Löslichkeiten etwa wie bei dem isomeren 5-Methoxy-1,3-dimethyluramilcarbonsäureäthylester. — *1,3-Dimethyl-7-acetyl-7-carbonsäuremethylester*, $C_{10}H_{13}O_6N_3$, schmale, zugespitzte Blättchen, aus A., F. 134° (k. Th.) ohne Zers.; das Acetyl kann nicht durch einfache Verseifung abgespalten werden. — $C_{10}H_{12}O_6N_3 \cdot NH_4$: vierseitige Prismen mit rechteckig angesetzter Endfläche, F. 217° (k. Th.) unter Zers. — Methylammoniumsalz, $C_{10}H_{12}O_6N_3 \cdot NH_3CH_3$: Blättchen von rhombischem Umriß, aus A. + Ä., F. 205° (k. Th.). — Beim Einleiten von Cl in ein Gemisch der Acetylverb. mit Methylalkohol entsteht 5-Methoxy-1,3-dimethyluramilcarbonsäuremethylester.

Versuche, 1,3-Dimethyluramilcarbonsäureester (II.) in Pseudoharnsäuren (1,3-Dimethylpseudoharnsäure ist das Säureamid von II.) überzuführen, scheiterten. Auch umgekehrt gelang es nicht, 1,3-Dimethyluramilcarbonsäureester aus 1,3-Dimethylpseudoharnsäure zu erhalten. — Die bemerkenswerte Beständigkeit der *1,3-Dimethylpseudoharnsäure* zeigt die Tatsache, daß sie beim Abrauchen mit rauchender HJ (D. 1,96) unverändert bleibt; beim Erhitzen mit HJ (D. 1,96) und etwas Phosphoniumjodid auf 130° im Ölbad entsteht *1,3-Dimethylharnsäure*. Auch beim Kochen mit konz. $Ba(OH)_2$-Lsg. tritt nur langsam Abspaltung von NH_3 ein.

Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf die 5-Alkoxy-1,3-dimethyluramilcarbonsäureester. 5-Äthoxy-3-methylhydantoyl-7,9-dimethylharnstoff, $C_{10}H_{16}O_5N_4$ (V.), B. aus 4 g 5-Äthoxy-1,3-dimethyluramilcarbonsäureäthylester beim gelinden Erwärmen mit 3 ccm 33%ig. alkohol. Methylaminlsg.; sechsseitige Tafeln, aus Essigester, beginnt bei 145° zu sintern, schm. bei 150° (k. Th.) zu wasserklarer Schmelze zusammen; ll. in Eg., A., W., weniger in Aceton, Essigester; swl. in Ä. — *5-Äthoxy-3-methylhydantoyl-7-methyl-9-äthylharnstoff*, $C_{11}H_{18}O_5N_4$ (analog V.), B. aus 1 g Äthoxydimethyluramilcarbonsäureäthylester mit 2 ccm 33%ig. alkoh. Äthylaminlsg. bei Wasserbadtemp.; Blättchen von fast regelmäßig sechsseitigem Umrisse, A. und W., F. 137° (k. Th.); reichlich und ll. in W., A., Aceton, Essigester, wl. in Ä. — *5-Äthoxy-3-methylhydantoyl-7-methylharnstoff*, $C_9H_{14}O_5N_4$, B. aus 5 g Äthoxy-1,3-dimethyluramilcarbonsäureäthylester u. 30 ccm absol. A. beim Einleiten von NH_3; zugespitzte Blättchen, aus W., F. 218° (k. Th.); reichlich l. in Eg., A., W., weniger in Essigester, wl. in Ä., Bzl. Entsteht auch in gleicher Weise aus 5-Äthoxy-1,3-dimethyluramilcarbonsäuremethylester. Die Umsetzung beweist, daß das Alkoxyl der Estergruppe bei der Umsetzung austritt, und daß das am C in Stellung 5 stehende Alkoxyl erhalten bleibt. — *5-Methoxy-3-methylhydantoyl-7-methylharnstoff*, $C_8H_{12}O_5N_4$, B. ebenso aus 5-Methoxydimethyluramilcarbonsäuremethyl- oder -äthylester mit NH_3; rhombische Blättchen, aus W., F. 198° (k. Th.); reichlich l. in Eg., W., weniger in A., wl. in Aceton, Chlf., kaum l. in Ä.

5-Methylamino-3-methylhydantoyl-7,9-dimethylharnstoff, $C_9H_{15}O_4N_5$ (IX.), B. aus 5-Äthoxydimethyluramilcarbonsäureäthylester (2 g) mit 1 g alkoh. 33%ig. Methylaminlsg. im Rohr bei Wasserbadtemp.; Rhomboeder, aus konz. alkoh. Lsg., F. 186° (k. Th.); reichlich l. in Eg., W., weniger in A.; wl. in Essigester, Aceton, kaum l. in Bzl., Chlf., Ä. — $C_9H_{15}O_4N_5$, HJ: Prismen, aus A., F. 135° (k. Th.) unter Zers. Gibt mit feuchtem Magnesiumoxyd die Base zurück. Da die 5-Alkoxylhydantoylharnstoffe mit SS. nicht Salze geben, ist das Mol. HJ an die in Stellung 5 stehende Methylaminogruppe getreten. — $C_9H_{15}O_4N_5$, HCl: Prismen mit dachförmiger Endigung, aus A., F. 217° (k. Th.). — *5-Äthylamino-3-methylhydantoyl-7-methyl-9-äthylharnstoff*, $C_{11}H_{19}O_4N_5$ (IX.), B. aus 5-Äthoxy-1,3-dimethyluramilcarbonsäureäthylester u. Äthylamin im Rohr bei Wasserbadtemp.; langgestreckte Blättchen von rhombischem Umriß, aus A., F. 169° (k. Th.); ll. in Eg., W., weniger in A., kaum l. in Chlf., Ä.

Spaltung der 5-Alkoxyhydantoylharnstoffe mit Bariumhydroxyd. Bei dieser Spaltung (bei Siedetemp.) gaben 2,2557 g 5-Äthoxy-3-methylhydantoyl-7,9-dimethylharnstoff 0,17 g Methylamin, 0,187 g CO_2, 1,1227 g Mesoxalsäurephenylhydrazon; 1,3972 g 5-Methoxy-3-methylhydantoyl-7-methylharnstoff gab 0,064 g NH_3, 0,0984 g CO_2, 0,60 g Mesoxalsäurephenylhydrazon. Im wesentlichen wird das in Stellung 9 befindliche N als NH_3 oder $CH_3 \cdot NH_2$, und die drei in Stellung 4, 5, 6 stehenden C-Atome als Mesoxalsäure gefaßt.

Abbau der 5-Alkoxyhydantoylharnstoffe. 3 g 5-Äthoxy-3-methylhydantoyl-7,9-dimethylharnstoff gibt beim Kochen mit 5 ccm konz. HCl *5-Oxy-3-methylhydantoincarbonsäuremethylamid (Isokaffursäure)*, $C_6H_9O_4N_3$ (VI.); vierseitige Prismen mit dachförmigen Enden, aus W., F. 191° (k. Th.) unter Aufschäumen. — 5 g 5-Äthoxy-3-

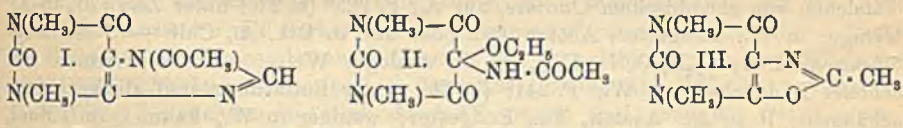
methylhydantoyl-7,9-dimethylharnstoff gibt mit 15 g mäßig starker HJ (D. 1,5) und etwas Phosphoniumjodid bei 60—70° *3-Methylhydantoylmethylamid*, $C_6H_9O_3N_3$ (VII.); vierseitige, rechteckig endende, manchmal zugespitzte Prismen, F. 240° (k. Th.). — 5 g 5-Äthoxy-3-methylhydantoyl-7,9-dimethylharnstoff gibt mit 15 g rauchender HJ (D. 1,96) und etwas Phosphoniumjodid bei 130° im Ölbad *3-Methylhydantoin*, vierseitige Prismen, F. 185°. — *1-Acetyl-3-methylhydantoin*, $C_6H_8O_3N_2$, rechteckig endigende Prismen, aus Essigsäureanhydrid, F. 135°. — 2 g 5-Äthoxy-3-methylhydantoyl-7,9-dimethylharnstoff gibt mit 2 g Kaliumpyrochromat, 20 ccm W. und 3 ccm konz. H_2SO_4 bei Siedetemp. *Methylparabansäure*, vierseitige Prismen, F. 154° (k. Th.). — 5-Methoxy 3-methylhydantoyl-7-methylharnstoff gibt mit HJ (D. 1,5) bei 60—70° 3-Methylhydantoylmethylamid, mit rauch. HJ (D. 1,96) bei 130° 3-Methylhydantoin.

Versuche mit 1,3-Dimethyluramil. 2 g 1,3-Dimethyluramil und 20 ccm Methylalkohol geben beim Einleiten von Cl bis zur Lsg. *Dimethylalloxandihydrat.* Bei der Einw. von Cl und W. auf 1,3-Dimethyluramil entsteht *5,5-Dichlor-1,3-dimethylbarbitursäure*, $C_6H_6O_3N_2Cl_2$; vierseitige Prismen mit schräger Endung, aus A., F. 157° (k. Th.); sll. in Aceton, Chlf., Essigester, Bzl.; ll. in A., wl. in Ä., W. — Salzsaures 1,3-Dimethyluramil bildet vierseitige Prismen, schäumt gegen 150° auf. — Bei der Einw. von Cl auf eine wss. Lsg. von 1,3-Dimethyluramilcarbonsäureestern entstehen Stoffe von doppelter Molekulargröße, die sich leicht zu den einfachen Stoffen wieder spalten lassen, und bei denen deshalb anzunehmen ist, daß O die Bindung der beiden Molekeln vermittelt. — *Bis-1,3-dimethyluramilcarbonsäuremethylester*, $C_{16}H_{20}O_{10}N_6$, B. aus 5 g 1,3-Dimethyluramil-7-carbonsäuremethylester in 100 ccm W. beim Einleiten von Cl; vierseitige Prismen mit schräger Endfläche, aus A., F. 230° (k. Th.); sll. in Essigester, Aceton, Eg., weniger in A.; wl. in W. Entsteht auch bei der Einw. von CH_3J auf das Ag-Salz des 1,3-Dimethyluramilcarbonsäuremethylesters im Rohr bei Wasserbadtemp. — *Bis-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäureäthylester*, $C_{18}H_{24}O_{10}N_6$, B. analog aus dem Äthylester; zugespitzte Blättchen, aus Eg., sechsseitige Täfelchen, aus Methylalkohol, F. 175° (k. Th.) — Beim Einleiten von Cl in ein Gemisch des Methylesters mit Methylalkohol wird der dimolekulare Ester unverändert zurückerhalten: also fehlt das reaktionsfähige H-Atom in Stellung 5. — Reduktion mit HJ bei Wasserbadtemp. gibt 1,3-Dimethyluramil. — Beim Einleiten von NH_3 in ein Gemisch von dimolekularem Methylester in absol. A. entsteht das NH_4-Salz des 1,3-Dimethyluramil-7-carbonsäuremethylesters. — Methylaminlsg. wirkt analog. — Aus diesen Rkk. ist zu schließen, daß das in Stellung 5 stehende H-Atom des Dimethyluramilcarbonsäureesters ausgetreten ist, unter Vereinigung zweier Reste. Wahrscheinlich haben sich die beiden Moleküle in ihrer Enolform oder das eine in Enol-, das andere in Ketoform miteinander unter O-Bindung vereinigt. (LIEBIGS Ann. **404**. 137—70. 9/4. [3/3.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Heinrich Biltz und **Karl Strufe**, *7-Acyltheophylline und ihr Abbau. III.* Die Acylderivate des Theophyllins besitzen ebenso wie das Theophyllin selbst die Fähigkeit, im Glyoxalonringe aufzuspalten. Wenn man die 7-Acyltheophylline mit Kaffein, beide Xanthine mit Substituenten an gleichen Stellen, vergleicht, zeigt sich, daß dadurch, daß beim Kaffein an Stelle 7 ein Methyl, bei den Theophyllinderivaten aber ein Acyl steht, der Charakter der Stoffe weitgehend geändert wird: beim Kaffein ist der Glyoxalinring durch das Methyl stark gefestigt u. bleibt erhalten, bei den Acyltheophyllinen wird gerade er aufgespalten und abgebaut. — Bei energischer Einw. von Essigsäureanhydrid auf Dimethyluramil entsteht ein Äthenylderivat III., das sich von der Enolform des Dimethyluramils ableitet.

Experimenteller Teil. *7-Acetyltheophyllin*, $C_9H_{10}O_3N_4$ (I.), B. aus 3 g Theo-

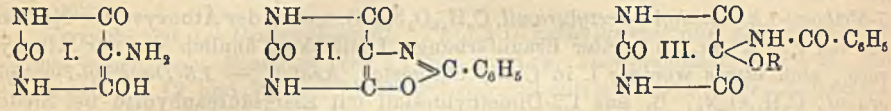
phyllin mit 30 g Essigsäureanhydrid bei Siedetemp.; Nadeln, aus Chlf., F. 158° (k. Th.); ll. in A., Essigester, weniger in Bzl., Chlf., kaum l. in Ä. Wird durch Kochen seiner alkoh. oder wss. Lsg. verseift unter B. von Theophyllin. Es gelang nicht, durch energische Einw. von Essigsäureanhydrid auf Theophyllin ein 8-Methyltheophyllin (vgl. BOEHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 121224; C. 1901. II. 71) zu ererhalten. — *5-Äthoxy-1,3-dimethyl-7-acetyluramil*, $C_{10}H_{15}O_5N_3$ (II.), B. aus Acetyltheophyllin und absol. A. beim Einleiten von Cl; vierseitige, rechteckig endigende Prismen, aus A., F. 215° (k. Th.) unter Rötung; reichlich l. in Essigester, Aceton, Chlf., weniger in A., W., Bzl., swl. in Ä., PAe. Scheint gegen Verseifung widerstandsfähiger zu sein als Acetyltheophyllin. Läßt sich mit konz. HNO_3 ohne wesentliche Veränderung abrauchen, kann aber durch HJ (D. 1,5) nach der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Weise leicht zu Dimethyluramil reduziert werden. *5-Methoxy-1,3-dimethyl-7-acetyluramil*, $C_9H_{13}O_5N_3$, B. analog der Äthoxyverb.; Nadeln, aus A., F. 251° (k. Th.) unter Braunfärbung; Löslichkeit ähnlich der der Äthoxyverb., aber etwas weniger l. in Chlf., Essigester, Aceton. — *1,3-Dimethyl-7-acetyluramil*, $C_8H_{11}O_4N_3$, B. aus 1,3-Dimethyluramil mit Essigsäureanhydrid bei Siedetemp.; sechsseitige Blättchen, aus wasserfreiem A., F. 208° (k. Th.) unter Zers.; ll. in Eg., Aceton, etwas weniger in A., Essigester, Chlf., kaum l. in Ä.; macht aus Na_2CO_3-Lsg. CO_2 frei. — Ein Gemisch von 1 g 1,3-Dimethyl-7-acetyluramil und 15 ccm absol. A. gibt beim Einleiten von Cl 5-Äthoxy-1,3-dimethyl-7-acetyluramil. In gleicher Weise wurde auch die Methoxyverb. erhalten. — *Äthenyl-1,3-dimethyluramil*, $C_8H_9O_5N_3$ (III.), B. aus 2 g 1,3-Dimethyluramil, 25 ccm Essigsäureanhydrid und 2 ccm Pyridin bei Siedetemp.; Nadeln, aus A., F. 149° (k. Th.); sll. in Chlf., ll. in W., A., Essigester, kaum l. in Ä. Gibt in der sechs- bis achtfachen Menge h. verd. HCl und Eindunsten im Vakuumexsiccator 1,3-Dimethyl-7-acetyluramil.



7-Benzoyltheophyllin, $C_{14}H_{12}O_3N_4$ (analog I.), B. aus 5 g Theophyllin u. 40 ccm Benzoylchlorid bei Siedetemp.; Nädelchen, aus wasserfreiem A., F. 202° (k. Th.); reichlich l. in Chlf., Aceton, Essigester, Bzl., weniger in wasserfreiem A., swl. in Ä. Wird durch längeres Kochen mit gewöhnlichem A. glatt verseift. — *5-Äthoxy-1,3-dimethyl-7-benzoyluramil*, $C_{15}H_{17}O_5N_3$ (analog II.), B. aus 3 g Benzoyltheophyllin und 30 ccm absol. A. mit Cl; Nadeln, aus A.), F. 167° (k. Th.); sll. in Essigester, Aceton, Bzl., Eg., ll. in A., weniger l. in W., nicht merklich l. in Ä. — *5-Methoxy-1,3-dimethyl-7-benzoyluramil*, $C_{14}H_{15}O_5N_3$, B. wie die Äthoxyverbb.; vierseitige Prismen mit rechteckig ansetzender Endfläche, F. 162° (k. Th.). — *Benzenyl-1,3-dimethyluramil*, $C_{13}H_{11}O_3N_3$ (analog III.), B. aus 2 g 1,3-Dimethyluramil u. 15 ccm Benzoylchlorid bei Siedetemp.; Nädelchen, aus A., F. 237° (k. Th.); ll. in Eg., wl. in A., swl. in W., unl. in NaOH; wurde selbst durch Kochen mit konz. HCl nicht zu Benzoyluramil aufgespalten. — Ein Gemisch von 0,5 g Benzenyl-1,3-dimethyluramil und 15 ccm Methylalkohol gibt mit Cl 5-Methoxy-1,3-dimethyl-7-benzoyluramil. Mit A. entsteht analog die 5-Äthoxyverb. — Dasselbe Benzenyl-1,3-dimethyluramil wurde auch durch Kochen eines Gemisches von 0,5 g 1,3-Dimethylpseudoharnsäure mit 2—3 ccm Benzoylchlorid erhalten. — Beim Kochen von 1,3-Dimethylpseudoharnsäure mit Essigsäureanhydrid wurde dagegen *Diacetyl-1,3-dimethylpseudoharnsäure*, $C_{11}H_{14}O_6N_4$, erhalten; das eine Acetyl steht jedenfalls am N in Stellung 7, an den bei der oben beschriebenen Benzoylierung der Dimethylpseudoharnsäure das Benzoyl zweifellos zunächst auch getreten ist; das zweite Acetyl hat vielleicht das bei Enolisierung entstandene Hydroxyl verestert; vierseitige Prismen mit rechtwinklig

angesetzter Endfläche, aus A. und dann aus wenig Essigsäureanhydrid, F. 201° (k. Th.); sehr reichlich l. in Eg., etwas weniger in A., wl. in W. Wird durch kurzes Kochen mit Eg. + verd. HCl zu 1,3-Dimethylpseudoharnsäure verseift. (LIEBIGS Ann. **404**. 170—80. 9/4. [3/3.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Heinrich Biltz, *Benzenyluramil und Methylbenzenyluramil. IV.* (Bearbeitet von **Karl Strufe** und **Josef Kartte**.) Uramil (I.) u. 1-Methyluramil verhält sich gegen sd. Benzoylchlorid wie das 1,3-Dimethyluramil (vgl. die vorhergehende Arbeit). Bei energischer Einw. von Benzoylchlorid werden die zwei am N stehenden H-Atome durch Benzoyle ersetzt. Mit A. u. Cl wird der Oxazolring gesprengt unter B. von 5-Alkoxy-7-benzoyluramilen (III.), die bei energischer Reduktion mit HJ in Uramile übergehen.



Derivate des Uramils (**J. Kartte**). *1,3-Dibenzoylbenzenyluramil*, $C_{25}H_{15}O_5N_3$, B. aus 5 g Uramil und 100 ccm Benzoylchlorid bei Siedetemp.; fast farblose Prismen, aus Essigester, F. 186° (k. Th.); ll. in Toluol, Lg., Bzl., Chlf., weniger in Eg., Essigester, Essigsäureanhydrid, Aceton, wl. in A., unl. in W. — *Benzenyluramil*, $C_{11}H_7O_3N_3$ (II.), B. aus 2 g Dibenzoylbenzenyluramil in ca. 50 ccm Aceton mit 10 ccm 2-n. NaOH auf dem Wasserbade; Prismen, deren Kanten häufig gerundet sind, aus sd. Eg., F. 314° (k. Th.) unter völliger Zers.; fast unl. in sämtlichen Lösungsmitteln, etwas l. in sd. Eg. — *5-Äthoxy-7-benzoyluramil*, $C_{13}H_{13}O_5N_3$ (III.), B. aus 2 g Benzenyluramil und ca. 30 ccm absol. A. mit Cl unter Wasserkühlung; Täfelchen von rhombischem Umrisse, aus A., F. 225° (k. Th.) unter Zers.; ll. in A., weniger in W., Essigester, Aceton, wl. oder unl. in Bzl., Ä., Chlf. — *5-Methoxy-7-benzoyluramil*, $C_{12}H_{11}O_5N_3$ (III.), B. in analoger Weise; schmale Prismen mit schiefer Endfläche, aus W., F. 244° (k. Th.) unter Rotfärbung und starkem Aufschäumen; ll. in A., Aceton, Eg., Essigester; weniger in W., kaum l. in Toluol, Chlf., Ä. — Gibt bei der Reduktion mit rauch. HJ und etwas Phosphoniumjodid bei Wasserbadtemp. *Uramil* (I.), größtenteils in Bindung an HJ.

Derivate des 1-Methyluramils (**K. Strufe**). *Methylbenzenyluramil*, $C_{12}H_9O_3N_3$ (analog II.), B. aus 2 g 1-Methyluramil und 10 ccm Benzoylchlorid bei Siedetemp. (5—10 Min.); sechsseitige Täfelchen, F. 324° (k. Th.) unter völliger Zers.; unl. in den üblichen Lösungsmitteln; l. in NaOH als Na-Salz, wird mit SS. wieder ausgefällt. Entsteht auch beim Kochen von 1-Methylpseudoharnsäure mit Benzoylchlorid. Die Stellung des Methyls läßt sich nicht mit Sicherheit nachweisen; wahrscheinlich ist es Stellung 1. — *Methylbenzoylbenzenyluramil*, $C_{19}H_{13}O_4N_3$, B. aus 1-Methyluramil (2 g) mit ca. 10 ccm Benzoylchlorid bei Siedetemp., bis nach ca. einer Stde. alles gelöst ist; Nadeln, aus Eg., F. 246° (k. Th.); ll. in Eg., wl. in A., W.; wird durch verd. NaOH zu Methylbenzenyluramil verseift. Wenn Methyl in Stellung 1 steht, würde Benzoyl seinen Platz in 3 haben. — *5-Methoxy-1-methyl-7-benzoyluramil*, $C_{13}H_{13}O_5N_3$, B. aus 2 g Methylbenzenyluramil u. 20 ccm Methylalkohol mit Cl unter Wasserkühlung; vierseitige Prismen mit schräger Endfläche, aus W., F. 190° (k. Th.) zu einer hellgelben Schmelze; ll. in Eg., A., Aceton, Essigester, weniger in W., unl. in Ä. — *5-Äthoxy-1-methyl-7-benzoyluramil*, $C_{14}H_{15}O_5N_3$, B. in gleicher Weise; Tafeln von rhombischem Umrisse, aus A., F. 200° (k. Th.) unter schwacher Bräunung. (LIEBIGS Ann. **404**. 180—85. 9/4. [3/3] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Heinrich Biltz, *Die Salzbildung der Barbitursäure und ihrer Derivate. V.* Die in den vorhergehenden Arbeiten näher studierte Salzbildung der Derivate des

Dimethyluramils, die ohne Carboxyl und am N in Stellung 7 acyliert sind, und deren Salze sich von der Enolform ableiten, haben Vf. zu einer vergleichenden Zusammenstellung von Salzen anderer Barbitursäurederivate veranlaßt (Literatur vgl. Original).

Barbitursäuren. Barbitursäure wirkt wesentlich als einbasische S. entsprechend Formel I. Sie kann aber auch zweibasisch sein und liefert ein Disilbersalz der Formel II. — *1,3-Dimethylbarbitursäure* ist ebenfalls vorwiegend einbasisch, ein Disilbersalz wurde bisher nicht dargestellt. — Die Iminwasserstoffatome der Barbitursäuren haben nur eine sehr geringe Acidität. Im Einklange damit steht, daß *Monobrombarbitursäure* eine einbasische (entsprechend Formel III.), *Dibrombarbitursäure* gar keine S. mehr ist. — *5-Nitrobarbitursäure* dagegen ist eine sehr starke Nitrosäure, bildet gelbe Salze der Formel IV., kann aber auch zwei weitere H-Atome durch Metall ersetzen und somit auch dreibasisch wirken; entsprechend ist auch die *1,3-Dimethyl-5-nitrobarbitursäure* eine starke einbasische S.

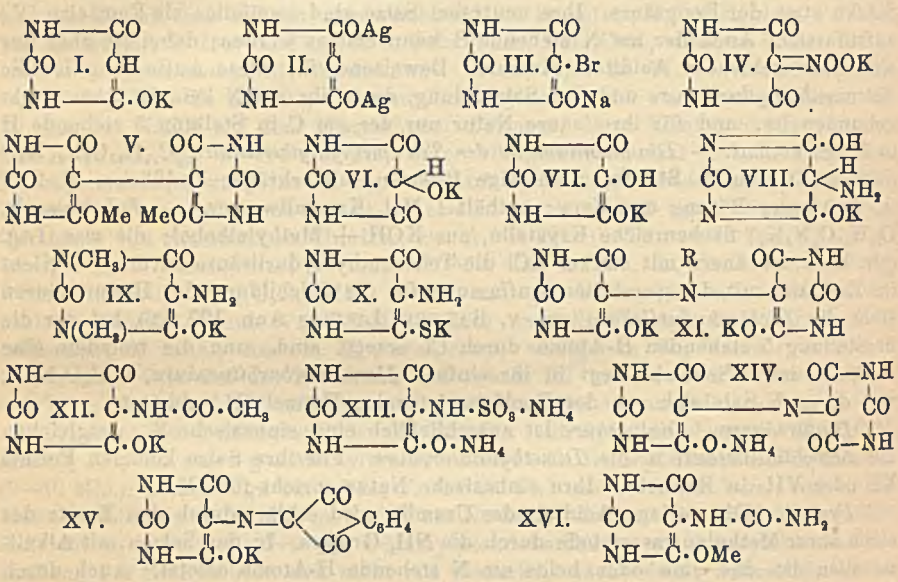
Hydurilsäuren. Die als 5,5-Dibarbitursäure erkannte *Hydurilsäure* ist als einbasische S. außerordentlich stark, ihre sauren Salze bilden sich dementsprechend aus ihr mit Metallchloriden und -sulfaten; als zweibasische S. entspricht sie an Stärke etwa der Essigsäure. Ihre neutralen Salze sind zweifellos als Enolsalze (V.) aufzufassen. Auch der am N stehende H kann ersetzt werden; dabei ist aber nur eine sehr schwache Acidität wirksam. Beweisend für diese Auffassung ist die *Tetramethylhydurilsäure* und ihre Salzbildung, da in ihr am N kein H-Atom direkt gebunden ist, und für ihre saure Natur nur der am C in Stellung 5 stehende H in Frage kommt. — *Diammoniumsalz der Tetramethylhydurilsäure*, $C_{12}H_{30}O_6N_6$, H_2O (hergestellt von K. Strufe), vierseitige Prismen mit schräger Endfläche, F. 272° (k. Th.) unter Rötung und Zers.; enthält 1 Mol. Krystallwasser. — *Dikaliumsalz*, $C_{12}H_{12}O_6N_4K_2$, flächenreiche Krystalle, aus KOH + Methylalkohol; die wss. Lsg. gibt beim Ansäuern mit starker HCl die Tetramethylhydurilsäure zurück. — Nicht im Einklang mit der gegebenen Auffassung für die Salzbildung der Hydurilsäuren steht die *Dichlorhydurilsäure* (vgl. v. Baeyer, Liebigs Ann. **127**. 26), bei der die in Stellung 5 stehenden H-Atome durch Cl ersetzt sind, und die trotzdem eine starke S. ist. Vielleicht liegt in ihr einfach *Monochlorbarbitursäure*, $C_4H_3O_3N_2Cl$, vor, deren K-Salz sich von der Enolformel (analog Formel III.) ableitet.

Dialursäuren. Dialursäure ist ausschließlich eine einbasische S., desgleichen die *Acetyldiallursäure* u. die *Dimethyldialursäure*. Für ihre Salze kommen Formel VI. oder VII. in Betracht. Ihre einbasische Natur spricht für IX.

Uramile. Die geringe Acidität der Uramile wird erklärt durch den Ersatz des einen ihrer Methylenwasserstoffe durch die NH_2-Gruppe. In den Salzen mit Alkalimetallen ist das eine oder beide am N stehende H-Atome ersetzt. Auch durch Einw. von 50%ig. KOH auf Uramil konnte Strufe kein Trikaliumsalz, sondern nur das Dikaliumsalz, $C_4H_3O_3N_3K_2$, $2H_2O$, erhalten. Aus der Tatsache, daß im Uramildikaliumsalz das in Stellung 5 stehende H-Atom nicht mehr durch Metall ersetzt werden kann, könnte man folgern, daß die 2 K-Atome nicht am N stehen, sondern, entsprechend Formel VIII, am O, doch fehlt zurzeit hierfür der Beweis. — Aber auch das am C-Atom 5 befindliche H-Atom ist sauer; das konnte K. Strufe durch Herst. eines *Monokaliumsalzes von 1,3-Dimethyluramil*, $C_6H_8O_3N_3K$ (IX.), zeigen: sechsseitige Tafeln. Das 1,3-Dimethyluramil hat aber nur schwach saure Eigenschaften, aus konz. Na_2CO_3-Lsg. macht es keine CO_2 frei, aus seiner Lsg. in KOH wird es durch CO_2 gefällt. — Entsprechend lieferte *1-Methyluramil* (nach Verss. von J. Kartte) ein Dikaliumsalz, $C_5H_5O_3N_3K_2$; Prismen. — Insgesamt lehren die Verss. mit Uramilen, daß der Iminowasserstoff unter dem Einfluß der zwei benachbarten CO stärker sauer ist, als der am C in 5 stehende H; nur wenn er fehlt, tritt die geringere Acidität des letzteren in Wirksamkeit. — Dem Uramil

entspricht vollkommen *4-Thiouramil* und *1,3-Dimethylthiouramil.* Nur sind sie starke, einbasische SS. Die Monosalze von Thiouramil besitzen die Enolformel X. Wie auch sonst, ist bei den Thiouramilen das Sulfhydryl viel stärker sauer als das Hydroxyl der Uramile. — Das in den vorhergehenden Arbeiten geschilderte Entstehen von Benzenylderivaten aus Uramilen findet eine glatte Formulierung, wenn die Enolformel der Uramile benutzt wird. — Der einbasischen Natur der Uramile entspricht die zweibasische der *Dibarbituralkamine,* deren Salze wohl wie XI. zu formulieren sind.

Acylierte Uramile und Thionursäuren. Die durch Eintritt von NH_2 in Stellung 5 der Barbitursäuren verursachte Abschwächung der sauren Natur kann durch Eintritt saurer Gruppen, wie Acyl, Carboxyl, Sulfo in die NH_2-Gruppe ausgeglichen werden; vielfach können sogar stärkere SS. als die Barbitursäuren selbst entstehen. *7-Acetyluramil* z. B. zers. Carbonate und bildet ein Monokaliumsalz XII. — Die in einer der vorhergehenden Arbeiten beschriebenen Dimethyluramil-7-carbonsäureester sind starke, einbasische SS. Ihnen analog sind die zweibasischen *Thionursäuren* (vgl. XIII.). Beweisend für diese Formel des thionursauren Ammoniumsalzes sind die Salze der 1,3-Dimethylthionursäure, da sie außer dem H-Atome der



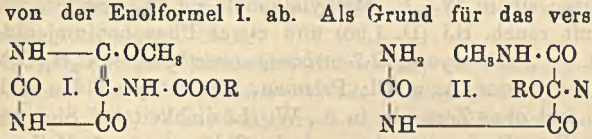
Sulfogruppe nur noch das eine am C-Atom 5 stehende H-Atom ersetzbar haben. — K. Strufe erhielt das *Diammoniumsalz der 1,3-Dimethylthionursäure,* $C_6H_{15}O_6N_5S + 2H_2O$, aus Dimethylalloxan und Ammoniumsulfit; Nadeln, aus W.; gibt bei 2-stdg. Erhitzen auf 105° das Krystallwasser ab, ohne daß NH_3 abgespalten wurde. — J. Kartte stellte das *Diammoniumsalz der 1-Methylthionursäure,* $C_5H_{13}O_6N_5S$, her; aus Methylalloxanmonohydrat mit Ammoniumsulfit, konz. NH_3-Lsg. und SO_2; Prismen, aus W., färbt sich beim Erhitzen dunkler, ohne F.; sll. in W., unl. in A.; rötet sich allmählich beim Aufbewahren im Exsiccator schwach.

Purpursäuren usw. Wie die sauren Substituenten an der NH_2-Gruppe des Uramils wirkt der mit Doppelbindung gebundene Alloxanrest in den Murexiden. Die *Purpursäure* (XIV.) ist eine starke S. u. übertrifft die Barbitursäure. — Analog ist das *Diketohydrindylidenuramil,* deren K-Salz (XV.) beständig ist.

Pseudoharnsäuren. Dieselben sind starke einbasische SS. u. bilden Salze der Formel XVI. Ebenfalls von der Enolform bilden sich die Salze der 1,3-Dimethyl-

pseudoharnsäure ab. Analog verhält sich *Thiopseudoharnsäure*, deren Salze ebenfalls nicht durch Essigsäure zu spalten sind. Ein Methylester dieser S. mit CH_3 am S besitzt nicht mehr die stark saure Natur der freien S.; die sich von ihm ableitenden Salze werden durch Essigsäure gespalten. (LIEBIGs Ann. **404**. 186—99. 9/4. [3/3.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Heinrich Biltz, *Uramilcarbonsäureester und 1-Methyluramilcarbonsäureester. VI.* Nach Verss. von **Josef Kartte** und **K. Strufe**.) Vf. hat den in einer der vorhergehenden Arbeiten beschriebenen 1,3-Dimethyluramilcarbonsäureestern analoge Derivate aus Uramil und Monomethyluramil erhalten. — Die Uramil-7-carbonsäureester und die daraus erhaltenen 5-Alkoxyuramil-7-carbonsäureester haben dieselbe Konstitution, wie die oben beschriebenen Verbb. der Dimethylreihe. Abweichend aber verhält sich das Ag-Salz CH_3J gegenüber, indem es einen Methyläther liefert, der sich durch NH_3 schon bei Zimmertemp. verseifen läßt und deshalb entsprechend Formel I. das CH_3 an O gebunden hält. Die Salze leiten sich wahrscheinlich ebenfalls von der Enolformel I. ab. Als Grund für das verschiedene Verhalten



der Salze der Dimethyluramilcarbonsäureester einerseits, andererseits der Uramilcarbonsäureester nimmt Vf. Einflüsse an, die jedenfalls durch eine Veränderung in der Stärke der Bindungskräfte durch die am N stehenden Methyle bedingt sind. Die Monomethylderivate entsprechen vollkommen den besprochenen Stoffen. — Mit NH_3 und Aminen geben die 5-Alkoxyuramilcarbonsäureester salzartige Verbb., die durch SS. in ihre Komponenten gespalten werden. NH_3 u. Amine stehen in ihnen jedenfalls am N in Stellung 1. — Die 5-Alkoxy-1-methyluramilcarbonsäureester nehmen ebenfalls nur 1 Mol. NH_3 oder Amin auf, geben sie aber unter dem Einfluß von SS. nicht wieder ab, sie sind also unter fester Bindung in das Molekül eingetreten. Aus den NH_3-Verbb. wird durch NOH $CH_3 \cdot NH_2$ abgespalten, durch $Ba(OH)_2$ wird Mesoxalsäure herausgelöst; beide Rkk. werden unter Annahme der Formel II. verständlich.

Experimentelles. *Uramil-7-carbonsäurealkylester. Uramil-7-carbonsäureäthylester*, $C_7H_9O_5N_3$, B. aus einer violettfarbigen Lsg. von 5 g Uramil in 53 ccm 2-n. NaOH (3 Mol.) mit 6 g Chlorameisensäureäthylester u. Ansäuern mit HCl; Prismen, die oft zu Pyramiden endigen, F. 228° (k. Th.); Löslichkeit in W. 2,5 bei Siedehitze, mäßig l. in A., weniger in Eg., Aceton, Essigsäureanhydrid, Bzl., kaum oder unl. in Essigester, Chlf., Ä. — $C_7H_8O_5N_3 \cdot K$, feines Pulver, aus A. + 50%ig. KOH. — $C_7H_8O_5N_3 \cdot NH_4$, Prismen, aus W., zers. sich bei ca. 290—300° vollkommen unter Verkohlung; beim Kochen in wss. Lsg. entweicht kein NH_3. — Methylammoniumsalz, $C_7H_8O_5N_3 \cdot CH_3NH_3$, feine Kryställchen. — $C_7H_8O_5N_3Ag$, aus dem NH_4-Salz mit $AgNO_3$. — Uramil-7-carbonsäureäthylester gibt mit rauch. HJ (D. 1,96) und etwas Phosphoniumjodid auf dem Wasserbade jodwasserstoffsaures Uramil, Rhomboeder, zers. sich mit A. oder W. unter B. von *Uramil*, Zers. oberhalb 300°. — *Methyläther des Uramilcarbonsäureäthylesters* (I.), $C_8H_{11}O_5N_3$, B. aus dem Ag-Salz des Uramilcarbonsäureäthylesters mit CH_3J im Rohr bei Wasserbadtemp.; lanzettliche Blättchen, aus W. oder A., F. 224° (k. Th.), reichlich l. in W., weniger in A., Aceton, Essigsäureanhydrid, kaum oder unl. in Essigester, Chlf., Ä. — Bei der Verseifung des Äthers mit konz. NH_3-Lsg. durch Einengen im Vakuumexsiccator entsteht das NH_4-Salz des Uramilcarbonsäureäthylesters. Bei der Reduktion des Methyläthers mit rauch. HJ auf dem Wasserbade entsteht Uramil. — *Uramil-7-*

carbonsäuremethylester, $C_6H_7O_5N_3$, B. ebenso mit Chlorameisensäuremethylester; Prismen mit rechteckig angesetzter Endfläche, aus 15 Tln. W., F. 237—238° (k. Th.) unter geringer Zers.; mäßig l. in W. (Löslichkeit bei Siedehitze ca. 7); weniger in A., Methylalkohol, unl. in Chlf., Ä. — Verss., die Uramilcarbonsäureester in Pseudoharnsäure überzuführen, gelangen auf keine Weise. Die neueren Erfahrungen der Vff. führen zu dem Schluß, daß am N stehendes Carboxyl wesentlich von einem am C stehenden Carboxyl verschieden ist.

5-Alkoxyuramil-7-carbonsäureester. 5-Äthoxyuramil-7-carbonsäureäthylester, $C_9H_{13}O_6N_3$, B. aus Uramilcarbonsäureäthylester und absol. A. beim Einleiten von Cl unter Wasserkühlung; Prismen mit Endpyramiden, aus W., F. 198—199° (k. Th.) unter geringer Zers.; sll. in A., Methylalkohol, W., Aceton, Essigester, ll. in Eg., Essigsäureanhydrid, wl. in Chlf., Toluol, unl. in Ä. Bei der Reduktion mit HJ (D. 1,5) entsteht Uramilcarbonsäureäthylester; energische Reduktion führt zum Uramil. — *5-Methoxyuramil-7-carbonsäureäthylester*, $C_8H_{11}O_6N_3$, B. ebenso mit Methylalkohol; Prismen mit mehreren schrägen Endflächen, aus W., F. 210° (k. Th.) unter schwacher Zers.; sll. in W., A., Methylalkohol, Eg., Essigester, wl. in Chlf., unl. in Ä. Gibt mit rauch. HJ (D. 1,96) und etwas Phosphoniumjodid auf dem Wasserbade Uramil. — *5-Äthoxyuramil-7-carbonsäuremethylester*, $C_8H_{11}O_6N_3$, B. aus Uramilcarbonsäuremethylester, A. u. Cl; Prismen, die in Pyramiden endigen, aus W., F. 215° (k. Th.) fast ohne Zers.; ll. in A., W. (Löslichkeit bei Siedetemp. ca. 7), Aceton; weniger in Eg., Essigester, kaum l. in Chlf., Ä. — *5-Methoxyuramil-7-carbonsäuremethylester*, $C_7H_9O_6N_3$, B. ebenso mit Methylalkohol; Rhomboeder, oft verzwillingt, aus W., F. 212° (k. Th.); ll. in W., A., Methylalkohol, Eg.; weniger in Aceton, Essigester; nicht merklich in Chlf., Ä.

Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf die 5-Alkoxyuramil-7-carbonsäurealkylester. Ammoniumsalz des 5-Äthoxyuramilcarbonsäureäthylesters, $C_9H_{12}O_6N_3 \cdot NH_4$, B. beim Einleiten von NH_3 in ein Gemisch des Esters mit absol. A. u. Einengen im Vakuumexsiccator; Drusen von Pyramiden, die in spitze Pyramiden ausgehen, aus wenig W., F. 152—155° (unscharf); ll. in W., A., Essigester, wl. in Bzl., Chlf., unl. in Ä. Gibt mit verd. HCl den Ester zurück. — *Methylammoniumsalz*, $C_9H_{12}O_6N_3 \cdot CH_3NH_3$, fein krystallinisches Pulver, F. 155° unter beginnender Zers.; ll. in W., weniger in A., Aceton, Essigester, Chlf., unl. in Bzl., Ä. Gibt mit HCl den Ester zurück. — Beim Erhitzen von Äthoxyuramilcarbonsäureäthylester mit alkoh. Methylaminlsg. auf dem Wasserbade entsteht eine Verb. vom F. 185°, sechsseitige Täfelchen, die nicht aufgeklärt werden konnte. — *Äthylammoniumsalz des 5-Methoxyuramilcarbonsäureäthylesters*, $C_8H_{10}O_6N_3 \cdot C_2H_5NH_3$, F. 168—170° unter Blasenbildung; ll. in W., Eg., weniger in A., Essigester, Chlf., unl. in Bzl., Toluol, PAe., Ä. Gibt mit HCl den Ester zurück.

1-Methyluramil-7-carbonsäurealkylester. 1-Methyluramilcarbonsäureäthylester, $C_8H_{11}O_5N_3$, B. aus 1-Methyluramil in 2-n. NaOH mit Chlorameisensäureäthylester und Ansäuern mit konz. HCl; undeutlich ausgebildete Blättchen von rhombischem Umriß, aus W., F. 205° (k. Th.); mäßig ll. in W., A., Aceton, weniger in Essigester; kaum l. in Chlf., Bzl., Ä. — NH_4-Salz, $C_8H_{14}O_5N_4$; Prismen, aus W., F. 256° (k. Th.) unter Rötung und Blasenbildung. — *Methylammoniumsalz*, $C_9H_{16}O_5N_4$; rechteckige Blättchen, aus A., F. 240° (k. Th.) unter Aufschäumen. — $C_8H_{10}O_5N_3 \cdot Ag$; feines Pulver, sehr empfindlich gegen Temperaturerhöhung. Gibt mit CH_3J im Rohr bei Wasserbadtemp. den *Methyläther des 1-Methyluramilcarbonsäureäthylesters*, $C_9H_{13}O_5N_3$, vierseitige Prismen, aus A., beginnt bei 198° zu sintern, schm. bei 206° (k. Th.) unter Tiefrotfärbung; ll. in A., Aceton, Essigester; weniger in W., Chlf.; unl. in Ä. Kann durch Erwärmen mit NH_3 auf dem Wasserbade nicht verseift werden. Gibt mit rauch. HJ auf dem Wasserbade *1-Methyluramil*, F. 272° (k. Th.) unter völliger Zers. Daraus folgt, daß das zweite Methyl nicht an den N getreten ist. — *1-Methyl-*

uramilcarbonsäuremethylester, $C_7H_9O_5N_3$, B. analog; schmale Blättchen, aus W., F. 232° (k. Th.) unter geringer Zers.; zll. in W., weniger in A., Aceton, Essigester; kaum oder unl. in Bzl., Chlf., Ä. — NH_4-Salz, $C_7H_{12}O_5N_4$; unregelmäßige Blättchen von sechsseitigem Umriß, aus W., F. 255° (k. Th.) unter Aufschäumen und starker Rötung.

5-Alkoxy-1-methyluramil-7-carbonsäurealkylester. 5-Äthoxy-1-methyluramilcarbonsäureäthylester, $C_{10}H_{15}O_6N_3$, B. aus Methyluramilcarbonsäureäthylester und absol. A. beim Einleiten von Cl; sechsseitige Prismen mit schiefen Endflächen, aus W., F. 146° (k. Th.) unter Rötung; ll. in W., A., Essigester, Aceton, Essigsäureanhydrid, weniger in Chlf., unl. in Ä. — *5-Methoxy-1-methyluramilcarbonsäureäthylester*, $C_9H_{13}O_6N_3$, B. ebenso mit Methylalkohol; vierseitige Prismen mit schrägen Endflächen, aus Methylalkohol, F. 130°. — *5-Äthoxy-1-methyluramilcarbonsäuremethylester*, $C_9H_{13}O_6N_3$, B. aus Methyluramilcarbonsäuremethylester und A., Täfelchen von rhombischem Umriß, aus A., F. 185° (k. Th.) unter schwacher Rötung. — *5-Methoxy-1-methyluramilcarbonsäuremethylester*, $C_8H_{11}O_6N_3$, B. ebenso mit Methylalkohol; flächenreiche Krystalle von der Form des Kupfervitriols, aus W., F. 212° (k. Th.) unter schwacher Rötung.

Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf die 5-Alkoxy-1-methyluramil-7-carbonsäurealkylester. α-Methylamino-γ-ureido-β-äthoxymalonylaminocarbonsäureäthylester, $C_{10}H_{18}O_6N_4$ (II.), B. aus 5-Äthoxy-1-methyluramilcarbonsäureäthylester in konz. NH_3-Lsg. beim Einengen im Vakuumexsiccator; unregelmäßige Tafeln von sechsseitigem Umrisse, aus W., F. 198° (k. Th.) unter Aufschäumen. Mäßig ll. in W., A., Aceton, Chlf., Essigester, unl. in Bzl., Ä. Entsteht auch beim Sättigen einer alkoh. Lsg. des Esters mit NH_3 und Einengen auf dem Wasserbade. Wird bei 10 Minuten langem Kochen seiner Lsg. in starker HCl nicht verändert. Gibt, mit wenig starker NaOH befeuchtet, Methylamin ab. — *α-Methylamino-γ-methylureido-β-äthoxymalonylaminocarbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{20}O_6N_4$, B. aus Äthoxy-1-methyluramilcarbonsäureäthylester in absol. A. mit alkoh. 33%ig. Methylaminlsg. beim Einengen im Exsiccator; Täfelchen von sechsseitigem Umriß, aus W., F. 190° (k. Th.) unter Zers. Wird durch sd. HCl nicht verändert; ll. in Aceton, weniger in W., A., Essigester, Chlf., unl. in Ä. — *α-Methylamino-γ-ureido-β-methoxymalonylaminocarbonsäureäthylester*, $C_9H_{16}O_6N_4$, B. aus Methoxy-1-methyluramilcarbonsäureäthylester in alkoh. NH_3-Lsg. beim Eindunsten im Vakuumexsiccator; sechsseitige Blättchen, aus W., F. 177°; spaltet mit starker NaOH, namentlich bei schwachem Erwärmen, Methylamin ab. — *α-Methylamino-γ-methylureido-β-methoxymalonylaminocarbonsäureäthylester*, $C_{10}H_{18}O_6N_4$, B. ebenso mit Methylaminlsg. Rechteckige Tafeln, aus W., F. 208° (k. Th.) unter Aufschäumen. Ll. in Chlf., Eg., A., weniger in W., Aceton, Essigester, unl. in Ä. Kann aus verd. HCl umkrystallisiert werden, ohne Methylamin zu verlieren. Wird durch Erhitzen mit $Ba(OH)_2$-Lsg. weitgehend gespalten unter B. von Mesoxalsäure. — *α-Methylamino-γ-methylureido-β-äthoxymalonylaminocarbonsäuremethylester*, $C_{10}H_{18}O_6N_4$, B. aus 5-Äthoxy-1-methyluramilcarbonsäuremethylester u. alkoh. Methylaminlsg.; Blättchen von unregelmäßiger Gestalt, F. 214° (k. Th.) unter schwacher Bräunung.

1,7-Dimethyluramil konnte nicht mit Chlorameisensäureestern und NaOH in Rk. gebracht werden; offenbar stört das in Stellung 7 stehende Methyl. (LIEBIGS Ann. **404**. 199—218. 9/4. [3/3.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

A. Haller und **Edouard Bauer**, *Einwirkung von Natriumamid auf die Allyldialkylacetophenone. Allgemeine Methode zur Synthese der Trialkylpyrrolidone.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 71; C. **1909**. I. 647.) Das *Allyldimethylacetophenon* läßt sich entgegen den früheren Beobachtungen der Vff. (l. c.) dennoch durch Na-Amid spalten, wenn man folgende Arbeitsweise befolgt, d. i. eine zu

große Menge Lösungsmittel vermeidet. Man versetzt gleiche Vol. Keton und Bzl. in 4 gleichen Portionen mit der theoretischen Menge feingepulverten Na-Amids, kocht 4—5 Stdn. am Rückflußkühler, zers. das Reaktionsprod. vorsichtig durch W., neutralisiert die Fl. genau, sättigt sie mit Ammoniumsulfat und erschöpft sie mit Ä. Es bildet sich hierbei *3,3,5-Trimethylpyrrolidon-2*,

$$C_7H_{13}ON = (CH_3)_2\overline{C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO},$$

weiße Nadeln aus Ä. + PAe, F. 92°, Kp.$_{16}$ 123—124°, beständig gegen sd. alkoh. Kalilauge und Bromwasser, sowie gegen Na u. A. Durch konz. HCl im Rohr bei 120° wird das Trimethylpyrrolidon zur *α,α-Dimethyl-γ-aminovaleriansäure* aufgespalten; Chlorhydrat, $C_7H_{15}O_2N\cdot HCl = CH_3\cdot CH(NH_2HCl)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot COOH$, farblose Krystalle, F. 164°. $(C_7H_{15}O_2N\cdot HCl)_2PtCl_4$, orangegelbe Nadeln. Die wss. Lsg. des Chlorhydrats regeneriert bei der Einw. von Alkalien das obige Pyrrolidon vom F. 92°. Der Äthylester der Dimethylaminovaleriansäure ist unbeständig; das Chlorplatinat, $(C_9H_{19}O_2N\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet orangegelbe Blättchen.

N-Methyl-3,3,5-trimethylpyrrolidon, $(CH_3)_2\overline{C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot CO}$, aus dem Trimethylpyrrolidon, Na-Amid und CH_3J in äth. Lsg., sehr bewegliche Fl., Kp.$_{15}$ 92—96°. — Bei der Oxydation des Trimethylpyrrolidons durch $KMnO_4$ bei 50° erhält man *3,3,5-Trimethyl-5-oxypyrrolidon*,

$$C_7H_{13}O_2N = (CH_3)_2\overline{C\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot NH\cdot CO},$$

Krystalle aus W., F. 165°, ll. in W., A., Bzl., swl. in Ä., unl. in PAe., wird durch HCl im Rohr bei 110° in NH_4Cl und *Mesitonsäure*, $(CH_3)_2C(COOH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, F. 74°, gespalten. Die Oxydation des Trimethylpyrrolidons durch HNO_3, D. 1,25, führt zur Dimethylmalonsäure. — Das 3,3,5-Trimethylpyrrolidon-2 läßt sich durch Behandeln der Mesitonsäure mit Phenylhydrazin und Reduktion des gebildeten Phenylhydrazons mittels Na-Amalgam in alkoh., stets essigsauer zu erhaltenden Lsg. bei 5—8° synthetisieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1086—92. [20/4.*].)

DÜSTERBEHN.

Alex. Naumann, *Reaktionen in nichtwässerigen Lösungen. VII. In Benzonitril.* (Forts. von S. 635.) Nach Verss. von **Joh. Bapt. Kämmerer** (Mercurichlorid, Kobaltobromid, Silbernitrat), **Aug. Bertges** (Cadmiumchlorid, -bromid, -jodid, Mercuricyanid) und **Friedr. Becker** (Mercuribromid und -jodid). Das verwendete Benzonitril zeigte Kp. 190—191°; Kp$_{22}$·88°; Dielektrizitätskonstante 26. — Folgende Stoffe sind in Benzonitril l. (die wl. sind mit * bezeichnet): Aluminiumchlorid, Antimontrichlorid (gelb), *Ammoniumjodid, *Ammoniumsulfocyanid, *Bariumjodid, *Bleijodid, *Cadmiumchlorid, Cadmiumbromid, Cadmiumjodid, Chromtrioxyd, *Chromtrichlorid (gelb), Eisentrichlorid, Eisendichlorid (gelb), Kaliumjodid, Kaliumpermanganat (violettrot), *Kaliumsulfocyanid, *Kaliumcyanid, *Kaliumsilicofluorid, Lithiumbromid, Lithiumjodid, Kobaltochlorid (tiefblau), Kobaltobromid (tiefblau), Kobaltojodid (apfelgrün), *Cuprichlorid (braun), Cuprochlorid (braun), Cupribromid (grün), *Cuprinitrat, *Magnesiumchlorid, *Manganochlorid, *Natriumjodid, Natriumsulfocyanid, *Nickelochlorid (schwachgrün), *Nickelobromid (schwachgrün), Mercurichlorid, Mercuribromid, Mercurijodid, *Mercurojodid, Mercuricyanid, *Mercurisulfocyanid, Mercurinitrat, *Mercuronitrat, Silbernitrat, Wismuttrichlorid, Stannochlorid.

Brom löst sich in Benzonitril reichlich (braunrot), entweicht jedoch wieder beim Stehen. Ebenso verhält sich Jod; Lsg. braurot. Schwefel löst sich in der Wärme u. scheidet sich in der gleichen rhombischen Form ab wie aus CS_2. Bei 18° lösen 100 g Benzonitril: 0,06332 g $CdCl_2$; 0,857 g $CdBr_2$; 1,6295 g CdJ_2; 1,093 g $Hg(CN)_2$; ungefähr 105 g *Silbernitrat*. Unl. in Benzonitril sind: NH_4Cl, NH_4Br, NH_4NO_3,

$(NH_4)_2Cr_2O_7$, $BaCl_2$, $BaBr_2$, $Ba(NO_3)_2$, $PbCl_2$, $PbBr_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Cd(CN)_2$, $CdCl_2$, $CdBr_2$, $Cd(NO_3)_2$, Fe_2O_3, $Fe_2(OH)_6$, KCl, KBr, KNO_3, K_2CO_3, $KHCO_3$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, $KClO_3$, K_2SO_4, K-Ferri- und -ferrocyanid, K-Kobaltinitrit, Dikaliumorthophosphat, Kobaltosulfid, -sulfat, $CuSO_4$, LiCl, $LiNO_3$, $MnSO_4$, NaCl, NaBr, $NaNO_3$, NaOH, Na_2SO_4, Na_2SO_3, Na_2CO_3, Na-Tetraborat, Dinatriumorthophosphat, Nickelonitrat, Mercurochlorid, -bromid, $HgSO_4$, AgCl, AgBr, AgJ, $SrCl_2$, $SrBr_2$, $Sr(NO_3)_2$.

Krystallverbb. mit Benzonitril, Solvate. *Verb.* $CdCl_2$, $2\,C_6H_5 \cdot CN$, Pulver; l. in Benzonitril und Methylalkohol; verwittert an der Luft. — $CdBr_2$, $2\,C_6H_5 \cdot CN$, wie die Cl-Verb. — $HgCl_2$, $2\,C_6H_5 \cdot CN$. $HgCl_2$ löst sich unter schwacher Erwärmung, die Lsg. läßt sich leicht übersättigen; wasserklare, prismatische, optisch zweiachsige Krystalle durch langsames Verdunsten der Lsg.; l. in A.; verwittert leicht an der Luft; gibt im Vakuumexsiccator bei 45° fast das gesamte Benzonitril ab. — $3\,HgBr_2$, $2\,C_6H_5 \cdot CN$, Krystalle, u. Mk. sechsseitige Säulen. Verwittert an der Luft unter Abgabe von Benzonitril. Beim Erhitzen entweicht Benzonitril, aber auch *Mercuribromid* verflüchtigt sich (Analyse!). — *Mercurijodid* löst sich gelb; es scheiden sich gelbe Kryställchen aus, die allmählich rot werden. — $CoBr_2$, $2\,C_6H_5 \cdot CN$, hellbraun, wl. Eine konz. Lsg. scheidet bei Luftzutritt rotbraune, durchsichtige Krystalle der Zus. $CoBr_2$, $2\,C_6H_5 \cdot CN$, $6\,H_2O$ ab.

Rkk. in Benzonitril. *Kobaltobromid* wird beim Einleiten von Cl in das Chlorid verwandelt. Br u. J sind ohne Einw. H_2S fällt wenig schwarzes Kobaltosulfid; wird dann NH_3 eingeleitet, so erhält man reichliche Ausscheidungen des Sulfids u. von NH_4Br. NH_3 allein fällt die rosenrote, braunstichige Verb. $CoBr_2$, $4\,NH_3$; verliert beim Erhitzen NH_3. — Durch Einw. von CdJ_2 auf $CoBr_2$ schlägt die Farbe von Blau in Rot um. — Mit LiJ erfolgt die Umsetzung: $CoBr_2$ (blau) + 2 LiJ = 2 LiCl (krystallisiert) + CoJ_2 (apfelgrün gelöst). — Durch Mercurichlorid wird die Lsg. rot; man erhält violette Kryställchen. — Mit $AgNO_3$ erfolgt die Rk.: $CoBr_2$ (blau) + $2\,AgNO_3$ = 2 AgBr (ausgeschieden) + $Co(NO_3)_2$ (rot gelöst). — *Mercurichlorid* in Benzonitril reagiert nicht mit Halogenen u. mit Schwefel. H_2S gibt einen weißen, körnigen Nd. der *Verb.* $HgCl_2$, $2\,HgS$; wird im Licht allmählich grau, dann schwarz; sublimiert teilweise unter Hinterlassung von schwarzem HgS. Durch NH_3 entsteht die *Verb.* $HgCl_2$, $4\,NH_3$. Silbernitrat reagiert nach: $HgCl_2$ + $2\,AgNO_3$ = 2 AgCl (gefällt) + $Hg(NO_3)_2$. — *Mercuribromid* gibt beim Einleiten von H_2S in die Benzonitrillsg. die *Verb.* $HgBr_2$, $2\,HgS$, $2\,C_6H_5$; gelbe Kryställchen; zeigt u. Mk. Doppelbrechung; swl. HNO_3; l. in Königswasser unter Bromentw. — NH_3 liefert einen krystallinischen Nd. der Zus. $HgBr_2$, $2\,NH_3$. — Mit $AgNO_3$ erfolgt Umsetzung nach: $HgBr_2$ + $2\,AgNO_3$ = 2 AgBr (gefällt) + $Hg(NO_3)_2$ (gelöst). — In der mit H_2S gesättigten Lsg. von *Mercurijodid* in Benzonitril erzeugt NH_3 einen schwarzen Nd. von Mercurisulfid. — Während bei 18° 100 g Benzonitril 0,98 g Mercurijodid aufnehmen wird durch Zusatz von 0,5 g KJ zu 10 ccm Benzonitril die Löslichkeit auf ungefähr das 20fache erhöht; bei langsamem Eindampfen der Lsg. erhält man gelbe Krystalle der Zus. $2\,HgJ_2$, KJ, $5\,C_6H_5 \cdot CN$. — Mercuricyanid reagiert nicht gegen NH_3. — *Cadmiumchlorid* liefert mit NH_3 die *Verb.* $CdCl_2$, $2\,NH_3$ als weißen, voluminösen Nd.; gibt beim Stehen und Erwärmen NH_3 ab; l. in verd. Mineralsäuren; W. zers. in $Cd(OH)_2$ und NH_3. — Entsprechend liefert Cadmiumbromid die *Verb.* $CdBr_2$, $2\,NH_3$. — Cadmiumjodid gibt mit H_2S die *Verb.* CdJ_2, $2\,CdS$, weißer, bald gelb werdender Nd. — Durch NH_3 erhält man CdJ_2, $2\,NH_3$; weiß, krystallinisch. — *Silbernitrat* liefert mit Halogenen in Benzonitril die entsprechenden Halogenide. — Schwefel liefert beim Erwärmen samtbraunes Silberdisulfid. — Durch Einw. von H_2S entsteht Schwefel und Silbersulfid. — NH_3 ergibt die *Verb.* $AgNO_3$, $2\,NH_3$ unter starker Erwärmung; weißer, körniger Nd.; ll. in Benzonitril u. selbst in W. — Mit Kobaltochlorid erfolgt die Rk.: $2\,AgNO_3$ +

$CoCl_2$ (blau) = 2 AgCl (gefällt) + $Cd(NO_3)_2$ (rot gelöst). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1369—76. 9/5. [15/4.] Gießen.) JOST.

H. Kiliani, *„Gitalin" ein Gemenge.* (Vgl. S. 1089.) Vf. beschreibt eine Reihe von Verss., durch welche es ihm gelungen ist, das Gitalin in mehrere unter sich verschiedene Stoffe zu zerlegen. Diese Bestandteile des Gitalins unterschieden sich nach ihrer Trennung durch ihre physiologische Wrkg., ihre Wasserlöslichkeit und ihre Hydrolyse. Nach Ansicht des Vfs. kann das von KRAFT angegebene Verf. zur Isolierung des Gitalins aus den Digitalisblättern überhaupt kein einheitliches Prod. liefern. Auch die von KRAFT empfohlene Reinigung über das Hydrat kann nur eine teilweise sein; außerdem geht bei dieser Reinigung gerade ein wesentlicher Prozentsatz der hauptsächlich wirksamen, bisher nur amorph erhaltenen Substanz in den Mutterlaugen des Hydrats verloren. Das vom Vf. abgeschiedene, gut krystallisierende und leicht spaltbare Hydrat dürfte nach seinem ganzen Verhalten in ziemlich naher Beziehung zu dem früheren β-Digitoxin des Vfs. stehen. Der in Chlf. unl. Anteil, der vom Vf. durch das Methylalkohol-Ä.-Chlf.-Verf. aus dem Gitalin abgeschiedenen Krusten, das Anhydrogitalin von KRAFT ist nach Ansicht des Vfs. nicht erst nachträglich aus einem Bestandteil des Gitalins durch Wasseraustritt entstanden. (Arch. der Pharm. **252**. 13—26. 2/4. Freiburg i. B. Med. Abt. d. Univ.-Lab.) DÜSTERBEHN.

H. Kiliani, *Über Digitalinum verum.* Zur Reinigung des Rohglucosids löst man dieses in 3 Tln. k. Methylalkohol und gibt zur Lsg. 6 Tle. W.; nach zweitägigem Stehen bringt man den körnigen Nd. auf eine Nutsche, läßt 24 Stdn. abtropfen, saugt ab und wäscht mit 10%ig. Methylalkohol nach. Dieser Reinigungsprozeß wird mindestens einmal wiederholt. Das so gereinigte, vakuumtrockne Digitalinum verum soll in fein pulverisiertem Zustande an k. Chlf. im Laufe einer Stde. nicht mehr als 1% abgeben. Der F. betrage 212—214° (unter Blasenbildung). — Die Spaltung des gereinigten Digitalinum verum führt man in der Weise aus, daß man 1 Tl. des Glucosids in 10 Tle. Spaltungssäure, bereitet aus 100 ccm W., 100 ccm 96%ig. A. und 20 ccm konz. HCl, einträgt, und die Fl. eine Stde. am Rückflußkühler im sd. Wasserbade erhitzt. Nach 18—24 Stdn. wird das auskrystallisierte *Digitaligenin* abgesaugt und mit 30%ig. A. ausgewaschen; Ausbeute 35—38%. Gereinigt wird das rohe Digitaligenin durch Umkrystallisieren aus 85%ig. A. — Es gelang dem Vf. jetzt, die bei der Spaltung entstehende d-Glucose in krystallinischer Form zu isolieren. (Arch. der Pharm. **252**. 26—32. 2/4. Freiburg i. B. Med. Abt. d. Univ.-Lab.) DÜSTERBEHN.

Charles Horne Warner, *Formaldehyd als ein Oxydationsprodukt der Chlorophyllextrakte.* (Vgl. USHER, PRIESTLEY, Proc. Royal Soc. London. Serie B. **77**. 369; **78**. 318; **84**. 101; C. **1906**. I. 1441; II. 1851; **1911**. II. 1155; sowie SCHRYVER, Proc. Royal Soc. London. Serie B. **82**. 226; C. **1910**. I. 1366.) Vf. bediente sich für seine Verss. der von SCHRYVER (l. c.) angegebenen Methodik, durch Verdunsten von äth. oder petroleumäth. Chlorophyllextrakten auf Glasplatten Chlorophyllfilms herzustellen. Zum Nachweise des Formaldehyds diente gleichfalls die von SCHRYVER angegebene Probe. Als Resultat über die *Formaldehydbildung aus Chlorophyll* ergab sich, daß die photochemische Entw. von Formaldehyd, die bei der Belichtung von Chlorophyllfilms in Ggw. von CO_2- und wasserdampfhaltiger Luft beobachtet worden ist, ausschließlich der Zers. der Films unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs zuzuschreiben ist. Setzt man die Chlorophyllfilms in einer feuchten Atmosphäre von Stickstoff oder von CO_2 der Belichtung aus, so wird kein Chlorophyll gebildet. Es besteht also heute geringe Wahrscheinlichkeit, daß eine

Photosynthese des Formaldehyds aus Kohlendioxyd durch Chlorophyll außerhalb der Pflanze möglich ist. — Die nur in Ggw. von Sauerstoff erfolgende B. von Formaldehyd, d. h. dieser Oxydationsprozeß ist begleitet von einem Ausbleichen der Films und wird wohl durch die Einw. von *Wasserstoffsuperoxyd* hervorgerufen, denn die ausgeblichenen oxydierten Films setzen Jod in Freiheit, und andererseits erreicht man ohne Belichtung dieselbe B. von Formaldehyd und das Ausbleichen durch zugegebenes Wasserstoffsuperoxyd im Dunkeln. Die Kohlensäure ist an diesen BB. nicht beteiligt, denn in sauerstofffreier, feuchter CO_2-Atmosphäre treten sie nicht ein. — Das Bleichen von *Carotinfilms* (vgl. WILLSTÄTTER und ESCHER, Ztschr. f. physiol. Ch. **64.** 47; C. **1910.** I. 745) ist gleichfalls mit einer B. von Formaldehyd verbunden. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **87.** 378—85. April. [3/2.] Imperial College of Science and Technology.) FRANCK.

Harold Wager, *Die Einwirkung von Licht auf Chlorophyll.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Vf. versuchte, durch seine Unterss. Aufklärung zu schaffen über die B. von Zucker u. Stärke in der Pflanze durch das Chlorophyll u. über den Anteil, den die Formaldehydbildung an diesem Wege der Synthese hat. Setzt man Chlorophyll dem Licht aus, so werden zwei Substanzen gebildet: ein Aldehyd oder ein Gemenge von Aldehyden und eine Substanz, die aus Jodkalium Jod freimacht. Man kann dies sehr leicht demonstrieren, indem man mit Chlorophyll getränkte Papierstreifen dem Licht aussetzt u. sie einmal in SCHIFFs Lsg. legt, wobei Tiefrosafärbung eintritt, u. indem man sie in 10%ig. KJ-Lsg. legt, in der sie eine rotblaue Färbung hervorrufen. Die Bleichung des Chlorophylls wird weniger durch die Strahlen im blauen Ende des Spektrums als durch die des roten hervorgerufen, mit welcher Änderung ein entsprechender Wechsel in den Aldehyd- u. Jodkalirkk. parallel geht. Jedoch wird durch 8—10-mal so lange Belichtung mit den blauen Strahlen der gleiche Effekt wie mit den roten erreicht. Die Bleichung und die entsprechenden Zersetzungsprodd. sind also wahrscheinlich der photosynthetischen Wirksamkeit des Chlorophylls in den verschiedenen Teilen des Spektrums proportional. Nach den Verss. des Vf. ist der Nachweis des Formaldehyds nicht eindeutig, er scheint vielmehr in einem Gemisch von Aldehyden nur in kleiner Menge enthalten zu sein. Die oxydierende Substanz scheint nicht Wasserstoffsuperoxyd zu sein, sondern ein *organisches Peroxyd des Chlorophylls.* Die Chlorophyllbleichung in situ an toten grünen Blättern u. Algen ergibt die gleichen Resultate wie die Chlorophyllextrakte. Es gelang Vf. auch der Nachweis der gleichen Prodd. an der lebenden Pflanze, indem er die frischen Blätter von Oxalis acetosella mit einer Linse belichtete. Die Zers. des Chlorophylls ist unabhängig von der Ggw. von Kohlensäure, dagegen ist die Anwesenheit von Sauerstoff erforderlich, so daß man den Sauerstoffverbrauch von Chlorophyllsgg. zur Gasanalyse an Stelle von Kalilauge u. Pyrogallol verwerten kann. Durch eine Lsg. von H_2O_2 wird Chlorophyll im Dunkeln nur langsam oxydiert, schneller im Licht, doch ist diese Einw. nicht stärker als die von Sauerstoff im Licht. Eine rapide Oxydation unter B. von Aldehyden tritt ein, wenn man im Dunkeln mit einer verd. Kaliumpermanganatlsg. unter Zusatz von wenigen Tropfen H_2SO_4 behandelt. Belichtet man Jodkaliumstärkepapier unter einem blauen Lichtfilter, so wird das Papier rotblau, dagegen nicht unter einem roten Filter. Taucht man aber das Jodkaliumstärkepapier vorher in Chlorophyllextrakt und belichtet es dann unter rotem Filter, so tritt auch hier Rk. ein. Vf. kommt auf Grund seiner Verss. zu folgenden wichtigen Schlüssen: Der bei der Belichtung von Chlorophyll gebildete Aldehyd ist das Prod. einer photochem. Zers. oder Photooxydation des Chlorophylls und nicht das Prod. einer direkten Photosynthese aus Kohlensäure mit W. Daher sind auch die in der lebenden Pflanzenzelle entstehenden Zucker u. Stärke weniger durch direkte Photosynthese aus CO_2 u. H_2O erzeugt, als viel-

mehr Polymerisationsprodd. des primär aus dem Chlorophyll durch Oxydation entstehenden Aldehyds. (Proc. Royal Soc. London **87**. 386—407. April. [6/2.].)
FRANCK.

J. W. van Iterson-Rotgans, *Das T,x-Diagramm des Systems Benzol-Chinin.* (Kurzes Ref. nach Chemisch Weekblad s. C. **1913**. II. 2139.) Der eutektische Punkt der Schmelzkurve Benzol-Chinin wurde bei 5,3° gefunden. Zwischen 5,3 und 48° koexistiert mit der Lsg. die Verb. I, die in 2 Krystallformen existiert. Über 48° tritt die kolloidartige Modifikation II auf, deren Brechungsindex in ihrem ganzen ausgedehnten Existenzgebiet dem der Lsg. gleich ist. Die Zus. des festen durchsichtigen Stoffes II ändert sich stetig mit der der koexistierenden Lsg., er verhält sich wie eine homogene Mischphase. II ist wahrscheinlich entweder ein Kolloid oder eine Lsg. sehr hoher Viscosität. Unter gewissen Bedingungen zeigt sich Doppelbrechung, die wie bei Kolloiden aus einer Formveränderung erklärt werden kann. Bei 64° wandelt sich II + I um in II + III. In sd. Bzl. lösen sich 18,0% Chinin. Schon in 1%ig. benzolischer Lsg. ist Chinin merkbar dissoziiert. (Ztschr. f. physik. Ch. **87**. 305—22. 21/4. [16/2.] Heerlen [Holland].)
LEIMBACH.

Fritz Lippich, *Über die Abspaltung von Kohlensäure aus Eiweißkörpern.* Leucinursäure, Alanursäure, Parhämoglobin, Eieralbumin, Serumglobulin, Elastin und Keratin wurden 8—27 Stdn. lang mit 33%ig. H_2SO_4 und mit 28%ig. KOH gekocht. In allen Fällen wurde CO_2 aus den Eiweißkörpern abgespalten; aus 100 g Trockensubstanz wurden bei den Verss. mit H_2SO_4 0,13—0,37 g, bei den Verss. mit KOH 0,7—4,6 g CO_2 gewonnen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **90**. 441—88. 11/5. Prag. Med.-chem. Inst. d. dtsch. Univ.)
HENLE.

Physiologische Chemie.

S. B. Schryver, *Untersuchungen über die Erscheinungen der „Flocken"-Bildungen.* Teil II. *Die Bildung eines Gels aus Cholatlösungen mit vielen den Zellmembranen ähnlichen Eigenschaften.* (Vgl. S. 1297 und Proc. Royal Soc. London Serie B. **86**. 460; C. **1913**. II. 1505.) Vf. beschäftigt sich mit dem Einfluß der Oberflächentension auf die Flockungserscheinungen und bestimmte zunächst die Ausflockungszeit einer 4%ig. Natriumcholatlsg. durch Ca-Salze mit anorganischen und organischen Anionen und gibt dafür folgende Tabelle (Zeit in Sekunden):

Konzentration des Ca-Salzes	$^3/_4$-n.	$^1/_2$-n.	$^3/_8$-n.	$^1/_4$-n.	$^1/_8$-n.
Chlorid	3,0	14	14,0	21	34
Bromid	10,5	14	15,5	21	47
Nitrat	16,0	17	37,0	40	62
Jodid	18,0	17	20,0	24	41
Rhodanat	87,5	54	47,0	47	70
Formiat	11,0	14	14,0	19	38
Acetat	8,0	10	12,0	19	34
Monochloracetat	24,0	26	33,0	36	77
Dichloracetat	97,0	47	33,0	30	52
Trichloracetat	∞	ca. 25 Min.	710,0	170	122

Es ergibt sich, daß bei den Salzen, die die Oberflächentension des W. vermehren, Steigerung der konzentrierten Verminderung der Ausflockungszeit verursacht, während bei den Oberflächentension herabsetzenden Salzen der steigernde Einfluß der Konzentrationssteigerung durch die Oberflächentensionsherabsetzung

paralysiert wird. Vf. untersuchte weiter die hemmende Wirkung verschiedener organischer Verbb. auf die B. des Cholat-Gels, welches aus chemisch reinen Körpern dargestellt wurde, und welches in dünner Schicht eine der Zellmembran analoge Struktur aufweist. Als Resultat wurde gefunden, daß während im allgemeinen diejenigen Substanzen, welche die Oberflächenspannung des W. am stärksten herabsetzen, einen stärker hemmenden Einfluß auf die Gelbildung haben, die Narkotika u. Acetonitril davon eine Ausnahme bilden (vgl. die Arbeiten von J. TRAUBE). Es besteht ein strenger Parallelismus zwischen Gelhemmung, narkotischen und hämolytischen Wrkgg. und Tanninexosmose. Die allgemeinen Folgerungen, die Vf. aus seinen Verss. zum Verhalten der Zellmembranen zieht und in denen er sich gegen CZAPEK und OVERTON-MEYER wendet, entziehen sich der referierenden Wiedergabe. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **87**. 366—74. April. 22/1.].)
FRANCK.

Darab Dinsha Kanga, *Ein aus den Blüten und Blättern der Lantana Camara gewonnenes Öl.* Die getrockneten Blüten des in Südindien wachsenden Strauches lieferten 0,07, die Blätter 0,2% eines gelben Öles von kräftigem, angenehmem, an Salbei erinnerndem Geruch. Öl der lufttrockenen Blüten: $D.^{26}_{15}$ 0,915, $n_D^{26-26,75}$ = 1,4987, $[\alpha]_D$ = + 23,9, VZ. 10, AZ. 43,6. Öl der frischen Blüten: n_D^{26-27} = 1,5031. Öl der lufttrockenen Blätter: $D.^{24}_{24}$ 0,92114, n_D^{27} = 1,48933, $[\alpha]_D$ = + 1,96. — Ähnliche Resultate haben SCHIMMEL & Co. bei der Unters. des Öles der Blätter der südamerikanischen Pflanze (Geschäftsbericht 1909) erhalten. (Arch. der Pharm. **252**. 1—2. 2/4. 1914. [24/12. 1913.] Bangalore. Abt. f. organ. Chem. d. Indian Inst. of Science.)
DÜSTERBEHN.

J. Wolff, *Über den Mechanismus der Oxydations- und Reduktionserscheinungen in den pflanzlichen Geweben.* Befeuchtet man die Schnittfläche eines Apfels mit einer stärkehaltigen KJ-Lsg., so färbt sich dieselbe mehr oder weniger rasch blau. Der durch die Oxydase des Apfels gebildete Farbstoff wird also durch den H der HJ, welche ihrerseits durch die Fruchtsäure in Freiheit gesetzt wird, reduziert. Die Ggw. des Farbstoffs ist zur Hervorbringung der Rk. notwendig. In den Äpfeln existiert aber außerdem eine reduzierende Substanz, welche auf den Farbstoff in der gleichen Weise, wie die HJ reduzierend wirkt. — Die gleichen Erscheinungen lassen sich in vitro mit Guajacol und Hydrochinon wiederholen, deren Oxydationsprodd. sich gegen stärkehaltige KJ-Lsg. genau wie der Apfelsaft verhalten. Versetzt man z. B. 4 ccm einer mit dem gleichen Volumen W. verd. Guajacollsg. mit 1 Tropfen n. Essigsäure, 4 Tropfen 5%ig. KJ-Lsg. u. 1—2 Tropfen einer Maceration von Russula delica, u. teilt die Fl. in 2 Teile, so beobachtet man in dem einen Teil den Oxydationsvorgang durch die B. eines Nd. von Tetraguajacochinon, in dem anderen Teil nach Zusatz von etwas Stärkelsg. durch Auftreten der Blaufärbung den Reduktionsvorgang. — Die gleichen Erscheinungen kann man bei den jungen Blättern oder Knospen des Birnbaumes beobachten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1125—27. [20/4.*].)
DÜSTERBEHN.

Y. Asahina und **M. Momoya**, *Über das Saponin von Styrax japonica Siebold et Zuccarini.* Vff. haben die von KEIMATSU (Journ. of Tokyo chem. Soc. **25**. 1052) begonnene Unters. des genannten Saponins fortgesetzt und dabei festgestellt, daß die von diesem Forscher erhaltenen Krystalle nicht das Saponin selbst, sondern dessen Ca-Salz waren. Zur Darst. des reinen, Jegosaponin genannten Saponins kochten Vff. die Fruchtschalen von Styrax japonica mit 95%ig. Methylalkohol aus, dampften den Auszug so weit ein, bis der Rückstand zu schäumen begann, schüttelten die im Laufe von 24 Stdn. abgeschiedenen Krystalle, welche ca. 3% Asche enthielten, in fein gepulvertem Zustande mit k., 0,5%ig. HCl und krystalli-

sierten den in W. unl. Rückstand aus Methylalkohol um. *Jegosaponin*, $C_{55}H_{80}O_{26}$, weiße Nadeln, F. 238°, unl. in W., Ä., Bzl. und Chlf., ll. in w. A. und Methylalkohol, ll. in k. Eg., $[\alpha]_D = -39{,}15°$ (in 90%ig. A., c = 1,456). Schäumt beim Schütteln mit W. in reinem Zustande nicht, erhält jedoch diese Eigenschaft auf Zusatz von etwas Alkali oder A. Gibt mit konz. H_2SO_4 eine gelbe, nach einiger Zeit in Rot übergehende Färbung. Die Lsg. in Essigsäureanhydrid wird durch konz. H_2SO_4 violettrot mit einem Stich ins Blaue gefärbt. Bildet in methylalkoh. Lsg. mit Cholesterin ein weißes, amorphes Cholesterid vom F. 260°. Mol.-Gew. nach der Titriermethode: 1191,9. Ca-Salz, weiße, flache Prismen aus Methylalkohol, F. 255—258°.

Bei der ziemlich langsam verlaufenden Hydrolyse des Saponins mit h. 5%ig. H_2SO_4 entstehen Sapogenin, Glucose und *Glucuronsäure*. Das Sapogenin ist kein einheitlicher Körper; es läßt sich durch sd. PAe. in einen leichter und einen schwerer l. Anteil spalten. Das in PAe. ll. *α-Sapogenin*, $C_{33}H_{52}O_6$, bildet weiße, aus warzenförmigen Körnchen bestehende Krusten, F. 150°, das in PAe. am schwersten l. *β-Sapogenin*, $C_{33}H_{52}O_7$, ein fast weißes Pulver, F. 225—228°. Bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge lieferte das Sapogenin *Tiglinsäure* und zwei Alkohole, von denen der eine, in A. schwerer l., bei 298°, der andere, in A. leichter l., oberhalb 300° unscharf schm. Ob die beiden Alkohole identisch sind, konnte noch nicht entschieden werden. (Arch. der Pharm. **252**. 56—69. 2/4. [31/1.] Tokio. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Kurt R. von Stockert und **Julius Zellner**, *Chemische Untersuchungen über Pflanzengallen.* (Vgl. ZELLNER, Monatshefte f. Chemie **34**. 311; C. **1913**. I. 1610.) Gallen von Cynips conglomerata GIRAUD auf Quercus sessiliflora, von Cynips tinctoria OLIV. auf Quercus sessiliflora, von Cynips folii HARTIG auf Quercus sessiliflora u. von Rhodites rosae L. auf Rosa canina wurden analysiert u. die Analysenresultate verglichen mit den Ergebnissen der Unters. der Pflanzenindividuen, auf welchen die Gallen gesammelt worden waren. Ein Vergleich der beiden Analysenreihen führt zu Feststellungen, die mit den bei den Exobasidiumgallen gemachten Beobachtungen (l. c.) nicht völlig übereinstimmen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **90**. 495 bis 501. 11/5.) HENLE.

Emil Abderhalden und **E. Bassani**, *Studien über das Verhalten des Blutserums gegenübter Dextrose, Lävulose und Galaktose vor und nach parenteraler Zufuhr dieser Zuckerarten.* Durch Vermischen des Blutserums normaler Kaninchen mit Dextrose, Lävulose und Galaktose u. häufiges Beobachten des Drehvermögens dieser Gemische stellte man fest, daß das normale Serum die genannten Monosaccharide nicht verändert. Alsdann injizierte man den Tieren Glucose-, Lävulose- oder Galaktoselsg., entnahm nach einiger Zeit von neuem Blut, u. untersuchte das Verhalten des aus diesem Blut gewonnenen Serums gegenüber den drei Monosacchariden. In 22 von 24 Verss. blieb das Drehvermögen des Gemisches Serum + Monosaccharid unverändert; das Serum war also durch die Injektion der Monosaccharide in seinem Verhalten diesen gegenüber unbeeinflußt geblieben. (Ztschr. f. physiol. Ch. **90**. 369—87. 4/5.) HENLE.

Emil Abderhalden und **F. Wildermuth**, *Weitere Untersuchungen über das Verhalten des Blutserums gegenüber Rohrzucker vor und nach parenteraler Zufuhr dieses Disaccharids. Versuche an Kaninchen.* In der im vorst. Ref. angegebenen Weise wurde festgestellt, daß das Serum normal ernährter Kaninchen Rohrzucker nicht spaltet. Wurde aber Kaninchen, denen Rohrzuckerlsg. injiziert worden war, Blut entnommen, u. das Verhalten des aus diesem Blut gewonnenen Serums gegen-

über Rohrzucker untersucht, so zeigte sich, daß letzterer hydrolysiert wurde. Auf andere Zucker, nämlich Milchzucker, Dextrose, Lävulose u. Galaktose, wirkte das Serum der mit Rohrzucker vorbehandelten Tiere nicht ein. Worauf die gegenteiligen Resultate von KUMAGAI (S. 161) beruhen, ließ sich noch nicht entscheiden. Verss., aktives Rohrzuckerserum, das durch Erwärmen inaktiv gemacht war, wieder zu aktivieren, verliefen ergebnislos. (Ztschr. f. physiol. Ch. **90**. 388—418. 4/5. Halle. Physiol. Inst. d. Univ.) HENLE.

Emil Abderhalden und **L. Grigorescu**, *Weitere Untersuchungen über das Verhalten des Blutserums gegenüber Rohrzucker vor und nach parenteraler Zufuhr dieses Disaccharids. Versuche an Hunden.* Serum normal ernährter Hunde ist, wie früher gezeigt wurde, nicht imstande, Rohrzucker zu verändern. Wurde erwachsenen Hunden Rohrzuckerlsg. injiziert, und das Verhalten des aus dem Blut dieser Hunde gewonnenen Serums gegenüber Rohrzucker untersucht, so zeigte sich in einigen Fällen, daß der Zucker hydrolysiert wurde; bei anderen Verss. war das nicht der Fall. Weshalb manche Hunde auf die Injektion von Rohrzucker mit der B. von Invertin im Blut reagieren u. andere nicht, läßt sich zurzeit nicht erklären. (Ztschr. f. physiol. Ch. **90**. 419—36. 4/5. Halle. Physiol. Inst. d. Univ.) HENLE.

Ant. Hamsik, *Zur synthetisierenden Wirkung der Endolipasen.* Abgemessene Mengen von Ölsäure und Glycerin wurden mit frisch bereitetem Organpulver aus verschiedenen Organen vom Rind, Hund, Schwein u. Pferd versetzt, u. es wurde die Acidität der Gemische bestimmt. Nachdem die Gemische 3 Tage bis 4 Wochen lang im Thermostaten bei 37° gestanden hatten, wurden sie wiederum auf ihre Acidität geprüft. Auf diese Weise wurde festgestellt, daß Pankreas vom Schwein, Dünndarmschleimhaut vom Pferd u. vom Schwein, Leber vom Rind u. Lunge vom Hund synthetisierend wirkende Lipasen enthalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **90**. 489—94. 11/5. Prag. Med.-chem. Inst. d. böhm. Univ.) HENLE.

M. Hindhede, *Das Eiweißminimum bei Brotkost.* Zwei Versuchspersonen nährten sich längere Zeit hindurch im wesentlichen von Brot oder von Brot und Obst; Einnahmen und Ausgaben wurden regelmäßig analysiert. Die Verss. lehren, daß das Eiweißminimum bei Brotkost ungefähr bei demselben Punkte liegt wie bei Kartoffelkost (vgl. Skand. Arch. f. Physiol. **30**. 97; C. **1913**. II. 1315), u. etwa 20 g verdaulichen Eiweißes für 3000 Cal. beträgt. Das Minimum für die N-Ausscheidung im Harn liegt bei 3—3,5 g. Kartoffel- und Broteiweiß haben hiernach denselben Wert wie Fleischeiweiß. (Skand. Arch. f. Physiol. **31**. 259—320. 8/5. Kopenhagen. Lab. f. Ernährungsunterss.) HENLE.

J. Lifschütz, *Zur Kenntnis der Cholsäure und deren Ursprungs.* (Vorbericht.) Die vom Vf. früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 252; C. **1908**. I. 891) beschriebene Farbreaktion auf Cholesterin durch Oxydation (Überführung des Cholesterins in Oxycholesterin, $C_{27}H_{46}O_3$) läßt sich leicht auch bei der Cholsäure oder Galle verwenden. Zur Ausführung der Rk. löst man *Cholsäure* in Eg., fügt bei 90° *Benzoylsuperoxyd* hinzu, kocht 2—3 mal kurz auf, kühlt schnell ab und tropft H_2SO_4 hinzu. Der Boden des Reagensglases färbt sich sofort kirsch- bis violettrot, überschichtet von einem intensiv blauen oder blauvioletten Ring. Die obere Schicht wird allmählich grün, und beim Schütteln wird das Gemisch blau- oder reingrün, je nach der Menge des an der Rk. beteiligten Benzoylsuperoxyds. Nach längerem Stehen geht auch die blaue Farbe in ein tiefes Grün über. — Ihrem Farbenwechsel entsprechend, zeigt diese Rk. ein bänderreiches, wechselndes Absorptionsspektrum. (Vgl. u. a. Biochem. Ztschr. **48**. 376; C. **1913**. I. 1233.) Das blaue Gemisch wird

durch $FeCl_3$ sofort grün; durch Chromsäure verschwindet auch die grüne Farbe, und die Lsg. wird gelb. — Farbenwechsel und Absorptionen dieser Rk. stimmen vollständig mit der gleichen Rk. des Oxycholesterins überein, so daß kein Zweifel am Ursprung der Cholsäure möglich ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1459—60. 9/5. [21/4.].) JOST.

Robert Baß, *Über Harnsäure und Nucleinstoffe im menschlichen Blute (zugleich ein Beitrag zur Atophanwirkung). — Über die Purinkörper des menschlichen Blutes und den Wirkungsmodus der 2-Phenyl-4-chinolincarbonsäure (Atophan).* Da es bisher nicht gelang, weder aus normalem Blute Harnsäure zu isolieren, noch die physiologische Urikämie quantitativ zu bestimmen, so wurde eine Methode ausgearbeitet, die den Nachweis der Harnsäure mit Sicherheit gestattet und an Hand dieser das Wesen pathologischer und pharmakologischer Beeinflussung des menschlichen Purinstoffwechsels untersucht. Die *Purinstoffbestimmung im Blut* zerfällt in die a) Enteiweißung des Blutes, b) Fällung der Purinkörper aus der Koagulationsflüssigkeit und c) die Isolierung der Harnsäure aus der Fällung.

a) Zur völligen Enteiweißung des Blutes wurde, nachdem die Hauptmenge des Bluteiweißes durch Erhitzen in schwach essigsaurer Lsg. entfernt war, die Phosphorwolframsäure in salzsaurer Lsg. benutzt, wobei man, um eine Mitfällung von Harnsäure zu vermeiden, dafür sorgen muß, daß man die Konzentration der Harnsäure unter 7 mg pro 100 ccm Flüssigkeit hält. Der Überschuß an Phosphorwolframsäure wurde durch Chinin wieder entfernt, da die Alkalisierung beim Silberfällungsverf. der Purinkörper zu einer Rk. der Phosphorwolframsäure mit der Harnsäure führt. Über die theoretischen Erwägungen, die Vf. zu dieser „Fraktionierung nach dem Löslichkeitsprodukt der Wolframate" führte, ist das Original einzusehen.

b) Das salzsaure Filtrat vom Eiweiß- u. Chininphosphorwolframat, das die gesamte Harnsäure und die Purinkörper des Blutes enthält, wurde auf ein kleines Volumen eingeengt, ammoniakalisch gemacht und Magnesiamixtur hinzugesetzt, wodurch neben den Phosphaten auch eventuelles überschüssiges Chinin ausgefällt wurde. Das Filtrat wurde mit reichlichem Silberüberschuß ausgefällt, und zwar wurde soviel Silberlsg. zugegeben, bis gerade AgCl auszufällen begann, d. h. bis die Lsg. bei einem bestimmten NH_3-Gehalt in bezug auf AgCl gesättigt war. Auf diese Weise gelingt noch die deutliche Flockung von 0,35 mg Harnsäure in 100 ccm H_2O.

c) Die Isolierung der Harnsäure aus der Silberfällung geschah in der üblichen Weise durch Ausfällen mit H_2S in salzsaure Lsg. u. Einengen bis zur Krystallisation.

Aus dem Blute von stoffwechselgesunden, purinfreiernährten Versuchspersonen wurden so *Harnsäure*mengen von 1 mg pro 100 g durchschnittlich isoliert. Ebenso erhielt Vf. aus 1 l Rinderblut 7 mg Harnsäure. Bei Apoplektikern und Nephritikern ist der Harnsäuregehalt regelmäßig stark erhöht, bei Neugeborenen wider Erwarten gering.

Vf. fand nun regelmäßig eine größere Purinsilberfällung, als der nachher isolierten Harnsäure äquivalent gewesen wäre. Bei der Unters. des alkalisch gemachten Filtrats von der Harnsäure durch Ausfällen mit Silberlsg. gelang der Nachweis von *Purinbasen* im Menschenblut. Der Purinbasen-N beträgt durchschnittlich 5 mg pro 100 g Blut. Vf. konnte *Adenin* als Pikrat isolieren, ebenso ließen sich *Hypoxanthin* und *Xanthin* nachweisen. Durch spezielle Unterss. wurde festgestellt, daß die freien Purinbasen erst beim Einengen des salzsauren Filtrats durch Hydrolyse aus nucleinsäureartigen Muttersubstanzen entstehen.

Über die Wirkungsweise der 2-Phenyl-4-chinolincarbonsäure, des Atophans wurde festgestellt, daß die einmalige Darreichung des Mittels 2 bis

3 Stdn. danach keine Vermehrung der Blutharnsäure hervorruft, während die Ausscheidung der Harnsäure im Urin zur Zeit der Blutentnahme auf der Höhe war. Dies deutet auf eine gesteigerte Secretionstätigkeit der Niere. Atophandarreichung während längerer Zeit führt regelmäßig zu einer Senkung der Blutharnsäurewerte. Der Gehalt an Purinbasenkomplexen schwankte nach Atophan nicht, der endogene Purinstoffwechsel bleibt also intakt. (Verhandlungen d. Deutschen Kongresses f. innere Medizin **1913**. 196—203. Sep.; Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **76**. 40 bis 64. 26/3. Pharmak. Inst. Deutsche Univ. Prag.) FRANCK.

Y. Airila, *Zur Kenntnis der Pituitrinwirkung.* Pituitrin wirkt auch beim nicotinvergifteten Kaninchen gefäßkontrahierend und ruft Blutdrucksteigerung hervor. Man muß hieraus schließen, daß Pituitrin seinen Angriffspunkt peripher von den Ganglienzellen hat. Mit Andrenalin zusammen verabreicht, verlängert Pituitrin dessen Wrkg. erheblich. (Skand. Arch. f. Physiol. **31**. 381—87. 8/5. Helsingfors. Physiol. Inst.) HENLE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Ad. Stetter, *Über die Zusammensetzung der Ziegenmilch, und über die Berechnung der Trockensubstanz von Ziegen- und Kuhmilch nach verschiedenen Formeln.* Die Resultate der Unterss. von *Milch* verschiedener *Ziegen* sind in Tabellen zusammengestellt. Die durchschnittliche Zusammensetzung von Ziegenmilch weicht von der Kuhmilch, abgesehen von dem etwas höheren Fettgehalt, kaum ab. Die für das spez. Gew. u. den Fettgehalt gefundenen Werte sind sehr großen Schwankungen unterworfen. Der Fettgehalt wurde außerdem nach den Formeln von FLEISCHMANN, AMBÜHL und HEHNER berechnet, um festzustellen, ob diese Formeln auch für Ziegenmilch brauchbar sind, und welche der Formeln den gewichtsanalytisch gefundenen Werten am nächsten kommt. Es hat sich ergeben, daß ebenso wie für Kuhmilch für Ziegenmilch die HEHNERsche Formel die genauesten Werte gibt. Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß der Gehalt der Milch an Fett und fettfreier Trockensubstanz zu Beginn der Lactation am niedrigsten ist und allmählich zunimmt, selbstverständlich unter großen Schwankungen. Im allgemeinen halten sich auch die Werte für die Trockensubstanz und die fettfreie Trockensubstanz in den Grenzen, die auch bei Kuhmilch beobachtet werden. Der Aschengehalt dagegen ist meistens höher als bei Kuhmilch. (Landw. Jahrbb. **45**. 161—78. Milchwirtschaftl. Inst. Hameln.) JUNG.

Pietro Saccardi, *Chemische Untersuchungen über Suppenwürfel.* In verschiedenen Suppenwürfeln wurde die Trockensubstanz, K, Cl, Fe, N, Fett, Stärke, Kreatin bestimmt. Die für Bromkuren verwendeten Präparate *Sedobrol* und *Brodonervol* zeigten eine ähnliche Zus., nur daß der Salzgehalt fast völlig aus NaBr bestand. (Arch. d. Farmacol. sperim. **17**. 229—40. 1/3. Florenz. Kgl. Inst. f. höhere Studien. Lab. di materia medica.) GUGGENHEIM.

René Ledent, *Beitrag zur Kenntnis der belgischen Honige.* An einer Reihe von Honigproben wurden die Rkk. nach FIEHE, JÄGERSCHMIDT, BROWN u. LUND ausgeführt. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. Die Resorcinreaktion nach FIEHE u. die Acetonreaktion nach JÄGERSCHMIDT sind ganz besonders geeignet zum Nachweis von *Invertzucker*. Auch die Best. der Albuminoide nach LUND eignet sich zum Nachweis dieser Verfälschung. (Bull. Soc. Chim. Belgique **28**. 73—77. März. [12/1.] Lüttich.) SCHÖNFELD.

Béla Szartorisz, *Über den bilsenkrautsamenhaltigen Mohn und die Grenzen seiner Reinigbarkeit.* Die vom Vf. untersuchten aus russischen Mohnlieferungen stammenden Muster waren fast sämtlich mit mehr oder weniger Bilsenkrautsamen (von Hoyscyamus agrestis Kit.) besetzt. Von diesem Samen läßt sich der Mohn durch Sieben nicht vollständig befreien. Da bei einer Verwendung von stark bilsenkrautsamenhaltigem Mohn zum Zweck der Ölgewinnung nur ein minimaler Teil des Alkaloidgehaltes in das Öl übergeht, so kann dieses ohne weiteres zu Genußzwecken verwendet werden. Der Preßrückstand, der die meisten giftigen Bestandteile enthält, ist zu denaturieren und kann nur zu Düngerzwecken verwendet werden. (Landw. Vers.-Stat. **83**. 297—308. 23/12. 1913. Budapest. Samenkontrollstation.) KEMPE.

Agrikulturchemie.

Adolf Bischoff, *Über die Wirkung einer Strohdüngung unter verschiedenen äußeren Verhältnissen.* Im Hinblick auf die Bedeutung, die das Stroh im Boden für die denitrifizierenden Bakterien hat, unternahm Vf. Vegetationsversuche (Gefäßversuche) mit gelbem Senf und Buchweizen als Nachfrucht, um diese Verhältnisse zu prüfen. Er konnte die schon mehrfach festgestellte Tatsache, daß eine Stroh-, bezw. Häckselbeigabe bei Vegetationsversuchen in Gefäßen im allgemeinen eine schädigende Wrkg. auf die Trockensubstanz- und Stickstoffernten ausübt, und daß diese Schädigung je nach der zur Verwendung gelangten Bodenart ein verschiedenes Aussehen annimmt, bestätigen. Besonders wurde der Einfluß des verschiedenen Zeitpunktes der Häckselunterbringung auf das Pflanzenwachstum und die Abhängigkeit dieser Wrkg. von der Form der gleichzeitig gegebenen Mineraldüngung untersucht. (Journ. f. Landw. **62**. 1—95. 17/1. Göttingen. Landw. Versuchsfeld der Univ.) KEMPE.

Th. Pfeiffer und **E. Blanck**, *Beitrag zur Frage über die Wirkung des Mangans bezw. Aluminiums auf das Pflanzenwachstum.* 2. Mitteilung. (1. Mitt. Landw. Vers.-Stat. **77**. 33; C. **1912**. I. 2041.) Die früheren Unterss. wurden mit *Gefäßdüngungsversuchen* am Hafer fortgesetzt. Die Verss. führten zu folgenden Ergebnissen: Mn-Salze verursachten eine geringe Vermehrung der Trockensubstanzproduktion. Zur Erzielung der Höchstwirkung sind so bedeutende Mengen Mn erforderlich, daß die wirtschaftliche Bedeutung einer Mn-Düngung höchst zweifelhaft erscheint. Aluminiumsulfat, in minimalen Mengen neben geringen Mengen Mangansulfat angewandt, vermochte eine noch fragliche unbedeutende stimulierende Wrkg. zu äußern. Ein Zusatz von größeren Mengen Al zum $MnSO_4$ führte schneller zu einer Verminderung der Ertragssteigerung, als entsprechend große Mengen des reinen Mn-Salzes dies zu tun vermochten. Die Verss. sprechen daher nicht für die von STOKLASA gemachte Beobachtung, wonach die schädliche Wrkg. eines Mn-Salzes durch Beigabe eines Al-Salzes aufgehoben werden kann. Mn, bezw. Al hatten in den Fällen, in denen sie günstig auf die Pflanzenproduktion wirkten, eine geringe Mehraufnahme von Nährstoffen aus dem Boden im Gefolge, die eine ungezwungene Erklärung in dem absolut höheren Wasserverbrauch der Pflanze findet. Die relative, auf das Gramm Trockensubstanz bezogene Wasserdampfabgabe der Pflanzen erfuhr unter Einw. der Mn-, bezw. Al-Salze eine unverkennbare Abnahme, die mit der hauptsächlich in den Blättern stattfindenden Ablagerung des Mn im Zusammenhang stehen dürfte. (Landw. Vers.-Stat. **83**. 257—81. 21/12. [Juli] 1913. Breslau.) KEMPE.

G. Fingerling, **E. Bretsch**, **A. Lösche** und **G. Arndt**, *Vergleichende Untersuchungen über die Verdauung der Rohfaser durch herbivore und omnivore Tiere.*

Die Mehrzahl der Ausnutzungsversuche ist mit Wiederkäuern angestellt. Vff. haben sich die Aufgabe gestellt, die Verss. auch auf das omnivore Schwein auszudehnen. Sie haben in ihren *Fütterungsversuchen* zuerst die Frage studiert, in welchem Umfang die Rohfaser in mehr oder weniger verholztem Zustande von Schweinen im Vergleich zu Schafen verdaut werden kann. Dazu benutzten sie einmal den gebleichten Strohstoff der Papierfabrikation, bei dem die inkrustierenden Substanzen aufgelöst und entfernt sind, Weizenspreu als Vertreter aus der Gruppe der rohfaserreichen Futtermittel, bei denen die Cellulose in stark inkrustiertem Zustande erhalten ist, und schließlich als Mittelding junges Gras. Die Verss. zeigten nun, daß Schweine reine, von inkrustierenden Stoffen befreite Rohfaser zwar aufzulösen vermögen, diese Fähigkeit aber in dem Umfange abnimmt, in dem die Rohfaser verhärtet. Während reine Cellulose von den Schweinen ebenso hoch verdaut wird wie von den Wiederkäuern, sind bei verholzter und mit inkrustierenden Stoffen durchsetzte Cellulose die Wiederkäuer den Schweinen hinsichtlich der Rohfaserverdauung überlegen. (Landw. Vers.-Stat. **83**. 181—210. 23/12. 1913. Möckern. Landw. Versuchsstation.) KEMPE.

M. Diakow, *Beitrag zur Kenntnis der Abhängigkeit des Nähreffekts beim Wiederkäuer von der Mischung der Futterstoffe.* Vf. hat für die drei in der Arbeit von ZUNTZ, VON DER HEIDE u. KLEIN (Landw. Vers.-Stat. **79**. u. **80**. 781; C. **1913**. I. 2053) beschriebenen Versuchsreihen die Nahrung, den Kot und Harn auf ihren Brennwert und ihre Elementarzusammensetzung untersucht und auf Grund dieser Unters. die Bilanz des Stoff- u. Energiewechsels aufgestellt. Die frühere Folgerung, daß das Kraftfutter einen höheren Nährwert entfaltet, wenn die stärkereichen und rohfaserarmen Futtermittel zeitlich getrennt vom Rauhfutter verabreicht werden, wurde bestätigt, ebenso die Angaben hinsichtlich einer besseren Ausnutzung des A. der Stärke gegenüber, aus welcher er durch Gärung gebildet wurde. (Landw. Vers.-Stat. **83**. 285—96. 23/12. 1913. Berlin. Tierphysiol. Inst. der landw. Hochschule.) KEMPE.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Michel, *Über Meerschaum von Grant Co. in Neu-Mexiko.* Im Anschluß an frühere Bemerkungen (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **12**. 165—70; C. **1913**. I. 2175) wird über ein Vorkommen von Meerschaum in Neu-Mexiko berichtet. Es war die Ansicht ausgesprochen worden, daß der Meerschaum ein Gemenge eines krystallinen Faserminerals mit einem Gele ist, und daß dieses Fasermineral mit dem *Parasepiolith* identisch ist. In dem vorliegenden Meerschaum liegt das krystallinische Fasermineral in großer Reinheit vor. Der kolloide Anteil hat einen Brechungsquotienten von 1,5159—1,520, während der Brechungsquotient des Fasermaterials zwischen 1,500 u. 1,512 liegt. Außerdem tritt Doppelbrechung auf. Das Kolloid zeigt beim Anfärben mit dem EHRLICHschen Triazidgemisch basophilen Charakter, während das Fasermineral sich überhaupt nicht merklich färben läßt. In physikalischer Hinsicht stimmt das Fasermineral mit dem Parasepiolith überein. Auch die chemische Analyse des von dem Kolloid befreiten Materials deutet auf dieses Mineral hin. Nur der Wassergehalt weicht etwas ab. Demnach darf man in den Meerschaumvorkommen ein Gemenge von Parasepiolith mit einer kolloiden Substanz annehmen. (Kolloid-Zeitschrift **14**. 146—49. März. [31/1.] Mineral. Inst. der Univ. Wien.) MEYER.

H. Stremme, *Die Tonmineralien.* Die Arbeit ist ein Teil der für DOELTERS „Handbuch der Mineralchemie“ geschriebenen Zusammenstellung unserer bisherigen

Kenntnis der Tonmineralien. Als Tonmineralien werden krystallisierte bis kryptokrystalline oder amorphe oder kolloide oder beim Zerreiben plastisch werdende Körper bezeichnet, die überwiegend aus Kieselsäure und Tonerde bestehen (oder solchen Stoffen, die den einen oder anderen dieser beiden Bestandteile vertreten). Sie zerfallen nach ihrer Löslichkeit in SS. in zwei Gruppen, nämlich 1. in Salzsäure l., von dieser mehr oder weniger leicht aufschließbare, und 2. höchstens in Schwefelsäure l. oder von dieser mehr oder weniger aufschließbare. Beide Gruppen werden unter besonderer Berücksichtigung des Kaolins ausführlich beschrieben und die Ergebnisse folgendermaßen zusammengefaßt: Aus der großen Zahl von Tonen die nur in H_2SO_4, nicht auch schon in HCl l. herauszusuchen, ist zurzeit, da Löslichkeitsbestst. fehlen, nicht angängig. Für die sicher hierher gehörigen Mineralien ist typisch ein Verhältnis von $Al_2O_3 : SiO_2$ gleich oder größer als 1 : 2 (also auch 1 : 3 usw.), während bei den salzsäurel. auch 1 : 0,5 oder 1 : 1 usw. vorkommen. Der Wassergehalt scheint bei den schwefelsäurel. 2 Mol auf 1 Mol Tonerde nicht wesentlich zu übersteigen, dagegen ist er bei den salzsäurel. zumeist bedeutend höher. Andere Stoffe, z. B. Basen, scheinen bei beiden Gruppen in reicher Fülle gebunden, absorbiert oder beigemengt zu sein.

Die Basen sind für praktische Fragen sehr wichtig, da sie den F. erniedrigen. Reine basenfreie Allophanoide von der gleichen Zus. wie reine basenfreie Feldspatresttone dürften den gleichen F. haben wie diese. Die Bindung ist also für den F. gleichgültig, zumal dieser so hoch liegt, daß jene sich wahrscheinlich längst verändert hat. Ein gewisser Unterschied zwischen den beiden großen Tongruppen besteht in der Plastizität. Während Kolloide u. damit auch die Allophanoide stets plastisch sind, ist Kaolin dies nicht immer, ebensowenig die glimmerähnlichen Zersetzungsprodd. der salzsäureunl. Mineralien, doch hat LEPPLA Kaolin stets durch feinstes Zerreiben plastisch machen können, desgleichen ATTERBERG Glimmer. Beträchtlich ist der Unterschied in der Wasserabgabe beim Erhitzen. Kaolin gibt nur geringe Wassermengen unter 300° ab, Allophanoide dagegen erhebliche, bisweilen wohl den Hauptteil des W. Wenige Tone sind bis jetzt auf ihre Salzsäure- und Schwefelsäurelöslichkeit untersucht worden. Die bisherigen Analysen zeigen ein außerordentlich starkes Schwanken in der Beteiligung der beiden Tonmineralgruppen an der Zus. der Tone. Doch ist die Zahl der Unterss. zu gering, als daß es möglich wäre, die Tongesteine in irgend einer Gruppierung nach diesen Mineralgruppen zu sondern. (Sprechsaal **47**. 145—47. 26/2. 163—66. 5/3. 181—83. 12/3. 201—3. 19/3. 215—18. 26/3. 233—35. 2/4. 251—53. 9/4. 269—70. 16/4. 283—85. 23/4. 302—4. 30/4. Berlin.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

A. Strigel und O. Handschuh, *Zur quantitativen Bestimmung von Kochsalzbeimengungen in Futtermitteln.* 2. Mitteilung. Wie in der 1. Mitteilung (STRIGEL, Landw. Vers.-Stat. **82**. 149; C. **1913**. II. 614) gezeigt war, kann man das NaCl so bestimmen, daß man es in den wss. Auszügen der Futtermittel direkt nach VOLHARD titriert. Ein Übelstand dabei wurde darin gefunden, daß der Endpunkt der Rk. sehr schwer zu erkennen war, da die Eisenrhodanatfärbung rasch zurückging. Die weiteren Verss. wurden daher so angestellt, daß das durch $AgNO_3$ gefällte AgCl entfernt u. erst nach der Filtration mit Rhodankalium zurücktitriert wurde. Jetzt war das Ende der Rk. scharf, und die Rotfärbung blieb dauernd bestehen. Die Genauigkeit der auf diesem Wege erhaltenen Resultate ist für die Praxis völlig genügend. (Landw. Vers.-Stat. **83**. 309—16. Pommritz. Agrikulturchem. Versuchsstation.) KEMPE.

W. Stüwe, *Eine direkte jodometrische Bestimmung löslicher Jodide.* Die Best. erfolgt mit Hilfe von Jodsäure im Sinne der Rk.: $HJO_3 + 5HJ = 6J + 3H_2O$. Da sich die Rk. nur mit den freien SS., nicht mit deren Alkalisalzen vollzieht, kann man ein Gemisch von KJ, KJO_3 u. Stärkelsg. mit bestem Erfolg als Reagens auf H-Ionen benutzen. Zur Best. von KJ z. B. löst man 2 g Substanz in W. ad 100 ccm, mißt davon 10 ccm ab, versetzt diese mit 10 ccm einer ca. 3%ig. KJO_3-Lsg. u., um ein zu starkes Schäumen bei der CO_2-Entw. zu vermeiden, mit 10 ccm A., und säuert mit 2 ccm HNO_3 an. Man verschließt den Kolben mit einem weithalsigen Trichter, gibt 2 g $BaCO_3$ in diesen, spült das Salz langsam mit einigen Tropfen W. in den Kolben, bringt nach beendigter CO_2-Entw. das ausgeschiedene Jod durch 0,5 g KJ in Lsg., füllt auf 100 ccm auf, läßt absetzen, gießt 50 ccm der klaren Fl. ab u. titriert mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfat. $^5/_6$ des gefundenen Jods entsprechen 1 Tl. KJ. — In Ggw. von Bromiden ist die Methode nicht anwendbar. Chloride stören nicht. (Apoth.-Ztg. **29.** 382. 2/5. Landesheilanstalt Pfafferode.) DÜSTERBEHN.

A. V. Sahlstedt, *Erfahrungen über Mikro-Kjeldahlbestimmungen.* Die von PILCH (Monatshefte f. Chemie **32.** 21; C. **1911.** I. 1008) angegebene Destillationsmethode und die von FOLIN u. FARMER (Journ. of Biol. Chem. **11.** 493; C. **1912.** II. 760) angegebene colorimetrische Methode der N-Best. sind nachgeprüft worden; erstere wurde in einigen Punkten modifiziert. Die Destillationsmethode hat sich der colorimetrischen Methode in bezug auf Genauigkeit als überlegen erwiesen. (Skand. Arch. f. Physiol. **31.** 367—80. 8/5. Stockholm. Physiol.-chem. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) HENLE.

Leopold Zaleski, *Über die titrimetrische Bestimmung von kleinen Kalimengen.* Vf. prüfte das MITSCHERLICHsche Verf. (MITSCHERLICH, H. FISCHER, Landw. Vers.-Stat. **78.** 75; C. **1912.** II. 1312) nach. Da bei diesem Verf. das Abdampfen der das Kaliumkobaltnitrit enthaltenden Fl. bedenklich ist, versuchte Vf. es dadurch abzuändern, daß er das Kaliumnitrit direkt in der Lsg. fällt, und zwar in Ggw. von HNO_3 u. mit dem Reagens, wie es DE KONINCK (Bull. Soc. Chim. Belgique **23.** 11. 200; C. **1909.** I. 687. 1728) für den Nachweis des K empfiehlt. Um nach dieser Abänderung möglichst wichtige Ergebnisse zu erzielen, muß die Fällung mit beträchtlichem Überschuß an Reagens (auf je 1 mg K_2O 0,5—1 ccm Reagens) geschehen; die Reagensmenge wird langsam unter Umrühren zugesetzt, die Filtration erfolgt nach 12—24 Stdn. Der Kalifaktor wird gleichzeitig mit den Beststt. und unter gleichen Bedingungen geprüft. Weder das Verf. nach MITSCHERLICH, noch die Modifikation des Vfs. sind ganz sicher. Bei strenger Innehaltung aller nötigen Regeln kann man aber mit beiden ganz befriedigende Resultate erzielen. Das MITSCHERLICHsche Verf. leidet an einigen Übelständen; demgegenüber gestattet das direkte Fällen auf mehr einfachem und sicherem Wege wenigstens zu ebenso guten Ergebnissen zu gelangen. (Landw. Vers.-Stat. **83.** 221—55. 23/12. 1913. Krakau. Landw. Versuchsanstalt der JAGELLONischen Univ.) KEMPE.

F. Lehmann, *Über eine einfache Gehaltsbestimmung von Argentum colloidale.* Man schüttelt 0,2 g Substanz mit 10 ccm W. an, läßt 10 ccm konz. H_2SO_4 hinzufließen und trägt sogleich in kleinen Portionen 2 g gepulvertes $KMnO_4$ in die h. Fl. ein. Nach 15 Minuten langem Stehen erhitzt man die Fl. auf dem Drahtnetz, bis die an den oberen Teilen des Kolbens haftenden Braunsteinreste durch die sich kondensierenden Schwefelsäuredämpfe hinuntergespült sind. Nach dem Erkalten nimmt man den Rückstand mit 50 ccm W. auf, gibt zur Zers. des überschüssigen Mangansuperoxyds $FeSO_4$ hinzu, bis eine klare, blaßgelb gefärbte Lsg. entstanden ist, und titriert nach völligem Erkalten mit $^1/_{10}$-n. Rhodanlsg. auf

Bräunlichrot. 1 ccm der letzteren Lsg. = 0,108 g Ag. (Arch. der Pharm. **252**. 9—12. 2/4. Königsberg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

P. W. Danckwortt, *Quantitative Silberbestimmung im Collargol und in organischen Gewebsflüssigkeiten.* Eine maßanalytische Best. des Ag in kolloidalen Silberpräparaten gelingt durch die Umkehrung der LIEBIGschen Cyantitration, die nach folgenden Gleichungen verläuft:

$$2KCN + AgNO_3 = AgCN \cdot KCN + KNO_3;$$
$$AgCN \cdot KCN + AgNO_3 = 2AgCN + KNO_3.$$

Diese Cyantitration kann in ammoniakalischer Lsg. durchgeführt werden. Man verascht das kolloidale Ag vorsichtig, behandelt den Rückstand zweimal mit w. 25%ig. HNO_3 und das zurückbleibende AgCl mit NH_3, macht die Gesamtlsg. ammoniakalisch, gibt einen Überschuß an KCN-Lsg. und etwas KJ als Indicator hinzu und titriert den KCN-Überschuß zurück. Für praktische Zwecke genügen $^1/_{10}$-Normallsg., doch läßt sich die Titration auch mit $^1/_{50}$-Normallsg. ausführen. — Um den Silbergehalt organischer Gewebsflüssigkeiten, z. B. Lymphe, zu bestimmen, reicht die Genauigkeit der obigen maßanalytischen Methode nicht aus. Zweckmäßig benutzt man hier ein der colorimetrischen Bleibest. im Trinkwasser nachgebildetes Verf. Man bringt die wie oben angegeben erhaltene ammoniakalische Lsg. des Glührückstandes in den einen Hehnerzylinder des Colorimeters, verdünnt mit W. auf 70 ccm, setzt 10 ccm klares H_2S-Wasser hinzu, säuert mit HNO_3 an und vergleicht mit der in dem zweiten Hehnerzylinder befindlichen Typlsg. (Arch. der Pharm. **252**. 69—76. 2/4. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Hans Freund, *Studien über die Unterscheidung des Weizen- und Roggenmehles.* Nach Verss. des Vfs. befindet sich *im Roggenmehl ein dem Anthocyan ähnlicher blauer Farbstoff*, der sich aus der Klebermasse durch Chlf. ausschütteln läßt. Durch verd. HCl färbt er sich rosa, beim Kochen mit W. u. nachheriger Behandlung mit A. verschwindet das Färbevermögen. (Pharm. Zentralhalle **55**. 411—13. 30/4.) GRIMME.

Knno Kropat, *Über ein beschleunigtes Verfahren der Fettbestimmung in Käse, Rahm und Butter.* (Vgl. F. KÖNIG, S. 1528.) Best. des Fettgehaltes in Käse. Man erhitzt 2—3 g Käse in einem 100 ccm-Erlenmeyerkolben mit 5 ccm 25%ig. HCl über freier Flamme, bis alles gel. und die Lsg. braun geworden ist. Dann gibt man vom Rande her 3—5 ccm A. hinzu, läßt die Mischung erkalten und schüttelt mit 25 ccm Ä. und nach erfolgter Klärung mit 25 ccm PAe. in der Weise aus, daß man in einer Minute etwa 40 mal umschüttelt. Man läßt 10—15 Minuten stehen, gibt 1—1,5 g Tragant und 3—5 ccm W. hinzu und schwenkt mehrmals lebhaft um (nicht schütteln!). Nach 2—3 Minuten schwenkt oder schüttelt man kräftig durch, bis der Tragantkuchen gut geballt ist und die klare Ätherfettlsg. keine schwebenden Partikelchen mehr enthält. Nach kurzem Stehen gießt man die Ätherschicht in ein gewogenes Kölbchen ab, spült die Tragantgallerte in kleinen Portionen mit 15 ccm PAe. nach, verjagt das Lösungsmittel, trocknet 2 Stdn. und wägt. — Fettbest. in Butter. Man übergießt 1 g Butter mit 3 bis 5 ccm W., erwärmt gelinde, versetzt mit 3—5 ccm A. und nach dem Erkalten mit je 20 ccm Ä. und PAe. Nach einer Viertelstunde ballt man mit ca. 1 g Tragant und 1—3 ccm W. und verfährt weiter wie oben. — Fettbest. in Rahm. Man versetzt 2—5 g Rahm mit ca. 3 ccm NH_3 und 3—5 ccm A. und schüttelt nacheinander mit je 20 ccm Ä. und PAe. aus. Falls bei saurem Rahm nach dem Schütteln mit Ä. noch nicht völlige Lsg. erzielt ist, wird dies durch Zugabe von

3—4 ccm W. oder NH_3 erreicht. Nach 10—15 Minuten ballt man mit 1,5 g Tragant und 3—4 ccm W., wenn letztere nicht bereits zugesetzt sind, und verfährt weiter wie oben. (Arch. der Pharm. **252**. 76—82. 2/4. Königsberg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

T. Roland Wollaston, *Die Kosten für Kraft und Wärme in chemischen Fabriken.* Zusammenfassende Besprechung hierher gehöriger Fragen und Verhältnisse an Hand von aus der Praxis entnommenen Beispielen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 293—98. 31/3. [6/2.*].) RÜHLE.

H. G. Girvin, *Die Verwendung trockener Luft im Hochofen.* Es wurden an Hand ausgedehnter Betriebserfahrungen die Vorteile besprochen, die sich bei Verwendung von Feuchtigkeit bis zu einem gewissen Mindestmaß befreiter Luft im Hochofenbetriebe einstellen und in vermehrter Ausbeute bei vermindertem Koksverbrauch bestehen. Wenn im Winter umgekehrt der Gehalt der Luft an Feuchtigkeit unter dieses Mindestmaß sinkt, muß die Luft daran angereichert werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 283—84. 31/3. [19/2.*].) RÜHLE.

E. Groschuff, *Über Metallbeizen.* Vierte Mitteilung: *Grauschwarzfärben von Kupfer mit Permanganatlösung.* (Vgl. Deutsche Mechan.-Ztg. **1912**. 145; C. **1913**. I. 1733.) Vf. hat das *Verhalten verschiedener Kaliumpermanganatlösungen zu Kupfer* untersucht. Wss. Lsgg. von $KMnO_4$ greifen Cu kaum an. *H. alkalische Kaliummanganatlösungen* (in 20%ig. NaOH) färben Cu zunächst braun und nach längerem Kochen schließlich schwarz, wobei das $KMnO_4$ in grünes K_2MnO_3 übergeht. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei dem Schwarzfärben mit alkal. KSO_4-Lsg. (GROSCHUFF, Deutsche Mechan.-Ztg. **1910**. 134; C. **1910**. II. 1340), doch ist es wegen der geringeren Ökonomie u. der langen erforderlichen Beizdauer zum Schwarfärben weniger empfehlenswert als dieses. *Ammoniakalische Lösungen von Kaliumpermanganat* sind für die Metallfärbung nicht brauchbar, da sie sich beim Erwärmen lebhaft unter N_2-Entw. und Abscheidung von MnO_2 zers.; bei Zimmertemp. entstehen auf Cu nur Anlauffarben. Gemischte *Lösungen von Kaliumpermanganat und Ammoniumsalzen* geben auf Cu blauschwarze bis schiefergraue, aber ungleichmäßige Färbungen, so daß auch diese Lsgg. für die Metallfärbung nicht empfohlen werden können. Gemischte h. wss. *Lösungen von Kaliumpermanganat und Kupfervitriol* geben auf *Kupfer* braune bis grauschwarze Färbungen, welche für die Metallfärbung geeignet sind.

Beim Kochen des Cu in $KMnO_4$-$CuSO_4$-Beize scheidet sich basisches Kupfersalz, sowie MnO_2 aus, welche sich in lockerer Schicht auch auf dem Cu selbst absetzen. Unter dieser lockeren Schicht bilden sich auf dem Cu zunächst Anlauffarben, dann braune, schwarzbraune, zuletzt grauschwarze Überzüge, die hauptsächlich aus CuO bestehen, dem etwas MnO_2, sowie mehr oder weniger (je nach Alter und Zus. der Lsg.) basisches Salz beigemengt ist. Mit zunehmender Beizdauer nimmt die Rauheit (aber auch die lockere Beschaffenheit) des Beizüberzugs zu. Mit sinkender Temp. nimmt die Geschwindigkeit der Rk. rasch ab. Die B. des Beizüberzugs hat man sich nach Vf. derart zu denken, daß sich aus der Lsg. zunächst Cu_2O auf dem Cu abscheidet, welches dann zu CuO oxydiert wird. Beim Kochen in reinen *Kupfervitriollösungen* (vgl. folgendes Ref.) scheidet sich auf Cu Kupferoxydul ab. Die Cu_2O-Überzüge werden erst dann durch Kochen in reiner

$KMnO_4$-Lsg. schwarz gefärbt, wenn man mit etwas H_2SO_4 ansäuert. Reine wss. *Lösungen von Kupferpermanganat* geben auf Cu nur Anlauffarben.

Durch Best. der Beizgeschwindigkeit, d. h. Messung der zur Erzielung einer schwarzen Färbung auf Cu gerade eben erforderlichen Zeit, ergab sich, daß die Geschwindigkeit der Färbung sowohl mit steigendem Kupfervitriol- als steigendem $KMnO_4$-Gehalt zunächst schnell, dann langsamer bis zu einem Maximum wächst und danach allmählich wieder abnimmt. — Zum *Grauschwarzfärben von Kupfer oder gut verkupferten Gegenständen* wird empfohlen, den Gegenstand mehrere (10—15) Minuten in eine auf 100° erhitzte Lsg. von 12 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ und 1,5 g $KMnO_4$ in 100 ccm W. zu tauchen, bis die gewünschte Farbe erreicht ist. — *Passives Kupfer* läßt sich nicht färben. Kochen mit Natronlauge stört die nachfolgende Färbung ebenfalls. Zum Grauschwarzbeizen anderer Metalle ist die Beize im allgemeinen nicht geeignet. Nur Zinkrotguß u. Tombak lassen sich annähernd wie Cu färben. Messing wird zwar ebenfalls grauschwarz; der Überzug haftet aber schlecht. Zinnbronze und Aluminium erhalten eine unschöne, grauschwarze Melierung, *Zink* einen (fest haftenden) glänzendschwarzen Überzug, *Zinn* gelbe bis schwarzbraune Anlauffarben, *Blei* einen dünnen, matten, schwarzbraunen Überzug, *Aluminium* einen dünnen Cu-Überzug mit schwarzem Hauch. Bezüglich der technischen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Deutsche Mechan.-Ztg. **1913**. 233—39. 15/11. [11/10.] 1913; Sep. v. Vf. Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.) GROSCHUFF.

E. Groschuff, *Braunfärben von Kupfer und Kupfer-Legierungen durch Kupfervitriollösungen.* Metallisches Kupfer wird durch siedend h. Kupfervitriollsgg. (12 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 100 ccm W.) matt violettgrau gefärbt. Die Färbung besteht aus einer Schicht von braunem Kupferoxydul und einem darüber gelagerten Beschlag von weißlich grünem, basischem Kupfersalz. Durch Lackieren mit Zaponlack, Einfetten mit Vaseline, Wachs etc. wird der Beschlag unsichtbar, und man erhält anstelle einer unschönen Farbe auf Kupfer eine schöne rotbraune bis schokoladenbraune Färbung. Gegen Fett- u. Oxydspuren auf der Cu-Oberfläche ist das Beizverf. sehr empfindlich. Durch Änderung der Beizdauer oder geeignete Nachbehandlung läßt sich die erzielbare Färbung ein wenig nuancieren. Durch Zusatz von K_2MnO_4 zur Beize wird die Färbung dunkler bis schwarz (vgl. vorst. Ref.). Durch Zusatz von Kalium- oder Natriumchlorat wird die Beizschicht im allgemeinen stärker und mehr gelblich braun, während der matte, bläuliche Hauch verschwindet. — Ähnlich wie Kupfer verhalten sich eine Reihe von Kupferlegierungen (Tombak, Zinkrotguß, Messing, Aluminiumbronze) gegen $CuSO_4$-Lsgg.; Zinkbronze erhält eine schöne, mattkupferrote bis rotbraune Färbung. Weichlot bleibt ungefärbt, ohne die Färbung der damit gelöteten Kupferlegierungen zu stören. Bezüglich der technischen Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Das Metall **1914**. 37—38. 15/1.; Sep. v. Vf. Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.) GROSCHUFF.

Arthur Baker und James Jennison, *Das Bleichen von Zellstoff und Vorschläge für ein Einheitsverfahren.* Vff. haben untersucht: den Grad der bleichenden Wrkg. bei konstanter und bei wechselnder Temp. — Den Einfluß der rückständigen Bleichflüssigkeit, die bereits einmal zum Bleichen gedient hatte, auf die Kosten des Vorgangs. — Die Einw. einer vorhergehenden sauren oder alkal. Behandlung und die Wrkg., die eintritt, wenn die Bleichflüssigkeit in 2 Teilen zugesetzt wird. — Die Einw. der Konzentration der Pülpe. — Die Verss. ergeben: Die Verwendung rückständiger Bleichflüssigkeit, als Zusatz zu noch nicht be-

nutzter Fl., ist begleitet von einer Zunahme des Verbrauchs an Bleichflüssigkeit u. einer Beeinträchtigung der Farbe der gebleichten Pülpe. Der Mehrverbrauch an Bleichflüssigkeit ist zurückzuführen auf die Einw. dieser auf die in der rückständigen Bleichflüssigkeit enthaltenen organischen Stoffe. — Das dem Bleichen vorhergehende Behandeln der Pülpe mit W., verd. S. oder verd. Alkali empfiehlt sich nur, wenn leichtbleichende Pülpe vorliegt. — Die Konzentration der Pülpe ist der wichtigste Umstand, auf den beim Bleichen das meiste Gewicht gelegt werden sollte. — Wird bei erhöhter Temp. gebleicht, so sollte eine solche von 48,8° (120° Fahrenheit) nicht überschritten werden; es genügt eine Temperatur von 37,7° (100° Fahrenheit). Das Erhitzen der Pülpe sollte vor dem Zusetzen der Bleichflüssigkeit erfolgen.

Als Einheitsverfahren für Ausführung eines Bleichversuchs empfehlen Vff., wie folgt zu verfahren: 10 g (als geringste Menge) lufttrockenen Holzstoffs mit 10% Wassergehalt werden mit 160 ccm W., das das Bleichpulver (mit 35% Cl) in einer Menge von 12% des Holzstoffs enthält, bei 37,7° während 2 Stdn. behandelt. Man verfährt in geeigneter Weise derart, daß man den Holzstoff mit der Hand in Streifen teilt, diese in 1 l W. mittels Rührers gleichmäßig zerteilt u. absaugt, bis die M. noch etwa 30% Feuchtigkeit enthält. Diese M. wird in einem Gefäße, das in einem Wasserbade von 37,7° steht, mit 100 ccm W. von 40° (105° Fahrenheit) und der erforderlichen Menge der Bleichflüssigkeit versetzt und während 2 Stdn. damit behandelt. Dann wird wieder abgesaugt und gewaschen, Filtrat u. Waschwässer vereinigt und auf 2 l gebracht und in einem bestimmten Teile davon das noch vorhandene Cl titriert; die verbrauchte Menge wird in % des angewendeten Holzstoffs mit 10% W. berechnet. Für den Grad der erreichten Bleichung wird die Aufstellung gewisser Einheitsmuster empfohlen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 284—88. 31/3. [2/3.*].) RÜHLE.

Jitendra Nath Rakshit und **Sachindra Nath Sinha**, *Eine Tafel der spezifischen Gewichte von Alkohol entsprechend den Angaben von Glasaräometern zur Verwendung bei den von Bedford abgeänderten Tafeln von Sikes.* BEDFORD (Journ. Soc. Chem. Ind. **32**. 1172) hat nicht genau angegeben, wie weit die erhaltenen Werte beeinflußt werden durch die Verwendung von Tafeln, die für Verwendung von Messinginstrumenten bestimmt sind, gegenüber solchen für Glasinstrumente, und ferner, was unter wahrer Stärke auf Grundlage von UREs Experimentalbestst. der Alkoholstärke zu verstehen ist im Verhältnisse zu denen HEHNERs, die die Grundlage für die abgeänderten Tafeln von SIKES für Glasaräometer bilden. Dem soll die von den Vff. berechnete Tafel abhelfen, die abgedruckt ist und nach Einrichtung und Verwertung beschrieben wird. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 288 bis 289. 31/3. [2/3.*].) RÜHLE.

E. Schmidt und **B. Gabler**, *Über den Einfluß der Appretur auf die Lichtechtheit von Baumwollfärbungen.* Die Rk. der Appreturmasse und gewisse Zusätze vermögen die Lichtechtheit in günstigem und ungünstigem Sinne zu beeinflussen; durch geeignete Zus. des Gummis läßt sich bei Färbungen, die gewöhnlich als sehr unecht gelten, eine relativ gute Lichtechtheit erzielen. Alkal. Appreturmittel verringern im allgemeinen die Lichtechtheit substantiver Färbungen; Aluminiumsulfat -und -thiosulfat, Natriumphosphat, besser -metaphosphat wirken günstig, ebenso Dextrin; mit NaOH aufgeschlossene lösliche Stärke wirkt ungünstig, mit Perborat oder Ameisensäure löslich gemachte günstiger. (Färber-Ztg. **25**. 153—55. 15/4. Lodz.) HÖHN.

Franz Erban, *Beobachtungen über den Verlauf der Anilinschwarzbildung auf der Faser in thermischer Beziehung.* Bei Verss. zur Erzeugung von *Anilinschwarz* auf Wickelkörpern mittels vanadathaltiger Lsgg. beobachtete Vf. erhebliche Temperatursteigerungen, die als Folge der bei einer gewissen Minimaltemp. beginnenden und dann ziemlich energisch verlaufenden Oxydation des Anilins zu Anilinschwarz anzusehen sind. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **17**. 83—87. 15/4. 1914. [25/10.* 1913.] Wien. Vortrag vor der Plenarversamml. d. Ver. österr. Chem.) HÖHN.

J. F. Sacher, *Marsgelb.* Unter Marsgelb versteht man im allgemeinen ein Gemenge von Eisenoxyd und Gips, bezw. Hydraten derselben; bisweilen führen auch Gemenge von Eisenoxyd u. Tonerde diesen Namen. Auch wird das „Sideringelb", welches aus basischem Eisenchromat besteht, als Marsgelb angeführt (Mars = alchimistische Bezeichnung für Eisen). Zur Herst. des gewöhnlichen Marsgelbs durchrührt man eine Lsg. von Eisenvitriol mit einer Aufschlämmung von Ätzkalk in W. — *Marsrot* u. *Marsbraun* erhält man durch längeres Glühen von Marsgelb. (Farbenzeitung **19**. 1684. 2/5. Düsseldorf.) BLOCH.

Friedrich Arndt, *Kautschuk und Guttapercha.* Jahresbericht über analytisch-technische Arbeiten. (Gummi-Zeitung **28**. 1157—60. 24/4.) ALEXANDER.

James Macleod und **Jas. A. Russell Henderson**, *Bemerkungen über Naphthalin in Kohlegas.* Es werden Verss. mit einem Wascher angegeben, der zwischen dem Gasreiniger und dem Gasometer eingeschaltet war, und in dem 2 Öle zur Abscheidung des *Naphthalins* aus dem Gase ausprobiert wurden. Das eine Öl war ein Schieferöl (750 Naphtha) und das zweite ein Prod. der Dest. von Kohlenteer, das als ein besonderes Lösungsmittel für Naphthalin bezeichnet wird. Die Verss. ergaben, daß das letztere Öl den Vorzug vor ersterem verdient, weil es nicht so flüchtig ist und mehr Naphthalin als ersteres löst, und weil es als Teerprod. nur eine geringe oder keine Einw. auf den Kohlenteer, wenn es in diesen gelangen sollte, ausüben kann. Die Best. des Naphthalins in Kohlengas geschah als Pikrat, indem gemessene Mengen Gas (etwa 0,7 Kubikfuß in 1 Stde.) zunächst durch eine gesättigte Lsg. von Citronensäure und dann durch eine Pikrinlsg. geleitet wurden, entsprechend JORISSEN und RUTTEN (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 1179; Journ. f. Gasbeleuchtung **53**. 269; C. **1910**. I. 767 u. 1809), u. SCHLUMBERGER (Journ. f. Gasbeleuchtung **55**. 1257; C. **1913**. I. 625). Als höchsten Gehalt des Gases an Naphthalin wurden 24,7, als niedrigster 11,2 und als Mittel in 2 Monaten je 19,7 und 15,2 grains in 100 Kubikfuß festgestellt. Weitere Erörterungen betreffen die Ursachen für den Gehalt eines Gases an Naphthalin und damit zusammenhängende betriebstechnische Fragen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 299—301. 31/3. 1914. [25/11.* 1913.].) RÜHLE.

Patente.

Kl. 22b. Nr. 274357 vom 2/6. 1911. [18/5. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonylthioäthern.* Es wurde gefunden, daß man die Dianthrachinonylthioäther in reiner Form und guter Ausbeute erhält, wenn man Halogenanthrachinone mit den Alkalisalzen der Anthrachinonmercaptane

in einem hochsiedenden indifferenten Lösungsmittel mit oder ohne Zusatz eines Katalysators, wie z. B. Kupfer oder dessen Salzen, erhitzt. An Stelle der fertigen Mercaptanalkalisalze kann man auch die freien Mercaptane zusammen mit säurebindenden Mitteln, wie Alkalicarbonaten, Acetaten usw., anwenden. Die Dianthrachinonylthioäther sind wertvolle Küpenfarbstoffe und können auch als Ausgangsmaterialien zur Darstellung anderer Farbstoffe dienen. *1,2'-Dianthrachinonylthioäther*, aus Anthrachinon-2-mercaptan und 1-Chloranthrachinon, gelbe Blättchen, die Lsg. in organischen Fll. ist gelb, in H_2SO_4 blau, in Oleum grün, färbt Baumwolle aus der Küpe schwefelgelb. *1,1'-Dianthrachinonylthioäther*, aus Anthrachinon-1-mercaptan u. 1-Chloranthrachinon, orangebraune Krystalle, l. in Pyridin, die Lsg. H_2SO_4 ist olivgrün, in Oleum smaragdgrün. *1-Benzoylamino-4,2'-dianthrachinonylthioäther*, aus 1-Benzoylamino-4-chloranthrachinon und Anthrachinon-2-mercaptan, scharlachrote Nadeln, l. in Pyridin, die Lsg. in H_2SO_4 ist grün, färbt Baumwolle aus der Küpe gelbrot. Die Patentschrift enthält ferner Beispiele für die Herstellung von Thioäthern aus *Anthrachinon-2-mercaptan* u. *4-Brom-1-methylanthrapyridon*, aus *Anthrachinon-1,5-dimercaptan* u. 2 Mol. *1-Chlor-4-oxyanthrachinon*, aus 2 Mol. *Anthrachinon-2-mercaptan* u. *1,8-*, *1,4-*, *2,7-Dichloranthrachinon*, aus 4 Mol. *Anthrachinon-2-mercaptan* und *1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon*, aus *Anthrachinon-1-mercaptan* und *1-Chloranthrachinon-5-sulfosäure*.

Kl. 22b. Nr. 274358 vom 9/1. 1913. [19/5. 1914].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung basischer Farbstoffe*, darin bestehend, daß man Tetraalkyldiaminoxanthoniumchloride mit Cyaniden behandelt und die entstehenden, nicht färbenden Produkte oxydiert. Der Farbstoff aus *Tetramethyldiaminoxanthoniumchlorid* (*Pyronin*) bildet messinggläzende Krystalle, ll. in W. mit reinblauer Farbe, die Lsg. in H_2SO_4 ist rot, sie schlägt beim Verdünnen mit W. in blau um; er färbt tannierte Baumwolle u. Seide blau.

Kl. 22h. Nr. 274416 vom 7/9. 1913. [18/5. 1914].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 4/11. 1912 ist beansprucht.)

Standard Varnish Works, Port Richmond, New York, *Verfahren zur Herstellung von Lackmischungen*, dadurch gekennzeichnet, daß eine geeignete Lackbasis hergestellt und einer solange ausgedehnten Erhitzung unterworfen wird, bis ein trockenes Häutchen der Basis, das sich aus einer geeigneten Lsg. dieser Basis abscheidet, eine wachsartige oder mattglänzende Oberfläche zeigt.

Kl. 28a. Nr. 274549 vom 18/10. 1913. [20/5. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 271585; C. **1914**. I. 1320.)

Friedrich Hirsch, Wien, *Verfahren der Chromgerbung*. Es wird zur Reduktion der Chromsäure oder deren Salze anstatt des im Hauptpatente verwendeten Tonerdebisulfits ein stöchiometrisches Gemenge von einfach oder doppeltschwefligsaurem Natrium mit einem Tonerdesalz ohne Säurezusatz verwendet.

Kl. 29b. Nr. 273769 vom 21/11. 1913. [7/5. 1914].

Reinhold Berth, Berlin, *Verfahren zur Trennung keratinartiger Substanzen von Fleisch- oder Hautteilen in tierischen Produkten*. Die Prodd. werden mit mehr oder minder verd. SS., insbesondere Salzsäure, oder mit Verdauungsenzymen oder mit Mischungen beider behandelt.

Kl. 29b. Nr. 273881 vom 20/12. 1912. [8/5. 1914].

Arno Seidel, Grembergen b. Termonde, und **Johann Geisberger**, Termonde,

Belgien, *Verfahren zum Überführen von Flachs- und Juteabfällen in weiche, gekräuselte, wollige Fasern*, dadurch gekennzeichnet, daß die Abfälle unter Überdruck während 3—4 Stdn. in einer Lauge gekocht werden, die aus Urin, Soda, Türkischrotölseife und W. besteht.

Kl. 29b. Nr. 274550 vom 14/4. 1912. [20/5. 1914].

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von Fäden, Films oder Platten*, darin bestehend, daß Viscoselsg. durch ein erwärmtes Fällbad geleitet wird, welches aus einer mit Milchsäure oder Glykolsäure versetzten Lsg. eines Salzes (zweckmäßig des Natriumsalzes) derselben S. besteht.

Kl. 30h. Nr. 274335 vom 16/10. 1909. [19/5. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 185331; **C. 1907.** II. 1036.)

L. Elkan Erben, G. m. b. H., Berlin-Westend, *Verfahren zur Entwicklung von Sauerstoff für Bäder*, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle des Manganborats andere swl. oder unl. Mangansalze, wie Mangantartrat oder Mangancarbonat, in Pulverform als Katalysatoren benutzt werden.

Kl. 40c. Nr. 274304 vom 27/2. 1912. [18/5. 1914].

Edgar Arthur Ashcroft, London, *Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Herstellung von Leichtmetallen oder deren Verbindungen aus einer geschmolzenen Verbindung des herzustellenden Metalls unter Anwendung des Zweizellenverfahrens.* Es soll die Wiederauflösung des nascierenden Metalls dadurch verhindert werden, daß man die Stromdichte an der Kathode so groß wählt, daß in jedem Augenblick mehr Metall abgeschieden wird, als in der gleichen Zeit in Lsg. gehen kann. Bei zu geringer Stromdichte löst sich alles frei werdende Metall sofort wieder auf. Es kann die Stromdichte auch nicht beliebig hoch gesteigert werden, da eine sehr hohe Stromdichte wiederum eine erhebliche Temperaturzunahme hervorruft, die die Auflösung begünstigt.

Kl. 78e. Nr. 274522 vom 14/9. 1912. [19/5. 1914].

Conway Frhr. von Girsewald, Berlin-Halensee, *Verwendung von Hexamethylentriperoxyddiamin zur Herstellung von Initialzündern.* Es übertrifft das *Hexamethylentriperoxyddiamin* die Explosionswrkg. des Knallquecksilbers um den vier- bis fünffachen Betrag.

Kl. 80b. Nr. 274039 vom 15/1. 1910. [11/5. 1914.]

Graf Botho Schwerin, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Herstellung hochbeständiger Gegenstände aus von Natur unplastischen Stoffen.* Diese Stoffe werden einer Vorbehandlung, bezw. Aufbereitung durch feinste Vermahlung und Suspendieren unterworfen, so daß sie kolloiden Charakter annehmen, worauf sie nach Ausbringung ohne Bindemittel geformt und gebrannt werden.

Kl. 82a. Nr. 274572 vom 29/1. 1913. [20/5. 1914].

Friedrich Braunbeck, Berlin, *Verfahren zur Überführung von Chlorcalcium in dauerhaft trockene Pulverform.* Das Chlorcalcium wird, zweckmäßig in Lsg., mit aufgeschlossenen Mehlen vermischt, in geeigneter Weise, erforderlichenfalls im Vakuum, in trockene Form gebracht. Das erhaltene, nicht hygroskopische Pulver wird z. B. zur Herst. von chlorcalciumhaltigem Brot verwendet.

Schluß der Redaktion: den 8. Juni 1914.