

## Apparate.

**Ernest A. Lewis**, *Eine wohlfeile rotierende Kathode und Anode für schnelle elektrolytische Bestimmungen.* Zur Best. des Zinks in Legierungen nach der Abscheidung von Cu, Sn und Pb benutzt Vf. als Anode einen Glasstab, der mit Platindraht, im Gewichte von etwa 1 g, umwickelt ist; die rotierende Kathode besteht aus Cu-Gaze. Es wird in alkal. Lsg. (NaOH) mit einem Strome von 2 Amp. gearbeitet. Wird in ammoniakalischer oder essigsaurer Lsg. gearbeitet, so muß eine silberne oder silberplattierte Kathode verwendet werden. Der App. ist auch zur schnellen Best. von Cu in einer Lsg., die etwa 6 cem konz.  $\text{HNO}_3$  und 10 cem konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in etwa 150 cem Lsg. enthält, geeignet; bei einem Strome von 3 Amp. und bei etwa  $70^\circ$  werden in 1 Stunde 0,5 g Cu niedergeschlagen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 445. 15/5. [5/3.\*].)

RÜHLE.

**Neue Extraktionshülsen.** Es sind dieses mittels Ziehverf. hergestellte nahtlose und sehr starke, haltbare Hülsen mit konisch geformtem, eindrückbarem Deckel, welch letzterer gleichzeitig als Trichter wirkt und die herabtropfende Extraktionsfl. unmittelbar in die Hülse gelangen läßt. Die, wenn dichtere Wandung nötig, auch mit Einlage zu versehenen Hülsen werden von MACHÉREY, NAGEL & Co. in Düren (Rheinland) in den Handel gebracht. (Pharmaz. Ztg. 59. 363. 6/5.)

BLOCH.

**Fleissig**, *Weinalkoholmeßapparat (Vinometer) Bernadot.* Der App. (Fig. 1), welcher auf dem Prinzip der Capillarität beruht, gestattet, durch Füllen des glockenförmigen Teiles des Instrumentes und Umkehren desselben direkt den Alkoholgehalt des Weines abzulesen. Die Best. ist zuverlässig. Voraussetzung ist, daß der zu untersuchende Wein genau auf  $15^\circ$  eingestellt ist. Für die hochprozentigen Südwine ist ein Verdünnen um 50% vor der Best. erforderlich. Es gehört daher zu dem App. ein Thermometer und ein graduiertes Gläschen zum Verdünnen der alkoholreichen Weine. Zu beziehen von WERTHEMANN BOTY & Co. in Basel. Preis 6,50 Fr. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 52. 265. 30/4.)

BLOCH.

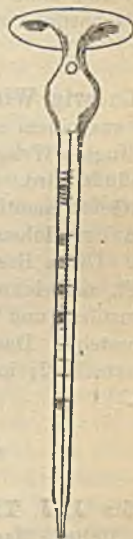


Fig. 1.

**Max Claasz**, *Exhaustoexsiccator, ein neuer Apparat zum Isolieren luftempfindlicher Substanzen.* Mit dem Exhaustoexsiccator kann man unter vollständigem Luftausschluß Substanzen abfiltrieren und gleichzeitig trocknen. Er besteht aus zwei gegeneinander gelegten tubulierten Exsiccatorglocken. In dem unteren Tubus sitzt

ein Trichter mit Hahn und Siebplatte, um ihn herum befindet sich ein Trockenmittel. Durch den oberen Tubus führt eine dreifärmige Vorrichtung zum Evakuieren, zum Einlassen eines indifferenten Gases und zum Auswaschen der Substanz. Man hebt die obere Glocke ab, bringt die Substanz mit Lsg. in den Trichter bei geschlossenem unteren Hahn, setzt die Glocke auf und evakuiert. Dann läßt man ein indifferentes Gas einströmen, legt das Vakuum an der Saugflasche an und saugt die Mutterlauge ab unter Nachströmen des indifferenten Gases. Zum Auswaschen der Substanz füllt man den oberen Glastrichter mit der Waschfl. u. läßt diese nach u. nach auf die Substanz fließen. Dann werden alle Hähne geschlossen und wieder oben evakuiert. Der App. wird von der Firma WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin NW. 40, Heidestr. 55/57, geliefert. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 296. 19/5. [16/4.] Danzig-Langfuhr.)

JUNG.

D. Sidersky, *Über einen Wärmeozonisorator und seine Anwendung in den Gärindustrien.* (Vortrag auf dem Kongresse zu Paris am 20. u. 21. März 1914.) In dem App. wird Ozon nicht mittels elektrischer Einw. erzeugt, sondern durch Ausnutzung der hohen Temp. der Flamme eines Gasbrenners. Der App., der von CHARPENTIER konstruiert worden ist, ist derart eingerichtet, daß die nach unten gerichtete Flamme in einen Trichter mittels Druckluft oder Wasser angesaugt wird. Durch die dabei stattfindende Vermischung der Heizgase mit der Luft oder dem W. u. die dadurch bewirkte schnelle Abkühlung wird eine stark desinfizierende Wrkg. der Luft oder des W. erzielt. Nach RIGAUT beträgt der Gehalt an Ozon 1 g in 1 cbm erzeugten Gases. Der Ozonisorator CHARPENTIER'S ist leicht zu handhaben und kann Anwendung finden z. B. in den Brennereien zum Desinfizieren der Gärbottiche usw. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucri. et Dist. 31. 747—50. April.)

RÜHLE.

Ludwig Wickop, *Eine neue Rührwerkskonstruktion.* Das neue Rührwerk besteht aus einem einfachen Flügel, dessen Form so gewählt ist, daß die durch die zentrifugale Wrkg. hervorgerufene trichterförmige Absenkung der Oberfläche günstig beeinflußt wird. Der Antrieb geschieht mit Kegelräderübersetzung von der auf dem Gefäß montierten, horizontalen Welle aus. Die Wellenbrecher befinden sich an in der Höhenrichtung verschiebbaren Stangen, welche man beliebig einstellen kann. Diese Brecher sind bei Gebrauch so einzustellen, daß sie die Oberfläche der Fl. schneiden. Dadurch wird erreicht, daß die Fl. strudelartig in den Trichter hineinstürzt und an den Seiten des Gefäßes mit großer Geschwindigkeit wieder emporsteigt. Das Rührwerk wird von der Rührwerkfabrik G. m. b. H., Berlin, Gerichtsstraße 2, in den Handel gebracht. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 318—20. 2/6. [15/4.]

JUNG.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Sir J. J. Thomson, *Die Kräfte zwischen Atomen und chemische Affinität.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 26. 1044; C. 1914. I. 442.) Ein aus negativen Korpuskeln und positiver Elektrizität bestehendes Atom erzeugt in seiner Umgebung ein elektrisches Kraftfeld, auch dann, wenn es gleiche Beträge positiver und negativer Elektrizität enthält; im letzteren Fall findet eine vollständige Absättigung der gleichen Elektrizitätsmengen deshalb nicht statt, weil die Ladungen sich in verschiedenen Teilen des Atoms befinden. Die von einem Atom ausgeübten elektrischen Kräfte wirken nicht nur auf die mit ihm im gleichen Molekül verbundenen Atome, sondern auch auf die Atome anderer Moleküle. Bei der Betrachtung dieser zwischen den Atomen wirkenden Kräfte geht Vf. von der zuerst von SUTHERLAND



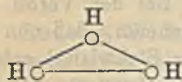
entwickelten Theorie (vgl. Philos. Magazine [6] 24. 625; C. 1903. I. 119) aus, nach der jedes Atom ein elektrisches Duplett enthält, dessen elektrostatisches Moment für das Atom charakteristisch ist. Die von einem Molekül A B ausgeübten Kräfte können nach THOMSON nur dann als die Resultante der Kräfte von Dupletts konstanten Momentes in A und B dargestellt werden, wenn sowohl A als auch B elektrisch neutral sind. Enthält dagegen das Atom A mehr positive Elektrizität, das Atom B mehr negative, so liegt ein Duplett vor, dessen einer Pol sich auf A, und dessen anderer Pol sich auf B befindet; in diesem Fall hängt der Abstand zwischen den Polen des Dupletts u. damit die von ihm ausgeübte Kraft von dem Abstand zwischen den Atomen im Molekül ab.

Vf. zeigt, daß man von diesem Gesichtspunkt aus die chemischen Verbb. in zwei große Klassen einteilen kann: in solche Verbb., deren Atome elektrisch neutral sind, u. in solche, deren Atome geladen sind. Da bei den Verbb. der ersten Art die Pole jedes Dupletts im gleichen Atom liegen u. kleineren Abstand voneinander haben als bei den Verbb. der zweiten Art, werden die Momente molekularer Dupletts größer sein als die atomarer Dupletts; Moleküle, deren Atome geladen sind, müssen also auf andere Moleküle stärkere elektrische Kräfte ausüben als Moleküle mit neutralen Atomen. Da stark elektrische Kräfte zwischen Molekülen in hohem Maße inneren Druck, Oberflächenspannung und Dissoziationsvermögen entsprechen, müssen diese Eigenschaften bei Molekülen mit geladenen Atomen besonders entwickelt sein. Es wird gezeigt, daß im Molekül des *Kohlenoxyds* (ebenso wie bei anderen Gasen, z. B. Wasserstoff) die Atome nicht elektrisiert sind. Es gibt also Verbb., bei denen die Tendenz des elektronegativen Atoms zur Aufnahme einer Korpuskel nicht stark genug ist, um dem elektropositiven Element eine Korpuskel zu entziehen. Aus den Erscheinungen, die bei positiven Strahlen beobachtet werden, ergibt sich, daß in manchen Fällen die Übertragung von Elektrizität von einem Atom auf das andere im Molekül stattfinden kann. Bei den Verbb. von Elementen mit stark entgegengesetztem Charakter ist anzunehmen, daß von den Atomen im Molekül einige mit positiver, andere mit negativer Elektrizität geladen sind. Derartige Moleküle nennt Vf. „Ionenmoleküle“ (ionic molecules); der Vorgang, durch welchen die Atome ihre Ladung erhalten, wird als „intramolekulare Ionisation“ bezeichnet. Moleküle, in denen die Atome geladen sind, müssen eine hohe DE. haben,  $K$  (DE.) muß für sie größer sein als  $n^2$  ( $n$  = Brechungsindex) und mit zunehmender Temp. abnehmen. Aus den Unterss. von BAEDERER (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 36. 305; C. 1901. I. 719) folgt, daß für verschiedene Gase (z. B.  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $SO_3$ ,  $HCl$ ,  $CH_3OH$  etc.) diese Forderungen erfüllt sind. Die Beziehung  $K = n^2$  gilt für folgende Gase:  $H_2$ ,  $O_3$ ,  $N_2$ ,  $He$ ,  $Cl_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS_2$ ,  $CCl_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$ ; die Moleküle dieser Verbb. zeigen im gasförmigen Zustand keine intramolekulare Ionisation. Aus der DE. lassen sich die Momente des elektrischen Dupletts in einem Molekül berechnen. Die so gefundenen Werte von  $M$  zeigen, daß z. B. die Arbeit, welche zur Trennung zweier Dupletts von der Stärke der Dupletts im Ammoniakmolekül erforderlich ist,  $4,5 \times 10^{-12}$  Erg beträgt, wenn der Abstand zwischen den Zentren der Dupletts  $10^{-8}$  cm beträgt und die Berechnung nach der Formel  $2M^2/r^3$  erfolgt. Die zur Ionisierung eines Jodmoleküls nötige Arbeit berechnet sich aus Verss. über die Dissoziation von Joddampf zu  $2,3 \times 10^{-12}$  Erg, die Arbeit, die zur Trennung zweier Ammoniakmoleküle nötig ist, ist also größer als die Arbeit, welche die Trennung zweier Jodatome erfordert.

Eingehend besprochen wird der Fall, daß sich im Molekül ein oder mehrere ein elektrostatisches Moment tragende Radikale befinden. In Hydroxylverbb. können z. B. die Atome des Radikals OH die einzigen geladenen Atome sein. Je nachdem das Sauerstoffatom eine oder zwei negative Ladungen hat, kann das

Hydroxyl in zwei verschiedenen Formen vorkommen; hat das O-Atom nur eine Ladung, so bildet  $\overset{-}{\text{O}}-\overset{+}{\text{H}}$  ein einziges Duplett, und es braucht im Molekül kein zweites vorzukommen. Bei zwei Ladungen auf dem O-Atom (wie z. B. im Falle des W.) muß eine positive Ladung auf ein anderes Atom kommen, und es müssen mindestens 2 Dupletts im Molekül vorhanden sein. Wahrscheinlich bestimmt  $\overset{-}{\text{O}}-\overset{+}{\text{H}}$  die OH-Gruppe im Molekül der SS., während der basische Charakter des Hydroxyls durch die Gruppierung  $\overset{=}{\text{O}}-\overset{+}{\text{H}}$  dargestellt wird. Je mehr elektropositiv in dem Molekül ROH das Element R ist, um so wahrscheinlicher ist es, daß die Übertragung einer Korpuskel von R auf O und die Annahme einer zweiten positiven Ladung durch O stattfindet. — Vf. erörtert ferner die Bedingungen, unter denen intramolekulare Ionisation eintritt, sowie die chemischen Wrkgg., die von den aus intramolekularer Ionisation hervorgehenden elektrischen Kraftfeldern erzeugt werden; eine auszugswise Wiedergabe dieser Ausführungen, die u. a. auch die Frage der „Molekülverb.“ berühren, ist im Referat nicht möglich.

Aus dem Teil der Arbeit, der sich mit der Theorie der Valenz befaßt, sei folgendes erwähnt. Die negativen Korpuskeln eines Atoms sind nach THOMSON in mehreren aufeinanderfolgenden Schichten angeordnet; während die inneren Korpuskeln so fixiert sind, daß sie für die Anziehung anderer Atome nicht in Betracht kommen, sind die Elektronen des äußersten Ringes beweglich. Damit ein Atom „gesättigt“ ist, müssen diese beweglichen Elektronen, deren Zahl gleich der Ordnungszahl der Gruppen des periodischen Systems ist, fixiert sein. Diese Fixierung ist, wenn  $n$  freie Korpuskeln im Atom vorhanden sind, dann erreicht, wenn die  $n$  Kraftströme, die von den Korpuskeln ausgehen, alle auf einem anderen Atom wie dem Ausgangsatom enden. — So ist z. B. die Verb.  $\text{H}_2$  nach dieser Vorstellung eine existenzfähige Valenzverb.: jedes Atom in dem Molekül nebenstehender Formel ist der Ursprung u. das Ende einer Kraftströhre. Ein Atom kann eine elektropositive Valenz ausüben, die gleich der Zahl der beweglichen Korpuskeln im Atom ist, oder eine elektronegative Valenz, die gleich der Differenz zwischen dieser Zahl und der Zahl 8 ist. Während nach ABEGG das Atom beide Valenzen gleichzeitig betätigen kann, kann es nach der THOMSONSchen Theorie nur eine oder die andere dieser Valenzen ausüben. (Philos. Magazine [6] 27. 757—89. Mai.)



BUGGE.

William Henry Perkin, *Tautomerie*. Vortrag über einige neuere Arbeiten. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1176—89. April. [26/3.\*] London. Chem. Soc.)

FRANZ.

Franz Streitz, *Positiver und negativer Temperaturkoeffizient des Widerstandes nichtelektrolytischer Leiter*. Vf. und andere Autoren haben früher allgemein gefunden, daß der Widerstand gepreßter Pulver von Metalloxyden und Sulfiden etc. mit wachsender Temp. abnimmt. Dies braucht jedoch nicht auf die entsprechende Eigenschaft des Materials zurückgeführt zu werden, sondern kann darauf beruhen, daß nur der Übergangswiderstand, der bei derartigen Verss. nicht zu vermeiden ist, mit wachsender Temp. stark abnimmt u. die Widerstandszunahme des Materials überkompensiert. Es ist sogar äußerst wahrscheinlich, daß alle nichtelektrolytisch leitenden Stoffe ebenso wie die kompakten Metalle einen positiven Widerstandskoeffizienten besitzen. Verss. mit gepreßtem Pt-Schwarz zeigen, welchen großen Einfluß diese Übergangswiderstände eines Pulvers auf den scheinbaren Temperaturkoeffizienten ausüben können. (Ann. der Physik [4] 44. 545—55. 4/6. [12/4.] Graz.)

SACKUR.



J. S. Townsend und P. J. Edmunds, *Die Entladung der Elektrizität von Zylindern und Spitzen*. (Vgl. TOWNSEND, Philos. Magazine [6] 27. 269; C. 1914. I. 1442.) Die Entladung zwischen konzentrischen Zylindern als Elektroden ist von WATSON untersucht worden (vgl. The Electrician 1910. 11/2.). Eine Erklärung der von WATSON gefundenen Resultate bietet die Hypothese, daß die Ionisation durch Stoß hervorgerufen wird. Vf. prüft diese Theorie nach durch Verss. mit Drähten von verschiedenen Durchmessern und für Drucke zwischen 1—760 mm. Im allgemeinen ergab sich ein Unterschied in den Funkenpotentialen, je nachdem der Draht positiv oder negativ geladen war. Ähnliches wurde auch bei den Entladungen von halbkugelförmigen Drahtenden beobachtet. (Philos. Magazine [6] 27. 789—801. Mai. Oxford. New Coll. und Queen's Coll.) BUGGE.

Harold Smith, *Die spektroskopische Untersuchung der elektrischen Büschelentladung in schwachen Säuren und in Lösungen*. Die früheren Unterss. (vgl. Philos. Magazine [6] 25. 461; C. 1913. II. 7) beschränkten sich auf den sichtbaren Spektralbezirk ( $\lambda$  6700—4200 Å.); in der vorliegenden Arbeit wurden die Beobachtungen auf den ultravioletten Teil des Spektrums ausgedehnt, wobei besonders der Unterschied zwischen dem positiven und negativen Büschel berücksichtigt wurde. Es wurde festgestellt, daß das sekundäre Spektrum und das Serienspektrum des Wasserstoffs bei gleichem Stromwert bedeutend intensiver in destilliertem W. ist als in Lsgg. In destilliertem W. sind beide Spektren bei demselben Strom in dem negativen Büschel stärker als in dem positiven. Wenn der Potentialfall durch das Büschel in beiden Fällen der gleiche ist, sind die Spektren im positiven Büschel am stärksten. In Lsgg. ist ihre Intensität im Vergleich zu dem übrigen Teil des Büschelspektrums (Wasserdampfbanden, Pt- und Sauerstofflinien etc.) beträchtlich vermindert. Die Natur der Lsgg. oder das Vorzeichen des Büschels sind ohne Einfluß. Bei allen Lsgg. tritt das Spektrum des Metalls der gel. Substanz (Li, Na, K, Cu, Zn, Mg) am negativen Büschel auf. Bei konstantem Strom nimmt die Intensität des Spektrums mit wachsender Konzentration zu, bis ein bestimmter Grenzwert der Konzentration erreicht ist, von dem ab keine weitere Zunahme erfolgt. Im positiven Büschel tritt das Spektrum nur bei den stärksten Konzentrationen, und dann nur sehr schwach, auf. In allen Fällen läßt sich das Verhalten des Spektrums vom Gesichtspunkt der Elektrolyse erklären. Das elementare Linienspektrum des Sauerstoffs erscheint in destilliertem W. sowohl im positiven, als auch im negativen Büschel. In verd. SS., in Lsgg. von Magnesium- und Zinksulfat und in Leitungswasser tritt es intensiv im positiven Büschel auf, während es im allgemeinen im negativen nur schwach ist oder ganz fehlt. In den Lsgg. der Salze von Li, Na und K erscheint es im positiven Büschel ebenso wie bei anderen Lsgg.; im negativen Büschel tritt es zusammen mit den Metalllinien des Salzes auf, nimmt an Intensität mit ihnen zu und erreicht bei derselben Konzentration wie die Lsg. ein Maximum. Ebenso verhalten sich die negativen Banden des Stickstoffs. Das Bogenspektrum des Platins wird bei der negativen, nicht kondensierten Büschelentladung beobachtet. Im kondensierten Büschel werden die Funkenlinien sichtbar. Bei Verwendung von Kupferdraht als Elektrodenspitze zeigen sich die Kupferlinien in jedem Büschel; am stärksten sind sie im negativen Büschel. Die Wasserdampfbanden werden in beiden Büscheln gleich gut beobachtet. (Philos. Magazine [6] 27. 801—23. Mai. CAVENDISH Lab.) BUGGE.

R. Marcellin, *Stoffaustausch zwischen einem flüssigen und einem festen Körper und seinem gesättigten Dampf*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 407; C. 1914. I. 1136.) Das Gleichgewicht zwischen einer Fl. u. ihrem gesättigten Dampf wird nach der kinetischen Gastheorie als stationärer Zustand betrachtet, indem man

annimmt, daß in derselben Zeit aus der Fl. ebensoviel Moleküle verdampfen, als sich darauf wieder niederschlagen. Die Unters. der *Verdampfungsgeschwindigkeiten* vermag nun ein Bild von den Mengen der sich austauschenden Fl. und Gase zu geben. Zu einer oberen Grenze für die Verdampfungsgeschwindigkeit kommt man mit Hilfe der kinetischen Gastheorie. Für die Höhe der in der Zeiteinheit verdampften Flüssigkeitssäule ergibt sich so die Formel:

$$V = \frac{P}{4d} \sqrt{\frac{8M}{\pi RT}} = 4,38 \cdot 10^{-5} \frac{P}{d} \sqrt{\frac{M}{T}},$$

wobei  $P$  der Druck ist, unter dem der Dampf der Fl. steht,  $d$  die D. der Fl.,  $M$  die molekulare Masse und  $T$  die absolute Temp. Wenn nun die Fl. von  $\lambda$  Gasmolekülen getroffen wird, bevor sie ein Molekül aufnimmt, dann ist die Verdampfungsgeschwindigkeit  $v = V/\lambda$ . Da nun  $v$  und  $V$  leicht zu berechnen sind, so ergibt sich auch  $\lambda$ . Für *Nitrobenzol*, *Naphthalin* und *Jod* werden die Werte für  $\lambda$  berechnet. Es ergibt sich, daß sie mit steigenden Temp. kleiner werden. Demnach wird die Stoffmenge, welche von der kondensierten Phase aus der Dampfphase aufgenommen wird, um so belangloser, je tiefer die Temp. ist. Es ist also wahrscheinlich, daß die Dampfmoleküle in der Kälte beim Auftreffen auf die kondensierte Phase größtenteils zurückprallen, u. daß sie andererseits in der Wärme fast sämtlich absorbiert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1674 — 76. [8/6.]

MEYER.

**Otto Stern**, *Zur Theorie der Gasdissoziation*. BOLTZMANN hatte die Gleichgewichtsbedingung für die Gasdissoziation nur unter der Annahme berechnen können, daß die chemischen Affinitätskräfte nur an bestimmten Stellen der Atomoberfläche, den sogenannten empfindlichen Bezirk, angreifen können. Wendet man dagegen das NERNSTsche Wärmethem u. die Quantentheorie auf dieses Problem an, so findet man, daß diese empfindlichen Bezirke sich über die ganze Atomoberfläche erstrecken müssen, daß also die chemische Anziehungskraft keine bestimmten Richtungen hat. Um eine Entscheidung herbeizuführen, wendet der Vf. die früher von ihm (Physikal. Ztschr. 14. 629; C. 1913. II. 1016) und anderen Autoren abgeleitete Formel für die Entropie eines einatomigen Gases auf die Dissoziation des Joddampfes an, die nach STARCK und BODENSTEIN (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 961; C. 1911. I. 120) bekannt ist. Die Entropie des zweiatomigen Jods ist experimentell durch die spezifischen Wärmen von festem Jod u. Joddampf, sowie durch die Dampfdruckkurve des Jods bekannt. Die Entropiedifferenz von ein- u. zweiatomigem Jod am Nullpunkt ergibt sich dann zu  $\Sigma = S_J - 2S_J + \frac{Q}{T}$ , wenn die

Größen  $S$  sich auf die Gase beziehen, u.  $Q/T$  die bei der Dissoziation eintretende Entropieänderung ist. Führt man diese Rechnung durch, so ergibt sich im Gegensatz zu dem NERNSTschen Theorem ein endlicher Wert für  $\Sigma$ . Da jedoch dieses Theorem in anderen Fällen gut bestätigt wurde, so ist eine definitive Entscheidung über die oben angeregten Fragen vorläufig noch nicht möglich. (Ann. der Physik [4] 44. 497—524. 4/6. [27/2.] Zürich.)

SACKUR.

**Martin Knudsen**, *Eine Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes sehr kleiner Gas- oder Dampfmenngen*. Nach den früher für sehr verdünnte Gase entwickelten Formeln (Ann. der Physik [4] 28. 1000; C. 1909. I. 1454) ist die Kraft, mit der die Molekularbewegung des Gases hemmend auf eine bewegte Fläche wirkt, proportional dem Gasdruck und der Wurzel aus dem Molekulargewicht des Gases. Diese Formel kann man zur Best. des Molekulargewichtes benutzen. Eine Glaskugel wird konzentrisch in eine größere Kugel eingehängt, der Zwischenraum



exakuiert und mit dem absoluten Manometer verbunden. Aus der Dämpfung der Kugel kann man dann das Molekulargewicht des Gases berechnen. Verss. mit Luft und Sauerstoff ergaben die Richtigkeit der Theorie. (Ann. der Physik [4] 44. 525—36. 4/6. [20/3.] Kopenhagen. Univ.) SACKUR.

A. Partzsch, *Über den lichtelektrischen Strom in Gasen für Feldstärken und Drucke, bei denen keine Stoßionisation stattfindet.* Nach der früher beschriebenen Versuchsanordnung (Ann. der Physik [4] 40. 161; C. 1913. I. 877) wird der an Pt durch eine Quarzlampe erzeugte lichtelektrische Strom gemessen, wenn die Gase einen so erheblichen Druck besitzen, daß keine Stoßionisation mehr stattfinden kann. Die Versuche zeigen, daß der erhaltene Strom stets eine Funktion des Quotienten Feldstärke durch Druck ist, und zwar steigt er bei konstantem Druck erst rasch, dann langsamer mit der Feldstärke. Der Strom ist stets viel kleiner als im Vakuum; er nimmt mit der Natur des Gases in folgender Reihenfolge zu: Wasserstoff, Luft, feuchte Luft, Sauerstoff, Kohlendioxyd. Auf die theoretische Diskussion der Ergebnisse kann im Referat nicht eingegangen werden. (Ann. der Physik [4] 44. 556—84. 4/6. [9/3.] Dresden. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Ferdinand Schmidt, *Über die aktinodielektrische Wirkung.* Mit diesem Namen bezeichnen LENARD u. SEELAND (Ann. der Physik [4] 28. 476; C. 1909. I. 1222) folgende Erscheinung: Wird ein *Erdalkaliphosphor* in ein elektrisches Feld gebracht und mit weißem Licht bestrahlt, so tritt eine kurz dauernde elektrische Verschiebung im Phosphor auf. Zur näheren Unters. dieser Erscheinung benutzt der Vf. sowohl dicke wie dünne Schichten eines Bi-Na-Ca-Phosphors, welcher mit verschieden farbigem Licht bestrahlt wird. Er erhielt jedoch nur dann reine Erscheinungen, wenn er ganz dünne Schichten verwendete, da in dicken Schichten die Absorption der obersten Schicht störend wirkt. Es wurde sehr wahrscheinlich gemacht, daß durch die Bestrahlung eine wahre Leitfähigkeit im Phosphor erzeugt wird, und zwar durch alle Wellenlängen des Spektrums in gleichmäßiger Weise. Diese Leitfähigkeit beruht wahrscheinlich auf einer materiellen Ionenwanderung. (Ann. der Physik [4] 44. 477—96. 26/5. [10/3.] Heidelberg. Radiolog. Inst. d. Univ.) SACKUR.

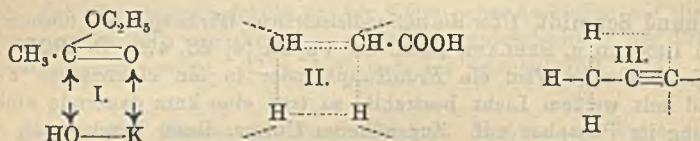
Irene Maud Mathews, *Brechungsexponent und Dichtigkeit.* Verfasserin mißt den Brechungsexponenten der Luft bei Drucken von 26—756 mm Hg. Die Temp. betrug 25,9°. Die Benutzung des Interferometers von FABRY und PEROT als Meßinstrument gestattete, den Einfluß von Temperaturschwankungen, die den der D. fälschen können, weitgehend auszuschließen. (Journ. Franklin Inst. 177. 673—86. Juni 1914. [Dezember 1913.] City and County School, Chester, England.) BYX.

E. B. Rosa und E. C. Crittenden, *Normalflammen in der Photometrie.* Vf. gebrauchen vorläufig elektrische Glühlampen als primäre Lichtnormalien. Zum Zwecke des Anschlusses derselben an die nationalen Normalflammen der einzelnen Länder prüfen sie die Konstanz und Reproduzierbarkeit der Carcellampe (Frankreich), der Hefnerlampe (Deutschland), der Pentanlampe (England). Die Carcellampe ist sehr schlecht reproduzierbar. Die Hefnerlampe ist besser reproduzierbar als die Pentanlampe, aber sehr lichtschwach und von störender rötlicher Färbung. Vf. halten eine Entw. der Pentanlampe für aussichtsvoll. (Journ. Franklin Inst. 177. 688—89. Juni. U. S. Bureau of Standards.) BYX.

G. Guglielmo, *Über die absolute Messung des Peltiereffektes zwischen Metallen und Elektrolyten.* Zwei Zinkelektroden befanden sich in je einem Becher mit einer Zn-Salzlsg., die durch einen Heber miteinander verbunden waren. Jedes der

Gefäße war mit einem Thermometer versehen und diente als Calorimeter. Gerührt wurde mit einem feststehenden Rührer, während die beiden Becher gemeinsam auf einem Tische rotierten. Die Temperaturerhöhung in beiden Bechern wurde bei Durchgang von Strom in beiden Richtungen gemessen. Die Differenz der in den beiden Bechern erzeugten Wärmemengen gestattet, nach Abzug der JOULEschen Wärme den Peltiereffekt zu berechnen. Mit  $ZnSO_4$  (143,5 g Heptahydrat + 178,5 g  $H_2O$ ) als Elektrolyt fand Vf. 52 Milligrammcalorien für den Durchgang von 1 Coulomb (nach JAHN 48,9). 52 g  $ZnS_2$  in 202,5 g  $H_2O$  ergaben 42 Milligrammcalorien pro Coulomb. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 493—99. 5/4.) БУК.

H. J. Prins, *Über die katalytische Wirkung des Natriums und seiner Verwandten*. Die katalytische Wrkg. des Natriums und der Alkalimetalle läßt sich durch die *Aktivierungstheorie* des Vf. (vgl. Chemisch Weekblad 11. 117; C. 1914. I. 1148) erklären. So lassen sich viele Reduktions- und Kondensationsreaktionen, die B. von Acetessigester etc., durch Aktivierung der H-, bezw. C-Atome durch das Na erklären. Der katalytische Zustand bei der Verseifung wird durch das Schema I. angedeutet. Der aktivierte Zustand bei der Kalischmelze von ungesättigten



Fettsäuren wird durch II. erläutert. Die Isomerisation von Verb. mit dreifacher Bindung unter dem Einfluß des Na läßt sich durch die Aktivierungstheorie in befriedigender Weise erklären. Die Konfiguration  $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$  wird unter dem Einfluß von Katalysatoren in den Zustand III. gebracht. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Chemisch Weekblad 11. 474—87. 30/5. Zoandam.)

SCHÖNFELD.

## Anorganische Chemie.

Auguste Conduché, *Über die Einwirkung von Chloroform auf Metallsulfate. Eine Methode zur Darstellung wasserfreier Chloride*. Läßt man Dämpfe von  $\text{CHl}_3$  im  $\text{CO}_2$ -Strom auf getrocknete und im  $\text{CO}_2$ -Strom des Krystallwassers beraubte Sulfate einwirken, so werden diese unter Entw. weißer Dämpfe in Chloride der Metalle verwandelt. Die Rk. beginnt mit  $\text{CuSO}_4$  bei  $250^\circ$ , mit  $\text{NiSO}_4$  und  $\text{FeSO}_4$  bei  $300^\circ$ , mit  $\text{MnSO}_4$  und  $\text{PbSO}_4$  bei  $350^\circ$ , mit  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  bei  $400^\circ$ , mit  $\text{MgSO}_4$  bei  $450^\circ$ , mit  $\text{BaSO}_4$  u.  $\text{CaSO}_4$  bei  $500^\circ$ , mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $> 500^\circ$ . Mit Cuprisulfat bildet sich bei  $280$ — $300^\circ$  wasserfreies *Cuprichlorid*, ein Verf., welches sich gut zu dessen Darst. im trockenen und reinen Zustande eignet. Von  $400^\circ$  ab bildet sich aber nebenbei *Cuprochlorid*, und zwar um so mehr, je höher die Temp. ist. Die B. des Cuprochlorids ist nicht nur auf Dissoziation von  $\text{CuCl}_2$ , sondern auch auf die reduzierende Wrkg. des Kohlenstoffs und Wasserstoffs im  $\text{CHCl}_3$  zurückzuführen. Das  $\text{Chl}_3$  wirkt wie ein Gemisch von  $\text{Cl} + \text{HCl}$  und führt unter bestimmten Temperaturverhältnissen zu verschiedenen Chlorierungsstufen eines und desselben Metalls. So bildet sich, gleichviel ob man vom Ferro- oder vom Ferrisulfat ausgeht, immer ein Gemisch von Ferrochlorid und Ferrichlorid, aus welchem letzteres leicht wegsublimesiert werden kann. Von  $400^\circ$  ab zers. sich das  $\text{Chl}_3$  selbst und hinterläßt neben den Chloriden Nadeln fester Kohlenstoffverb., welche im wesentlichen aus *Hexachlorbenzol*,  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ , bestehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1180—82. [27/4.\*]) BLOCH.



**August Eggert**, *Experimentelle Bestimmung der spezifischen Wärme des Heliums für gewöhnliche und höhere Temperatur.* Der Vf. hat im Jahre 1909 (Dissertation, Marburg) nach der REGNAULTSchen Strömungsmethode die Größe  $c_p$  für Helium bestimmt, und zwar die mittlere spez. Wärme zwischen  $15^\circ$  einerseits und  $-15^\circ$ ,  $+50^\circ$ ,  $+100^\circ$  und  $+150^\circ$  andererseits. Vergleichsbestst. mit Luft und  $\text{CO}_2$  bewiesen die Brauchbarkeit der Methode. Vf. erhielt als genauesten Wert bei Zimmertemperatur 1,2649, in befriedigender Übereinstimmung mit der später ausgeführten Messung 1,260 (von SCHEEL und HEUSE, Ann. der Physik [4] 40. 473; C. 1913. I. 1570). Eine Temperaturabhängigkeit ließ sich nicht mit Sicherheit feststellen. (Ann. der Physik [4] 44. 643—56. 4/6. [27/2.] Marburg.) SACKUR.

**Luigi Rolla**, *Über den Schmelzpunkt des Arsens.* Aus den spezifischen Wärmen der Legierungen von As u. Sb lassen sich die Eigenschwingungen der Legierungen, sowie des reinen Metalls berechnen. Aus letzteren findet man den F. des reinen Metalls zu  $1202^\circ$  absol. in annähernder Übereinstimmung mit den von GOUBAN und JOLIBOIS experimentell gefundenen Werten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 693—97. 3/5. Genua. Univ.-Lab. f. allgemeine Chemie.) BYK.

**H. Pélabon**, *Thermoelektrische Untersuchung der Selen-Antimongemische.* Nach früheren Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 343; C. 1911. II. 1012) besteht zwischen Selen und Antimon nur die eine Verb.  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Eine thermoelektrische Unters. ergab dasselbe Resultat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1669—71. [6/8.\*].) MEYER.

**H. E. Boeke**, *Die relative Stabilität von Diamant und Graphit.* Das NERNSTsche Wärmethorem bietet eine theoretisch sichere Grundlage für die Best. der Stabilitätsbedingungen von Diamant u. Graphit. Danach erhält man für die Umwandlungswärme Graphit  $\rightarrow$  Diamant pro Grammatom  $-180$  Cal., an Stelle des positiven BERTHELOTSchen Wertes, beim absoluten Nullpunkt aber  $-290$  Cal. Die Umwandlungsaffinität Graphit in Diamant (d. h. der Unterschied der freien Energien) ist beim absoluten Nullpunkt negativ und wird bei zunehmender Temp. immer mehr negativ. Der Graphit ist also bei allen Temp. unter Atmosphärendruck stabil, der Diamant instabil. Danach müßte sich bei gewöhnlicher Temp. und Atmosphärendruck, thermodynamisch gesprochen, aller Diamant allmählich in Graphit umwandeln, was jedoch erst bei der Temp. der Bogenlampe (ca.  $3000^\circ$ ) mit merklicher Geschwindigkeit geschieht. Für die Synthese des Diamanten läßt sich aus dem Gleichgewichtsschema keine Andeutung herleiten. Die Seltenheit des Diamanten in der Natur gegenüber dem Graphit ist jetzt ohne weiteres erklärlich, die relative Häufigkeit des ersteren sogar auffällig. Der Einfluß hohen Druckes auf die bestimmenden Faktoren des Wärmethorems ist unbekannt, infolgedessen läßt sich nicht sagen, ob ein Stabilitätsfeld des Diamanten bei hohem Druck möglich ist oder nicht. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 321—25. 1/6. Halle.) ETZOLD.

**M. Born**, *Zur Raumbittertheorie des Diamanten.* BRAGG hat mittels der RÖNTGENSchen Photographien das Raumbitter des Diamanten festgestellt. Auf Grund dieses Modells kann man nun die physikalischen Eigenschaften des Diamanten theoretisch exakt berechnen. Diese Berechnung wird durchgeführt und mit den Erfahrungen über die spez. Wärme verglichen. Hierbei ergibt sich, daß das isolierte C-Atom dieselbe Schwingungszahl besitzen muß, wie es die EINSTEINSche Formel verlangt. Die in die DEBYESche Formel eintretende Schwingungszahl läßt sich hieraus berechnen. (Ann. der Physik [4] 44. 605—42. 4/6. [5/3.]) SACKUR.

U. Sborgi, *Über Borate. Das System  $BaO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$  bei  $30^\circ$* . Erste und zweite Mitteilung. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 636. 715. 798; C. 1913. II. 339.) Vf. fügt eine von  $CO_2$  befreite Barytlg. zu h. Borsäure. Je nach der Menge des zugefügten Baryts und der schließlichen Rk. der Lsg. werden Bodenkörper verschiedener Zus. erhalten. Wenn die Lsg. noch stark sauer bleibt, entsteht Triborat ( $BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ ), hierauf  $2BaO \cdot 3B_2O_3$  und endlich Metaborat ( $3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 12H_2O$ ). Doch wird die dritte Molekel  $BaO$  nur langsam addiert, wie aus dem langsamen Verschwinden der alkal. Rk. hervorgeht. Eine Reihe von *Bariumboraten* verschiedener Zus. wird längere Zeit (bis zu 4 Monaten) in w. Lsg. belassen und nach Einstellung des Gleichgewichts Lsg. und Bodenkörper analysiert. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 530—34. 5/4. 717—20. 3/5. Pisa. Univ.-Inst. f. allgemeine Chemie.) BYK.

U. Sborgi, *Über Borate. Das System  $BaO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$  bei  $30^\circ$* . 3. Mitteilung. (Siehe vorst. Ref.) Die Löslichkeit des Baryts wird als Ordinate in einem Diagramm dargestellt, das als Abszisse das Verhältnis  $B_2O_3 : H_2O$  besitzt. Es treten vier Löslichkeitskurven auf. Als Bodenkörper hat man Borsäure, Triborat, Metaborat, Baryt. Bei  $30^\circ$  ist die Verb.  $2MeO \cdot 3B_2O_3$  nur bei Ca stabil, nicht aber bei Ba so wenig wie bei den Alkalien. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 854 bis 857. 17/5. Pisa. Univ.-Lab. f. allgemeine Chemie.) BYK.

Robert Schwarz und Hermann Sturm, *Bestimmung der Schmelzwärme des  $Li_2SiO_3$  und  $Li_4SiO_4$* . Die Bemühungen zur Best. der Schmelzwärmen von Silicaten hatten bisher wenig Erfolg, weil die meisten dieser Salze bei rascher Abkühlung glasig erstarren; auch schließt die hohe Schmelztemp. bei Anwendung der calorimetrischen Methode viele Fehlerquellen in sich ein. Vf. haben nun die zuerst von TAMMANN für Metalle ausgearbeitete, später von PLATO für Salze modifizierte Methode zur Best. der Schmelzwärme auf Grund der Abkühlungskurven für einige gut krystallisierende Silicate in Anwendung gebracht. Vf. erläutern die Methode an Hand einer Kurve. Es bedarf nur der Kenntnis der Schmelzwärme eines Salzes, damit man alle anderen berechnen kann. — Als geeignetes Versuchsmaterial wurden die *Lithiumsalze* der *Ortho-* und *Metakesieselsäure* gewählt, die beide außerordentlich große Krystallisationsgeschwindigkeit besitzen. Sie sind bereits dicht oberhalb des F. dünnflüssig u. krystallisieren nach Zusatz eines Impfkristalls ohne Unterkühlung spontan aus; besonders das Metasilicat bildet hierbei lange Nadeln. Als Vergleichssubstanz benutzte man das *Natriumchlorid*, dessen Schmelzwärme auf calorimetrischem Wege und nach der erwähnten Methode zu 123,5 Cal. bestimmt wurde.

Vf. beschreiben die von ihnen benutzte Apparatur. Die Salze wurden in einem vertikal stehenden HERAEUSschen Platinwiderstandsofen in einem Platintiegel erhitzt. Mittels zweier Platinrhodiumthermoelemente wurde die Ofentemp. neben dem Tiegel und die Temp. des Schmelzflusses gemessen. Mit Hilfe von Widerständen konnte bei der Abkühlung die Stromzufuhr derart reguliert werden, daß die Temperaturabnahme des Ofens ca.  $3-4^\circ$  pro Minute betrug u. in einer geradlinigen Kurve verlief. Die Ablesungen erfolgten von 15 zu 15 oder von 20 : 20 Sek.; die angewandte Menge der Schmelze betrug meist 10 g. Durch Einführen eines Impfkristalls in den Schmelzfluß dicht oberhalb des E. konnte man bei dem Lithiummetasilicat die sonst stets auftretende starke Unterkühlung ganz vermeiden. Eine für letzteres Salz erhaltene Kurve ist mit der tabellarischen Zusammenstellung der Versuchsdaten im Original wiedergegeben. Unter Zugrundelegung der Zahl 123,5 für die Schmelzwärme des Natriumchlorids berechnet sich die Schmelzwärme des Li-Metasilicats zu 80,2 Cal., die des Li-Orthosilicats zu 62 Cal. Da die



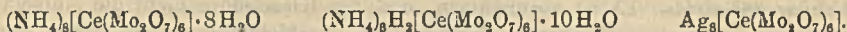
Fehlergrenze höchstens 10% beträgt, sind durch die Unterss. wenigstens orientierende Werte geschaffen. Die Methode wird sich auch auf die gut krystallisierenden kieselsauren Salze des Ca, Mg, Mn und Fe anwenden lassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1730—35. 13/6. [8/5.] Freiburg i. Br. Chem. Lab. d. Univ.)  
JOST.

B. Schwarz und H. Sturm, *Versuch zur Bestimmung der Molekulargröße des Kieselsäureanhydrids*. Es ist anzunehmen, daß der Kieselsäure nicht die einfache Formel  $\text{SiO}_2$  zukommt; für eine Polymerisation des Moleküls spricht schon der feste Aggregatzustand im Gegensatz zu der nahe verwandten analogen, gasförmigen C-Verb. Für die Ermittlung der Größe der Polymerisation durch Molekulargewichtsbest. kommt hier nur die Methode der Gefrierpunktserniedrigung in Frage. Freilich ist die Kieselsäure in den bei dieser Methode gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht oder nur unter Zers. l. Dagegen ist bekannt, daß Kieselsäure und ihre Salze von geschm. Silicaten gel. werden, wobei auch stets eine F.-Erniedrigung des betreffenden Lösungsmittels eintritt. Auf Grund der VAN'T HOFF'schen Formel kann man mit Hilfe der F.-Erniedrigung in Silicatschmelzsgg. Molekulargewichtbest. ausführen. — Aus den Unterss. über das System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  geht hervor, daß zwischen beiden Komponenten 2 Verb. — das Orthosilicat  $\text{Li}_2\text{SiO}_4$  und das Metasilicat  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  — entstehen. Bei weiterer Zunahme des  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes wird der F. des  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  bis zum Entstehen eines Eutektikums mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 88,1% erniedrigt (Kurve im Original). Da es möglich war, die Schmelzwärme des Li-Metasilicats genau zu ermitteln (vgl. vorst. Ref.) und die E. E. der Lsgg. von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  scharf festzustellen, so mußte es gelingen, die Molekulargröße der Kieselsäure nach der VAN'T HOFF'schen Formel zu berechnen.

Das verwendete *Lithiummetasilicat* wurde aus reinstem Quarz und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  bereitet; F. (bezogen auf Natriumsulfat vom F. 886°) 1209° (VAN KLOOSTER: 1188°). Die Best. der Erstarrungspunkte geschah durch Aufnahme der Abkühlungskurve. Sämtliche erhaltenen Werte sind im Original tabellarisch geordnet und graphisch dargestellt. — Zu berücksichtigen ist, daß das Li-Metasilicat sich aus dem Schmelzfluß nicht rein ausscheidet, sondern zum Teil Mischkrystalle mit  $\text{SiO}_2$  bildet. — Die gefundenen Zahlen nähern sich dem Wert 120,8, so daß für den Bereich der Temp. um 1200° die Molekülgröße  $(\text{SiO}_2)_2$  wahrscheinlich gemacht wird. Hierbei muß jedoch bemerkt werden, daß das  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  in geschm. Zustand zu einem gewissen Betrage thermolytisch dissoziiert ist; der Dissoziationsgrad läßt sich angenähert zu 3,42% ermitteln, ist also ziemlich gering. Da man einen genauen Wert für den Anteil der  $\text{SiO}_2$ -Moleküle an der Dissoziation nicht berechnen kann, muß man den durch die thermolytische Spaltung hervorgerufenen Fehler vernachlässigen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1735—40. 13/6. [8/5.] Freiburg i. Br. Chem. Lab. d. Univ.)  
JOST.

G. A. Barbieri, *Über den Platz des Cers im periodischen System und die komplexen Molybdate des vierwertigen Cers*. Die von R. VOGEL (Ztschr. f. anorg. Ch. 72. 319; C. 1911. II. 1911) aufgefundenen Cer-Zinnverb. sprechen nach der Regel von TAMMAN gegen die Zugehörigkeit des Ce zur vierten Gruppe des periodischen Systemes. Aber erstens gilt diese Regel zunächst nur für Elemente der gleichen Untergruppe, und zweitens sind für die chemische Charakterisierung eines Elements dessen typische, salzartige Verb. wichtiger als die Legierungen der freien Metalle. Vf. sucht daher, die Vierwertigkeit des Cers an einer Reihe von Salzen nachzuweisen, die er nach Analogie der früher von ihm hergestellten komplexen Verb. des vierwertigen Th (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 781; C. 1913. II. 939) bereitet. Er konnte in der Tat die Verb. erhalten:  $4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , die genau der früher erhaltenen Th-Verb. entspricht. Aus

saurer Lsg. fällt durch Ammoniumsalze:  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot\text{CeO}_2\cdot 12\text{MoO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , das sich nur um eine fehlende Molekel W. von dem entsprechenden Th-Salz unterscheidet. Durch Behandlung dieser beiden Salze mit  $\text{AgNO}_3$  erhält man  $4\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{CeO}_2\cdot 12\text{MoO}_3$  wieder in Übereinstimmung mit dem Silberthormolybdat. Vf. wendet wie auf die Th-Salze, so auch auf die Ce-Salze die Theorie von MIOLATI an u. formuliert sie folgendermaßen:



Experimenteller Teil. *Neutrales Ammoniumcerimolybdat*,  $(\text{NH}_4)_8[\text{Ce}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . B. aus 30 g Ammoniummolybdat in 100 cem W.; in die kochende Lsg. werden tropfenweise 50 cem 5%ig. Ammoniumcerinitrat gegeben; der krystallinische Nd. wird mit Ammoniumnitrat und Methylalkohol ausgewaschen, unl. in W., l. in verd. Mineralsäuren. Die Lsgg. geben verschiedene Rkk. des Ce nicht u. erweisen sich dadurch als ausgesprochen komplex. So wird die Lsg. durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht reduziert. Oxalsäure reduziert erst nach längerem Kochen teilweise zu Cerosalze. Die Füllungen der Alkalisalze der komplexen S. durch Erdmetalle, Schwermetalle und organische Basen sind die gleichen wie bei der Thormolybdänsäure, nur daß die Ndd. hier gelb sind. Das anfangs gelbe Cerimolybdat des Anilius wird allmählich im Lichte grün. — *Saures Ammoniumcerimolybdat*,  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2[\text{Ce}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . B. aus einer Lsg. von neutralem Ammoniumcerimolybdat in 2%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Eingießen in gesättigtes Ammoniumnitrat. Vf. vermutet, daß die Th-Verb., die er mit  $11\text{H}_2\text{O}$  formuliert hat, in Wahrheit auch nur  $10\text{H}_2\text{O}$  besitzt u. ein wenig Feuchtigkeit enthält. Das saure Salz gibt in Lsg. die gleichen Rkk. wie das neutrale Silbercerimolybdat,  $\text{Ag}_8[\text{Ce}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ . B. durch 24-stdg. Digestion von neutralem Ammoniumcerimolybdat mit 10%  $\text{AgNO}_3$  in der Kälte. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 805—12. 17/5. Ferrara. Univ.-Lab. f. allgem. Chem.) ВУК.

Georges Charpy und André Cornu, *Beobachtungen über die „Betrachtungen über das siliciumhaltige Eisen“ von Vigouroux*. (Vgl. VIGOUROUX, Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 268; C. 1913. II. 222; 1914. I. 1921.) Vf. weisen auf einige Irrtümer hin, welche die erwähnte Arbeit von VIGOUROUX sowohl hinsichtlich der in ihr enthaltenen Literaturangaben, als auch in bezug auf einige zahlenmäßige Bestst. enthält. Nach ihrer Ansicht sind die Verss. von VIGOUROUX nicht ausreichend, um die abweichenden Resultate der anderen Forscher, welche sich mit dem gleichen Gegenstand beschäftigt haben, zu entkräften. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 497—500. 5/6.) DÜSTERBEHN.

D. Lely jr. und L. Hamburger, *Herstellung der Elemente Thorium, Uran, Zirkon und Titan*. Es wurde die Herst. von Th, Zr und Ti in praktisch reinem Zustande beschrieben. Als bestes Uranpräparat wurde ein Metall mit 99,5% U erhalten. Das zur Darst. von Thor notwendige  $\text{ThCl}_4$  wurde in reinem Zustande erhalten durch Einw. von  $\text{CCl}_4$  auf käufliches  $\text{ThO}_2$  in einer Chloratmosphäre bei  $1000^\circ$  oder durch  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  bei ca.  $670^\circ$ . Das so gewonnene Chlorid wurde durch Reduktion mit Natrium in hierzu speziell konstruiertem App. in das Metall übergeführt. Thorium ist bleigrau, läßt sich im Achatmörser zu einem Spiegel verreiben, D. des pulverförmigen Metalles 11,2. Das Metall ist sehr beständig gegen Luft, W., Lsgg. von Alkalien, verd. und konz.  $\text{HNO}_3$ . Lsgg. von HCl geben in der Wärme Gasentw., ohne das Metall völlig zu lösen, Königswasser oxydiert zu  $\text{ThO}_2$ .

Das aus wasserfreiem  $\text{UCl}_4$  und Na in analoger Weise erhaltene Metall ist dunkler gefärbt als Thorium, färbt sich an der Luft braun, wird nicht zers. durch W., Lagg. von Alkalien und Essigsäure. Verd. HCl entwickelt  $\text{H}_2$  und löst das



Metall unter B. von  $\text{UCl}_4$ . Konz.  $\text{HCl}$  löst das Metall schnell unter B. von  $\text{UCl}_3$ , von violetter Farbe, das sich später zu grünem  $\text{UCl}_4$  oxydiert. Durch  $\text{HNO}_3$  wird das Metall schnell gelöst, wobei sich gelbes  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  bildet. Zur Überführung von Thorpulver und Uranpulver in kompakte Form wurden Methoden ausgearbeitet, bei denen sich die Vf. eines Vakuumofens bedienten.

Zirkon wurde aus Zirkonchlorid durch Reduktion mit Na gewonnen. Das erhaltene Prod. bestand aus großen metallischen Blättchen. Die Überführung in die kompakte Form geschah ebenso wie bei Thorium. Zirkon ist sehr duktil und gibt beim Verreiben im Mörser einen Spiegel mit Metallglanz; es ist gegen Oxydation empfindlicher als Titan, ist aber Alkalien und SS. gegenüber sehr widerstandsfähig; wird von h. Königswasser und h. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rasch angegriffen. Nur Fluorwasserstoffsäure wirkt sogar in Verdünnung schon in der Kälte rasch ein.

Das auf ähnliche Weise erhaltene Titanpräparat hatte den Mangel leichter Angreifbarkeit, ist weniger duktil als Th, Zr und U; auch kann ohne besondere Maßnahmen kein Stäbchen aus dem pulverisierten Metall gemacht werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 87. 209—28. 26/5. [4/4.] Chem. Lab. der PHILIPS' Metall-Glühlampenfabr.-A.-G. Eindhoven, Holland.)

JUNG.

E. Quercigh, *Über die wahre Natur des Miersits und des Cuprojodargyrits. Zweite und dritte Mitteilung.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 446; C. 1914. I. 1879.) Die thermischen Unterss. werden durch optische ergänzt. Aus den erstarrten Schmelzflüssen, und zwar aus den oberen wie den unteren Partien der Reguli, werden Dünschliffe hergestellt und im parallelen und konvergenen Licht beobachtet. Die Beobachtungen erstrecken sich auf Gemische der verschiedensten Zus. von reinem  $\text{AgJ}$  bis zu reinem  $\text{CuJ}$ . Die Ggw. einer bezogenen Menge doppelbrechender Substanz in den Gemischen mit 95%  $\text{AgJ}$  stellt außer Zweifel, daß die Invarianz des Gleichgewichtes bei  $147^\circ$  dem Übergange der isotropen in die hexagonale Phase des  $\text{AgJ}$  zuzuschreiben ist. Gemische mit 80%  $\text{AgJ}$  entsprechend der Zus. des angeblichen Miersits lassen optisch zwei Phasen erkennen u. eine wenn auch nur geringe Entmischung. Bei höheren Konzentrationen an  $\text{CuJ}$  tritt vollkommene optische Isotropie ein. Außerdem stellt Vf. direkte mkr. Beobachtungen über den Krystallisationsprozeß an. Bei  $555^\circ$  bemerkt man an reinem  $\text{AgJ}$  eine Farbenänderung, die von einer Krystallbildung begleitet ist. Auch hier werden wieder Gemische der verschiedensten Zus. beobachtet. Für  $\text{CuJ}$  ergeben sich drei Phasen, eine kubische (beständig zwischen  $602$  und  $440^\circ$ ), eine doppelbrechende ( $440$ — $402^\circ$ ), eine kubische ( $402^\circ$  bis Zimmertemp.). Der Umwandlung der ersten in die zweite Form entspricht nur eine minimale Wärmetönung.

Da die geologischen Verhältnisse in Broken Hill eine natürliche hydrothermische B. des Miersits nahelegen, erwärmt Vf. zu Zwecken der Synthese in einem Autoklaven zwei häufige Cu- u. Ag-Mineralien, Kalkosin u. Argentit, mit konz. KJ-Lsg. auf  $300^\circ$ . Ein zu kristallographischen Messungen hinreichend ausgebildeter Krystall, der sich dabei bildete, bestand aus Jodyrit. Unter gleichen Bedingungen wurden bei  $185^\circ$  Covellin ( $\text{CuS}$ ) und Jodyrit erhalten. Weiterhin untersucht Vf. optisch die Krystalle, die sich in der konz. Lsg. von  $\text{CuJ}$  u.  $\text{AgJ}$  in HJ bilden, und zwar die allmählich sich ausscheidenden einzelnen Portionen getrennt voneinander. Die erste Portion enthält 6,91 Gew.-%  $\text{AgJ}$ , die letzte 88,54%  $\text{AgJ}$ . Da der Miersit nur 80%  $\text{AgJ}$  enthalten soll, so bildet er jedenfalls nicht das Grenzglied dieser Reihe von Mischkrystallen. Nachdem durch mkr. Beobachtung des Krystallisationsprozesses von  $\text{CuJ}$  festgestellt ist, daß es oberhalb  $440^\circ$  in einer kubischen Modifikation existiert, kann man die Resultate der thermischen Analyse des Systems  $\text{CuJ} + \text{AgJ}$  in erschöpfender Weise darstellen. Die regulären Formen von  $\text{CuJ}$  und  $\text{AgJ}$  bilden Mischkrystalle in jedem Verhältnis. Die Umwandlung von  $\alpha$ - $\text{CuJ}$

in das doppelbrechende  $\beta$ -CuJ, die optisch leicht zu beobachten ist, ist von keiner merklichen Wärmetönung begleitet. Dies ist dagegen wohl der Fall bei der Umwandlung:  $\beta$ -CuJ  $\rightleftharpoons$   $\gamma$ -CuJ. Das gesamte thermische Diagramm enthält keine Andeutung über die Existenz einer Verb. von AgJ und CuJ. Sonach sind sowohl Miersit wie Cuprojodargyrit als kubische Mischkrystalle von AgJ mit  $\gamma$ -CuJ anzusehen, der letztere mit geringerem Gehalt an AgJ. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 711—16. 3/5. 825—33. 17/5.) BYK.

**G. Calcagni und D. Marotta**, *Anhydriſche Sulfate (CdSO<sub>4</sub> mit Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)*. 7. Mitteilung. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 373. 442; C. 1914. I. 112. 227.) CdSO<sub>4</sub> bildet keine Verb. mit Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bildet es 3 Verbb.: 3CdSO<sub>4</sub>·Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CdSO<sub>4</sub>·Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CdSO<sub>4</sub>·3Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Aus CdSO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bilden sich: 3CdSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 2CdSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (Gazz. chim. ital. 44. I. 487—97. 18/5. Rom. Lab. Chimico della Sanità.) BYK.

**V. Anger**, *Über die basischen Kupfercarbonate*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 500—5. 5/6. — C. 1914. I. 1737.) DÜSTERBEHN.

**G. Back**, *Das binäre System Zinnchlorür-Lithiumchlorid*. Die Resultate dieser Arbeit sind mit in der Zusammenstellung von LIEBISCH u. KORRENG (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1914. 192; C. 1914. I. 1151) enthalten. Beide Komponenten sind im fl. Zustande vollkommen, im krystallisierten dagegen nicht mischbar (Grenzfall des Erstarrungstypus V nach H. W. B. ROOZEBOOM). Der eutektische Punkt liegt bei 215° und einer Konzentration von ca. 15 Mol.-% Lithiumchlorid. Das Konzentrationstemperaturdiagramm siehe im Original. Wie LiCl sind auch NaCl, CuCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub> u. MnCl<sub>2</sub> im krystallisierten Zustande mit SnCl<sub>2</sub> nicht mischbar. Verbindungsfähigkeit ist in den Systemen mit den Chloriden der einwertigen K, Rb und Tl vorhanden. Nur in dem System SnCl<sub>2</sub>—PbCl<sub>2</sub> tritt eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen auf, von denen eine Entmischung nicht bekannt ist. Zinnchlorür läßt sich daher, wie an einer Versuchstabelle gezeigt wird, ohne Änderung des Krystallisationstypus durch Bleichlorid substituieren. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 326—29. 1/6. Berlin.) ETZOLD.

**M. Amadori**, *Über die Umwandlungserscheinungen bei den Molybdaten und Wolframaten des Natriums*. 1. Mitteilung. (Vergl. H. S. VAN KLOOSTER, Ztschr. f. anorg. Ch. 85. 49; C. 1914. I. 2032.) Der Gang der Temp. wurde beim Erwärmen und beim Abkühlen beobachtet. *Natriummolybdat*: Beim Abkühlen wurde der Erstarrungspunkt zu 688°, die Umwandlungspunkte zu 616, 580, 410° gefunden. Beim Erwärmen traten die Umwandlungen bei 10—34° höheren Temp. ein. Der dritte Umwandlungspunkt wird bei der Abkühlung durch einen geringen Gehalt an Sulfat bis auf 254° herabgedrückt; beim Erwärmen lag er aber trotzdem bei 444°. *Natriumwolframat*: Beim Abkühlen Erstarrungspunkt bei 696°, Umwandlungspunkte bei 582 u. 571°. Beim Erwärmen tritt eine einzige Umwandlung bei 580 bis 584° ein. Vf. glaubt im Gegensatz zu VAN KLOOSTER, daß es sich hier trotzdem um zwei verschiedene Umwandlungen handelt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 707—11. 3/5. Padua. Univ.-Inst. f. allgemeine Chemie.) BYK.

**M. Amadori**, *Über die Umwandlungserscheinungen bei den Molybdaten und Wolframaten des Kaliums*. 2. Mitteilung. (Vgl. vorst. Ref.) *Kaliummolybdat*. Die Unbestimmtheit des Umwandlungspunktes zwischen 475 und 455° erklärt Vf. dadurch, daß eine einzige Umwandlung zuerst in den äußeren Teilen der M. auftritt und sich dann langsam nach innen fortpflanzt. Die von VAN KLOOSTER beim Er-



wärmen beobachtete Umwandlung bei 324° bemerkt man beim Abkühlen nicht. Wenn man aber die Temp. unterhalb 120° sinken läßt, so zeigt sich eine Umwandlung, die mit einem pulverförmigen Zerfall der kompakten M. verbunden ist. Wird das Pulver wieder erwärmt, so beobachtet man nun die Umwandlung bei 322 bis 326°. *Kaliumwolframat*. Das Wolframat von KAHLBAUM enthält etwas Kaliumcarbonat. Wird die CO<sub>2</sub> durch Zusatz von WO<sub>3</sub> ausgetrieben, so steigt der F. von 894 auf 898°. Vf. hat im Gegensatz zu VAN KLOOSTER einen Umwandlungspunkt etwas unterhalb 600° beobachtet, der ebenfalls durch Zusatz von WO<sub>3</sub> um einige Grade verschoben wird. Die Erklärung von VAN KLOOSTER, daß es sich dabei um ein bloßes Eutektikum handelt, ist auszuschließen, um so mehr, als die am ehesten in Betracht kommenden Substanzpaare Wolframat-Biwolframat und Wolframat-Carbonat jedenfalls nicht vorhanden sind. Daß VAN KLOOSTER der vom Vf. aufgefundene Temp.-Haltepunkt entgangen ist, rührt vielleicht von des letzteren empfindlicheren Methode der Temp.-Best. durch direkte Ablesung am Galvanometer her. Eine zweite Umwandlung des Kaliumwolframats bei 370—374° verhält sich ähnlich wie die des Molybdats bei 327°. Insgesamt zeigen die Beobachtungen bei Abkühlung und bei Erwärmung die folgenden Polymorphien der Molybdate und Wolframate. *Natriummolybdat* ist tetramorph mit drei Umwandlungspunkten bei 634, 592, 444°. *Natriumwolframat* ist trimorph mit den Umwandlungspunkten 582 u. 571°. Kaliummolybdat ist trimorph mit Umwandlungspunkten bei 460 und 322—326°, Kaliumwolframat, trimorph (600, 370—374°). Die Haltepunkte fallen wegen der Verzögerungserscheinungen im allgemeinen beim Abkühlen u. Erwärmen etwas verschieden aus, wovon oben einige Beispiele gegeben wurden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 800—5. 17/5. Padua. Univ.-Inst. f. allgem. Chem.)

BVK.

## Organische Chemie.

**E. Bodaren**, *Die Kompressibilität des Methylchlorids*. Vf. bestimmt die D. des Methylchlorids bei 760, 1200, 1650, 2100, 2800 mm Druck. Sie beträgt bezw. 1,000, 1,679, 2,250, 2,898, 3,946, wenn man die D. bei Atmosphärendruck als Einheit nimmt. Das Prod. Druck  $\times$  spezifisches Volumen sinkt dabei von 1,0000 bis auf 0,9335. Die Genauigkeit wird auf 6 Einheiten der vierten Dezimale geschätzt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 491—93. 5/4. Pisa. Physikal. Inst. d. Univ.)

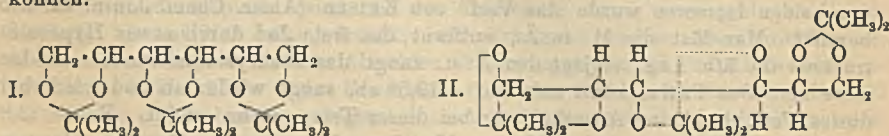
BVK.

**G. Chavanne** und **J. Vos**, *Die Äthylenisomerie der Acetylenjodide*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 287; C. 1912. II. 1005.) Zur Darst. des Gemisches der beiden Isomeren wurde das Verf. von KEISER (Amer. Chem. Journ. 21. 265) benutzt. Man löst die M. in Ä., entfernt das freie Jod durch etwas Hyposulfit, trocknet die äth. Lsg., verjagt den Ä. u. saugt das auskrystallisierende trans-Isomere ab. Das Filtrat kühlt man auf  $-13,5^\circ$  ab, saugt wieder ab und wiederholt dieses Verf., bis keine Ausscheidung bei dieser Temp. mehr erfolgt. Bei  $-13,8^\circ$  erstarrt das Filtrat zu einer festen M., dem cis-Isomeren. Das trans-Isomere krystallisiert aus Ä. in farblosen Nadeln, F.  $72^\circ$ , Kp.<sub>16</sub> 76,5—77°, Kp.<sub>760</sub> 190,5° unter Zers. Das fl. Isomere besitzt folgende Konstanten: F.  $-13,8^\circ$ , Kp.<sub>16</sub> 72,5°, Kp.<sub>760</sub> 188° unter Zers., D.<sup>11,2</sup> 3,023, n<sub>D</sub><sup>11,2</sup> = 1,706, Mol.-Refr. 36,01, ber. 36,57. Das fl. Isomere ist die cis-Modifikation, da es unter der Einw. von alkoh. Kalilauge ihren HJ etwa 200-mal rascher abspaltet, als das feste Isomere.

Mit Hilfe der FF. der Gemische (Punkt des beendeten Schmelzens) läßt sich deren Zus. ermitteln. Durch 16-stgd. Erhitzen des einen oder anderen Isomeren

ist der Gleichgewichtszustand nahezu erreicht. Dieser Gleichgewichtszustand entspricht einem Gehalt von 52,5% festem (trans-) Isomeren und zeigt den F. 42,8°. Bei 146° sind etwa 90 Stdn. zur Erreichung des Gleichgewichts notwendig, während bei 100° dieser Punkt nach 220 Stdn. bei weitem noch nicht erreicht ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1582—85. [2/6.\*]) DÜSTERBEHN.

James Colquhoun Irvine und Bina Mary Paterson, *Der Einfluß der Konfiguration auf die Kondensationsreaktionen von Polyoxyverbindungen*. Teil I. *Die Konstitution des Mannitriacetons*. Da die Aceton- und Benzalderivate der mehrwertigen Alkohole und Zucker, bei deren B. sehr verschiedene Mengen von Hydroxylen beteiligt sein können, unter Vermeidung der sonst leicht erfolgenden Hydrolyse mittels  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  methyliert werden können, dürften die bei der Hydrolyse der methylierten Aceton- u. Benzalverb. entstehenden methylierten Polyoxyverb. ein geeignetes Material zur Aufklärung der sicher nicht einfachen Beziehungen zwischen Konfiguration und Kondensationsrkk. der Polyoxyverb. sein. Zunächst wurde Mannitriaceton untersucht, weil Mannit eine symm. Konfiguration hat, und bei den Acetonverb. weniger Unregelmäßigkeiten auftreten als bei den Benzalderivaten. Man bleibt in Übereinstimmung mit den Tatsachen, wenn man dem Mannitriaceton die einfachste mögliche Formel I. gibt, doch muß beachtet werden, daß die mittlere Acetongruppe in trans-Stellung steht, womit ausgedrückt werden soll, daß die beiden OH, mit denen die Acetongruppe kondensiert ist, in der Konfigurationsformel zu beiden Seiten der C-Kette stehen, während die beiden anderen Acetongruppen in cis- oder trans-Stellung sein können. Bei der polarimetrischen Kontrolle der Hydrolyse des Mannitriacetons durch 0,1%ig. wss.-alkoh. HCl beobachtet man nun zwei unscharfe Maxima, durch welche die Zeitpunkte erkenntlich werden, an denen man die Rk. unterbrechen muß, um Mannitdiaceton, bezw. -monoaceton als Hauptprodd. zu erhalten. Da ein einheitliches Mannitdiaceton entsteht, müssen sich die beiden primären OH verschieden verhalten, was darauf hinweist, daß eine der beiden äußeren Acetongruppen in cis-, die andere in trans-Stellung steht; erstere ist die beständigere. Der aus dem Diacetonderivat gewonnene Dimethylmannit läßt sich zu einer Dimethylmannonsäure oxydieren, die ein Lacton liefert; der aus dem Monoacetonderivat erhaltene Tetramethylmannit gibt eine Tetramethylmannonsäure, die aber kein Lacton bildet; da letzterer ferner vom Tetramethylmannit aus  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$ ,  $\zeta$ -Tetramethylmannose verschieden ist u. mit FENTONS Reagens ein osonähnliches Prod. liefert, so muß er die Formel  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot[\text{CH}(\text{OCH}_3)]_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  haben. Die mittelständige Acetongruppe besitzt zugleich die mittlere Beständigkeit; das verschiedene Verhalten der endständigen Gruppen macht die räumliche Festlegung der primären OH nötig (II.), womit noch andere Erscheinungen in der Zuckergruppe (vgl. das folg. Ref.) erklärt werden können.



Experimentelles. *Mannitdiaceton*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_8$ , aus 30 g Mannitriaceton in 450 ccm 68%ig. A. mit 0,1% HCl bei 4° in 150 Min., farblose Nadeln, F. 37—39°, Kp.<sub>11</sub> 172°, ll. in W., A., Aceton, Bzl.,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +19,31^\circ$  ( $c = 2,6940$  in W.);  $= +15,75^\circ$  ( $c = 2,6990$  in A.); verliert in 68%ig. A. in Ggw. von 0,1% HCl bei 20° momentan eine Acetongruppe, die andere wird erst bei 40° in 245 Min. abgespalten. — *Mannitmonoaceton*,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_6$ , aus 30 g Mannitriaceton in 1000 ccm 50%ig. A. mit 0,1% HCl bei 40°; beim Überschreiten des zweiten Drehungs-

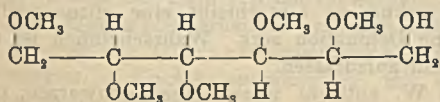


maximums unterbricht man die Rk. mit  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , Nadeln aus Bzl., F.  $85^\circ$ , ll. in W., A., Aceton, wl. in sd. Bzl.,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +26,4^\circ$  ( $c = 2,760$  in W.);  $= +23,2^\circ$  ( $c = 2,630$  in A.). —  $\epsilon, \zeta$ -Dimethylmannitdiaceton,  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_8$ , aus 1 Mol. Mannitdiaceton, 4 Mol.  $\text{CH}_3\text{J}$  und 2 Mol.  $\text{Ag}_2\text{O}$  in 8 Stdn., farblose Fl., Kp.<sub>18</sub>  $140\text{--}141^\circ$ , ll. in W., organischen Fl.,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +25,7^\circ$  ( $c = 2,568$  in W.);  $= +21,9^\circ$  ( $c = 2,075$  in A.). —  $\epsilon, \zeta$ -Dimethylmannit,  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_6 = \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , aus 30 g Dimethylmannitdiaceton in 250 ccm 50%ig. A. mit 0,2% HCl bei  $70^\circ$  in 4 Stdn., Nadeln aus Bzl., F.  $93^\circ$ , ll. in W., Aceton, wl. in Ä., KW-stoffen,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -7,35^\circ$  ( $c = 2,475$  in W.);  $= -8,85^\circ$  ( $c = 2,105$  in A.); liefert mit Aceton und 0,1% HCl das ursprüngliche Dimethylmannitdiaceton. — Dimethylmannonsäurelacton,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6$ , aus 9 g  $\epsilon, \zeta$ -Dimethylmannit und 60 ccm  $\text{HNO}_3$  (D. 1,184) bei  $75^\circ$  in 270 Min. (Eintritt des Drehungsmaximums); man dampft ein und trocknet bei  $70^\circ$  im Vakuum; Nadeln aus Ä., F.  $112\text{--}114^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +22,36^\circ \rightarrow 16,22^\circ$  in wss. Methylalkohol unter B. der S. in 6 Tagen.

$\gamma, \delta, \epsilon, \zeta$ -Tetramethylmannitmonoaceton,  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_8$ , aus Mannitmonoaceton in Aceton, 8 Mol.  $\text{CH}_3\text{J}$  und 4 Mol.  $\text{Ag}_2\text{O}$ ; die Methylierung wird ohne Aceton mit der Hälfte der Agenzien wiederholt; farblose Fl., Kp.<sub>11</sub>  $138\text{--}140^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +39,1^\circ$  ( $c = 3,098$  in W.);  $= +32,2^\circ$  ( $c = 2,865$  in A.). —  $\gamma, \delta, \epsilon, \zeta$ -Tetramethylmannit,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_8 = \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , aus Tetramethylmannitmonoaceton in einer 5%ig. Lsg. in 50%ig. A. mit 0,2% HCl bei  $70^\circ$  in 5 Stdn., farbloser Sirup, Kp.<sub>13</sub>  $167\text{--}169^\circ$ , sl.,  $n = 1,4552$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -13,02^\circ$  ( $c = 1,921$  in W.);  $= -12,54^\circ$  ( $c = 1,813$  in A.); wird durch  $\text{FeSO}_4$  u.  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu einem osonähnlichen Prod. oxydiert. —  $\gamma, \delta, \epsilon, \zeta$ -Tetramethylmannonsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_7$ , aus  $\gamma, \delta, \epsilon, \zeta$ -Tetramethylmannit in 16%ig. Lsg. in  $\text{HNO}_3$  (D. 1,184) bei  $65^\circ$  bis zum Maximum der Linksdrehung, farblose Fl., Kp.<sub>12</sub>  $180\text{--}182^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +10,1^\circ$  (in wss. Methylalkohol);  $\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_7)_2$ . —  $\beta, \gamma, \epsilon, \zeta$ -Tetramethylmannit,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_8 = \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , aus Tetramethylmannose (Journ. Chem. Soc. London 87. 1462; C. 1905. II. 1667) in feuchtem Ä. u. viel 4%ig. Na-Amalgam unter Einleiten von  $\text{CO}_2$  in 36 Stdn., farblose Fl., Kp.<sub>11</sub>  $177^\circ$ ,  $n = 1,4560$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +22,1^\circ$  ( $c = 2,491$  in W.);  $= +39,8^\circ$  ( $c = 1,744$  in A.). —  $\beta, \gamma, \epsilon, \zeta$ -Tetramethylmannonsäurelacton,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_8$ , aus Tetramethylmannose und Bromwasser, farbloser Sirup, Kp.<sub>11</sub>  $174^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +78,8^\circ \rightarrow +38,5^\circ$  ( $c = 1,334$  in 60%ig. Methylalkohol) unter B. der S. in 10 Tagen. (Journ. Chem. Soc. London 105. 898–915. April. St. Andrews. Univ. United College of St. Salvator u. St. Leonard. Chem. Research Lab.) FRANZ.

James Colquhoun Irvine und Bina Mary Paterson, *Die Bildung von Äthern aus Mannit. Ein Beispiel von sterischer Hinderung.* Während bisher die Methylierung von Zuckerderivaten mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  stets zu vollständig alkylierten Verbb. geführt hatte, konnte jetzt in den  $\gamma, \delta, \epsilon, \zeta$ -Tetramethylmannit (vgl. vorst. Ref.) nur ein fünftes  $\text{CH}_3$  eingeführt werden. Dieses Ergebnis ist insofern von großer Bedeutung, als bei den bisherigen Unterss. in der Zuckergruppe der Verlauf der Methylierung zur Unterscheidung der Oxyaldehydderivate von den Glucosidderivaten mit  $\gamma$ -oxydischer Struktur benutzt worden war; denn wenn sich die  $\gamma$ -Oxygruppe der Methylierung entziehen könnte, wären alle auf das Verhalten des Mannits beim Methylieren gegründeten Schlüsse hinfällig. Es hat sich nun herausgestellt, daß nur eine endständige HO-Gruppe nicht methyliert wird, was man nur durch eine sterische Hinderung durch eine benachbarte HO-Gruppe erklären kann,

so daß man dem Pentamethylmannit die nebensteh. Raumformel (vgl. das vorst. Ref.) geben muß. Der Vergleich der  $[\alpha]_{\text{D}}$  verschiedener Methylderivate des Mannits



ergibt, daß die Methylierung in 2 und 3 eine rechtsdrehende, in 4 u. 5 eine linksdrehende Wrkg. hat, was damit übereinstimmt, daß diese Gruppen in der Konfigurationsformel paarweise auf verschiedenen Seiten der C Kette stehen. Bei  $\gamma$ -oxydischen Derivaten des Mannits, methylierten Mannonsäurelactonen, vermindert die Methylierung der Gruppen unter der Ringebene die Rechtsdrehung, die der anderen wirkt umgekehrt.

Experimentelles. *Pentamethylmannit*,  $C_{11}H_{24}O_8 = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OCH_3)]_4 \cdot CH_2 \cdot OCH_3$ , aus Dimethyl-,  $\gamma, \delta, \epsilon, \zeta$ - oder  $\beta, \gamma, \epsilon, \zeta$ -Tetramethylmannit  $CH_2J$  u.  $Ag_2O$ ,  $Kp_{-10}$  142–144°,  $n_D = 1,4456$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +8,92^\circ$  ( $c = 2,548$  in A.); Hexamethylmannit entsteht selbst bei mehrfacher Methylierung nur in geringer Menge. —  $\gamma, \delta, \epsilon, \zeta$ -Tetramethyl- $\beta$ -Äthylmannit,  $C_{12}H_{26}O_8$ , aus Tetramethylmannit,  $C_2H_5J$  u.  $Ag_2O$ , farblose Fl.,  $Kp_8$  140–142°, ll. in W., organischen Fl.,  $n = 1,4440$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +8,9^\circ$  ( $c = 2,548$  in A.). — *Pentamethylmannonsäure*,  $C_{11}H_{22}O_7$ , aus Pentamethylmannit in 12%ig. Lsg. in  $HNO_3$  (D. 1,184) bei 75° in 165 Min. (Drehungsmaximum), farblos Sirup,  $Kp_{0,8}$  110°, l. in W., A., Ä.,  $n_D = 1,4409$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +13,3^\circ$  in A. (Journ. Chem. Soc. London 105. 915–23. April. St. Andrews. Univ. United College of St. Salvator u. St. Leonard. Chem. Research Lab) FRANZ.

Wilhelm Traube und Bernhard Loewe, *Über das Verhalten einiger Metall-oxyde und -hydroxyde zu Äthylendiaminlösungen*. Durch frühere Verss. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3319; C. 1912. I. 212) war die Existenz der folgenden Metalläthylendiaminhydroxyde in wss. Lsg. erwiesen:  $[Cu en_2](OH)_2$ ;  $[Ni en_2](OH)_2$ ;  $[Zn en_2](OH)_2$  und  $[Ag en_2]OH$ . Vff. haben jetzt festgestellt, daß die Ni-Verb., das Triäthylendiaminnickelhydroxydul, durch einfaches Eindampfen seiner Lsg. im Vakuum in reiner, kristallisierter Form erhalten werden kann. Es besitzt die Zus.:  $[Ni en_2](OH)_2 + 8H_2O$ , reagiert stark alkal. und löst sich sehr leicht wieder in W. Die gleiche Verb. läßt sich auch aus dem Sulfat  $[Ni en_2]SO_4$  (WERNER, SPRUCK) durch Baryt gewinnen u. mit  $H_2SO_4$  wieder in das Sulfat überführen. Das Nickeläthylendiaminhydroxydul ist demnach die dem WERNERschen Salz zugrunde liegende Base u. gehört zu den sehr wenig zahlreichen Metallammoniak-, bezw. Metallaminhydroxyden, welche in reinem kristallisierten Zustand isoliert werden können. — Außer dieser Verb. ließ sich keines der genannten Hydroxyde im festen Zustand gewinnen, da beim Eindampfen Zers. eintritt.

Die Lsg. des Diäthylendiaminkupferhydroxyds z. B. hinterläßt beim Eindampfen einen schwarzen, stickstoffhaltigen Körper, der sich in W. nur zum Teil wieder löst. Der N ist als Äthylendiamin vorhanden; auf 1 Atom N kommt mehr als 1 Atom Cu. Demnach dürfte die schwarze Substanz aus einem in seinen Amidgruppen völlig durch Cu substituierten Äthylendiamin,  $C_2H_4(NCu)_2$ , bestehen, dem Kupferoxyd beigemischt ist. — Ein ähnliches Verhalten zeigt das Silberäthylendiaminhydroxyd; der hier entstehende schwarze Körper dokumentiert durch seine große Zersetzlichkeit seine Zugehörigkeit zur Klasse der Ag-N-Verbb. In dem Produkt ist ein zweifach durch Ag substituiertes Äthylendiamin,  $C_2H_4(NHAg)_2$ , enthalten, gemischt mit  $Ag_2O$ , bezw. Ag. — In seinem Verhalten zu Quecksilberoxyd unterscheidet sich das Äthylendiamin von  $NH_3$  dadurch, daß es das Metalloxyd leicht auflöst. Zum Lösen von 1 Mol.  $HgO$  sind 7–10 Mol. Diamin erforderlich, doch lassen sich auf indirektem Wege Lsgg. von etwa 1:4 herstellen. Ein bestimmtes molekulares Verhältnis stellt sich nicht ein. Bringt man eine  $HgO$ -Äthylendiaminlsg. bei niederer Temp. zur Trockne, so hinterbleibt eine citronengelbe, N-baltige Substanz, die sich leicht, ohne Detonation zers. Wahrscheinlich ist die Verb. als Dihydroxymercuriäthylendiamin aufzufassen.

Bei der Zers. der  $Hg$ -Verb. durch W. entsteht neben einem schwarzen, unl.

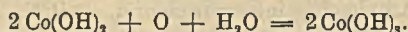


Körper eine  $\text{HgO}$ -Äthylendiaminlg., in welcher das Verhältnis von Metall zu Amin etwa 1 : 4 ist. Durch  $\text{HCl}$  wird das Dihydroxymercuriäthylendiamin gelöst unter B. von Sublimat und Äthylendiaminmercurichlorid,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2, 2\text{HCl})_2, \text{HgCl}_2$ ; letztere Verb. erhält man auch aus Sublimat und Äthylendiaminchlorhydrat in konz. wss. Lsg. — Ein Anlagerungsprod. von freiem Äthylendiamin aus Sublimat,  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)\text{Cl}_2$ , gewinnt man durch Fällen einer alkoh.  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. mit freiem Äthylendiamin. — *Cadmiumhydroxyd* wird gleichfalls nicht in bestimmtem, molekularem Verhältnis von Äthylendiaminlg. aufgenommen; zur Lsg. von 1 Mol. Cd sind 7—9 Mol. Amin erforderlich. — Durch Schütteln von Co mit Diaminlg. in Ggw. von  $\text{O}_2$  erhält man dunkelbordeauxrote Lsg. mit 1 Mol. Metall auf 2 Mol. Diamin; Co ist hier dreiwertig. Eine Äthylendiaminlg. des zweiwertigen wird gewonnen, wenn man eine Lsg. von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  in Äthylendiamin mit Co behandelt. Es wurde genau die O-Menge bestimmt, welche verbraucht wurde, um das zweiwertige Co in dreiwertiges zu verwandeln; es war die theoretisch erforderliche Menge. — Die Kobaltoäthylendiaminhydroxydsg. besitzt, wie die entsprechende Ni-Äthylendiaminlg., die Fähigkeit, *Seide aufzulösen*.

*Triäthylendiaminnickelhydroxydul*,  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ; durch Schütteln von feingevulvertem Ni in 20%ig. Äthylendiaminlg. in Ggw. von  $\text{O}_2$  u. Einengen bei 12 mm u. unter  $40^\circ$ ; lange, dunkelviolette Krystallnadeln. Beim Trocknen verblaßt der lebhaft glänzende Glanz etwas. Läßt man die Substanz 24 Stdn. im Hochvakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so verliert sie 6 Mol. W. und zeigt dann eine hellviolette Färbung. Zieht aus der Luft mit großer Begierde W. und  $\text{CO}_2$  an und zerfließt; sl. in W. (dunkelviolett); die Lsg. reagiert stark alkal. Liefert mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das Sulfat  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{SO}_4$  von WERNER, SPRUCK. — Dampft man eine Auflösung von *Kupferhydroxyd in Äthylendiamin* bei  $100^\circ$  ein, so verflüchtigt sich alles Diamin; beim Einengen im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temp. hinterbleibt eine schwarze, teils pulverige, teils blätterige, N-haltige Substanz, die ein Gemisch von Cu-Äthylendiamin mit Kupferoxyd darstellt. Zers. sich beim Erhitzen im Glühröhrchen unter Verglimmen und Sprühen. Löst sich bis auf zurückbleibendes schwarzes  $\text{CuO}$  in k. W. (blau); vollständig l. in Äthylendiamin.

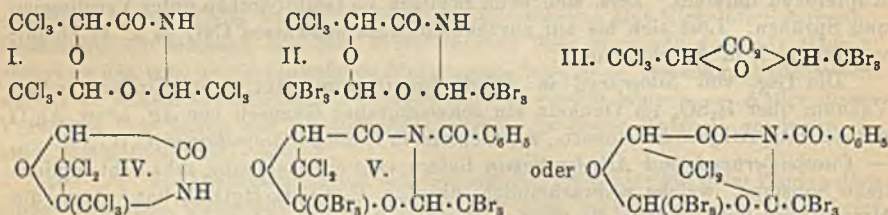
Die Lsg. von *Silberoxyd in Äthylendiamin* hinterläßt beim Eindunsten im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Dunkeln ein schwarzgraues Gemisch von Ag, bezw.  $\text{Ag}_2\text{O}$  mit einer Ag-Äthylendiaminverb., wahrscheinlich *Disilberäthylendiamin*,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NHAg})_2$ . — *Quecksilberoxyd und Äthylendiamin* liefern eine citronengelbe, sehr lichtempfindliche Substanz, welche wahrscheinlich die Zus.  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}\cdot\text{HgOH})_2$  hat. Auch die MILLONsche Base enthält die Gruppe  $\text{HgOH}$ . Sehr zersetzlich; schon Reiben mit einem Holzspan, Drücken mit einem Metallspatel oder Berühren mit einem h. Glasstab bewirkt Zers. unter starker Rauchbildung. Zieht an der Luft W. an und ist dann durch Schlag nicht mehr zur Zers. zu bringen. In geschlossenen Röhrchen dem Tageslicht ausgesetzt, färbt sich das Prod. rasch über Grün dunkel bis schwarz, indem alkal. Dämpfe entweichen. In 5-n.  $\text{HCl}$  l. sich Dihydroxymercuriäthylendiamin unter schwacher Gasentw. (Geruch nach  $\text{HCN}$ ). Die Lsg. enthält neben Sublimat *Äthylendiaminmercurichlorid*,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2, 2\text{HCl})_2, \text{HgCl}_2$ ; glänzende Nadeln aus W. — Analog erhält man das *Äthylendiaminmercuribromid*,  $\text{HgBr}_2, (\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2, 2\text{HBr})_2$ . — *Verb. von Äthylendiamin und Sublimat*,  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)\text{Cl}_2$ , aus den Komponenten in A.; pulveriger Nd. — 25%ig.  $\text{NH}_3$  löst in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre 1,25% Kobalt (1 Atom Co auf 70 Mol.  $\text{NH}_3$ ). — *Äthylendiamin* (60%) löst Co in solcher Menge, daß die Fl. auf 2 Mol. der Base 1 Atom Co enthält. Das Co geht als Oxyd in Lsg., denn die beim Eindampfen erhaltene schwarze Substanz löst sich in  $\text{HCl}$  unter  $\text{Cl}$ -Entw. Die Lösung des Diäthylendiaminkobalthydroxyds,  $[\text{Co}(\text{en})_2](\text{OH})_3$ , ist tiefbordeauxrot. — Co-Äthylendiaminlgg. mit zweiwertigem Co gewinnt man am besten durch Ersetzen, bezw. Ausfällen des Cu aus einer Cu-Äthylendiaminlg.

durch Co. Die entstandene hellrosenrote Fl. wird an der Luft durch O-Aufnahme sehr schnell dunkel. Der hierbei absorbierte O entspricht der Gleichung:



(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1908—19. 13/6. [19/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)  
JOST.

**Horace Leslie Crowther, Hamilton Mc Combie und Thomas Harold Reade, Kondensationen von Cyanhydrinen.** Teil II. *Die Kondensation des Chloraldehyds mit Chloralhydrat und mit Bromalhydrat.* (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 95. 584; C. 1909. I. 1990.) Das Prod. aus KCN und Chloral, das neben dem Cyanhydrin entsteht und zuletzt von CECH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 1020) als *Trichloraldehyd* beschrieben worden ist, liefert beim Erhitzen mit HCl und Eg. Chloralid und enthält ein durch Acyl ersetzbares, N-ständiges H. Da es ferner kein sekundäres Amin ist, muß es als 6-Keto-2,4,7-tri-(trichlormethyl)-1,3,5-dioxazseptan (I.) angesehen werden, wobei der unsubstituierte, siebengliedrige heterocyclische Kern als Septan bezeichnet ist. Seine B. erfolgt durch Kondensation von Chloraldehyd mit 2 Mol. Chloral; ebenso kann man Chloraldehyd mit Bromalhydrat zu 6-Keto-7-trichlormethyl-2,4-di-(tribrommethyl)-1,3,5-dioxazseptan (II.) kondensieren, das bei der Hydrolyse den Tribromäthylidenester der Trichlormilchsäure (III.) liefert. Aus Bromalhydrat oder Bromaldehyd lassen sich analoge Prodd. nicht gewinnen. Eine weitere Stütze von I. ergibt die Hydrolyse des Benzoylderivats von I., wobei neben Chloraldehyd  $\beta$ -Trichlor- $\alpha$  ( $\beta'$ -trichlor- $\alpha'$ -oxyäthoxy)propionylbenzamid,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CCl}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , entsteht, das bei Einw. von Alkali die Benzoylgruppe und HCl verliert, ohne daß die entstehende Verb.  $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_2\text{NCl}_5$  ungesättigt wäre. Da bei gleicher Behandlung aus II. Verb.  $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_2\text{NCl}_2\text{Br}_3$  erhalten wird, so muß Verb.  $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_2\text{NCl}_5$  4,4-Dichlor-3,5-oxido-5-trichlormethyl-2-pyrrolidon (IV.) sein.



**Experimentelles.** 6-Keto-2,4,7-tri-(trichlormethyl)-1,3,5-dioxazseptan (I.) entsteht in wechselnden Ausbeuten bei 3-stdg. Schütteln von 100 g Chloralhydrat mit 14 g KCN und 200 ccm Bzl.; besser aus 14 g KCN und 100 g Chloralhydrat in gesättigten wss. Lsgg. bei 12-stdg. Stehen; oder aus 12 g Chloralhydrat und 6 g Chloraldehyd in gesättigter wss. Lsg. beim langsamen Zusatz von 50%ig. wss. KOH; Krystalle aus Bzl., F. 123° (Zers.), l. in W., wl. in PAe., zl. in Pyridin, ll. in A., sl. in Eg.; zers. sich leicht beim Kochen der Lsgg.; beim Kochen mit HCl und Eg. entsteht Chloralid. — 6-Keto-5-äthylcarbonato-2,4,7-tri-(trichlormethyl)-1,3,5-dioxazseptan,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{NCl}_5$ , aus 6-Keto-2,4,7-tri-(trichlormethyl)-1,3,5-dioxazseptan in Pyridin + Toluol und Chlorameisensäureäthylester in 18 Stdn., farblose Prismen aus A., F. 152°, unl. in W., wl. in Methylalkohol, ll. in Bzl., PAe., sl. in Chlf., Ä. — 6-Keto-5-acetyl-2,4,7-tri-(trichlormethyl)-1,3,5-dioxazseptan,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{NCl}_5$ , mittels Acetylchlorid in Pyridin + Toluol dargestellt, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 161°, unl. in W., zl. in A., ll. in Bzl., Ä., sl. in Chlf. — 6-Keto-5-benzoyl-2,4,7-tri-(trichlormethyl)-1,3,5-dioxazseptan,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4\text{NCl}_5$ , analog der 5-Acetylverb. erhalten, Nadeln aus A., F. 142°, unl. in W., zl. in PAe., ll. in Bzl., sl. in Ä., Chlf. —



Verb.  $C_{14}H_7O_4NCl_6$ , aus 1 g 6-Keto-5-benzoyl-2,4,7-tri-(trichlormethyl-)1,3,5-dioxazseptan und 1 g KOH in wenig verd. A. auf dem Wasserbade in  $\frac{1}{2}$  Stde., Nadeln aus A., F. 124–125°, unl. in verd. SS., Alkalien; gegen Br oder  $KMnO_4$  beständig; wird durch HCl und Eg. anscheinend zu Verb.  $C_{12}H_5O_4NCl_6$  ( $C_{12}H_{10}O_6NCl_6$ , F. 112 bis 113°, sl. in A., Aceton, zl. in PAe., wenig beständig, hydrolysiert. —  $\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -( $\beta$ -trichlor- $\alpha$ -oxyäthoxy)propionylbenzamid,  $C_{14}H_9O_4NCl_6 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot CH(CCl_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , aus 4 g 6-Keto-5-benzoyl-2,4,7-tri-(trichlormethyl-)1,3,5-dioxazseptan bei 2-stdg. Erhitzen mit 10 ccm HCl u. 90 ccm A., weißes Pulver aus Bzl., F. 166°, wl. in W., PAe., ll. in A., Ä., sl. in Pyridin. — Acetylderivat,  $C_{14}H_{11}O_5NCl_6 = CCl_3 \cdot CH(O_2C \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH(CCl_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , entsteht bei Zusatz von Acetylchlorid zur Lsg. der Stammverb. in Pyridin + Toluol bei 0° in 18 Stdn., Krystalle aus verd. A., F. 167°, unl. in W., wl. in PAe., ll. in Bzl. — Benzoylderivat,  $C_{16}H_{13}O_5NCl_6 = CCl_3 \cdot CH(O_2C \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot CH(CCl_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , aus der Stammverb. in Aceton + Pyridin und Benzoylchlorid in einigen Stunden, Krystalle aus A., F. 168–169°. — 4,4-Dichlor-3,5-oxido-5-trichlormethyl-2-pyrrolidon,  $C_8H_2O_2NCl_5$  (IV.), aus  $\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -( $\beta$ -trichlor- $\alpha$ -oxyäthoxy)propionylbenzamid beim Erhitzen mit alkoh. KOH in 8 Min., Krystalle aus verd. A., F. 209°, swl. in W., ll. in A., Bzl., Chlf.; wird aus den Lsgg. in verd.  $NH_3$ , NaOH,  $Na_2CO_3$  durch SS. unverändert frei gemacht; beständig gegen Br und  $KMnO_4$ ; liefert mit Methylsulfat und Alkali das Methylderivat,  $C_8H_4O_2NCl_5$ , Nadeln aus verd. A., F. 119°, ll. in organischen Fll., unl. in verd. Alkali.

6-Keto-7-trichlormethyl-2,4-di(tribrommethyl)-1,3,5-dioxazseptan,  $C_7H_4O_2NCl_5Br_6$  (II.), aus 7 g Chloraldehydhydrin und 24 g Bromhydrat in konz. Lsg. bei langsamem Zusatz von konz. KOH, F. 132°, zers. sich in h. Lsg., unl. in W., l. in Toluol, ll. in Pyridin. — 6-Keto-5-acetyl-7-trichlormethyl-2,4-di(tribrommethyl)-1,3,5-dioxazseptan,  $C_9H_6O_4NCl_5Br_6$ , mittels Acetylchlorid in Pyridin + Toluol dargestellt, Krystalle aus A., F. 158° (Zers.), unl. in W., zl. in Bzl., Ä., ll. in Chlf. — 6-Keto-5-benzoyl-7-trichlormethyl-2,4-di(tribrommethyl)-1,3,5-dioxazseptan,  $C_{14}H_8O_4NCl_5Br_6$ , mittels Benzoylchlorid in Pyridin + Toluol dargestellt, Krystalle aus A., F. 163°, unl. in W., wl. in A., ll. in Chlf., Ä. — 4,4-Dichlor-3,5-oxido-5-tribrommethyl-2-pyrrolidon,  $C_8H_2O_2NCl_2Br_3$ , analog dem Trichlormethylderivat dargestellt, Krystalle aus verd. A., F. 225° (Zers.). — Verb.  $C_{14}H_7O_4NCl_2Br_6$  (V.), aus 2-Keto-5-benzoyl-7-trichlormethyl-2,4-di(tribrommethyl)-1,3,5-dioxazseptan in A. und alkoh. KOH auf dem Wasserbade, Nadeln aus A., F. 163°. (Journ. Chem. Soc. London 105. 933 bis 947. April. Birmingham. Edgbaston. Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

Harry Medforth Dawson und Frank Powis, *Die katalytische Aktivität von Säuren in äthylalkoholischer Lösung.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 103. 2135; C. 1914. I. 608.) Die saure Katalyse der *Isomerisation des Acetons* kann in A. nur bei Anwendung starker SS. untersucht werden, da die Aktivität der SS. in A. mit der Dissoziation so stark vermindert wird, daß die Autokatalyse der Rk. zwischen Aceton und Jod die katalytische Wrkg. schwacher SS. verdeckt. Ferner wird die Geschwindigkeit der Isomerisation durch Spuren von W. erheblich vermindert, u. zwar ist die Verzögerung annähernd der Quadratwurzel aus dem Wassergehalt proportional; die Wrkg. einer gegebenen Menge W. wächst sehr stark mit der katalytischen Aktivität der SS. Die bei 0° in trockenem A. mit HCl u. Trichloressigsäure erhaltenen Resultate zeigen, daß die katalytische Wrkg. nicht allein vom H<sup>+</sup> ausgehen kann, da das Verhältnis Geschwindigkeit : [H<sup>+</sup>] mit der Konzentration der S. stark wächst; dieses Verhältnis ist ferner für HCl viel größer als für Pikrinsäure u. Trichloressigsäure und für die angeführten SS.,  $H_2SO_4$  u. Sulfosalicylsäure in A. viel größer als in W. Nimmt man nun an, daß in W. H<sup>+</sup> und die undissoziierte S. Hydrate bilden, so wären  $q_1 = [H^+]/[OH_3^-]$  u.  $q_2 = [Säure]/[Säurehydrat]$

in verd. Lsg. konstant, wobei  $q_1$  für alle SS. dasselbe,  $q_2$  aber von der Natur der S. abhängig wäre; wirken dann H' u. S. frei u. als Hydrate katalytisch, so erhält man eine Gleichung:  $v = K'c\alpha + K''c(1 - \alpha)$ , welche der Form nach mit der l. c. entwickelten übereinstimmt, woraus folgt, daß usw. an wss. Lsgg. allein erhaltenen Resultaten nicht hervorgehen kann, ob die Katalysatoren frei oder hydratisiert sind. Da nun in A.  $v/[H']$  viel größer als in W. ist, u.  $v$  durch kleine Mengen W. stark vermindert wird, so scheint die Annahme gerechtfertigt zu sein, daß hauptsächlich H', OH<sub>2</sub>' aber nur untergeordnet katalytisch wirkt (Journ. Chem. Soc. London 99. 1; C. 1911. I. 803); die starke Aktivität des H' in A. beruht auf der geringen Beständigkeit des OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>H<sub>2</sub>'. Wenn aber die Geschwindigkeit in A. mit der Konzentration viel schneller wächst als in W., so deutet dies darauf, daß in A. der Beitrag der nichtionisierten S. zu dem gesamten katalytischen Effekt größer ist als in W., so daß das Verhältnis der katalytischen Wrkkg. von H' und S. von der Natur des Lösungsmittels abhängen müßte. Die hohen Geschwindigkeiten in Bzl. und Toluol, in denen die SS. nicht ionisiert sind, müssen auf die Wrkg. der undissoziierten SS. zurückgeführt werden. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1093—1101. April. Leeds. Univ.) FRANZ.

**Henri Wohlgenuth**, *Untersuchungen über die acyclischen  $\gamma$ -Halogensäuren*. Durch Anlagerung von HCl, HBr u. HJ an  $\gamma$ -Valerolacton erhielt Vf. die  $\gamma$ -Chlor-,  $\gamma$ -Brom- und  $\gamma$ -Jod-n.-valeriansäure. Die Anlagerung erfolgt bei der Chlorvaleriansäure im Rohr bei 150°, bei den beiden anderen SS. bei gewöhnlicher Temp. Die  $\gamma$ -Chlorvaleriansäure ist fl.; Kp.<sub>10</sub> 115—116° ohne merkliche Zers., die beiden anderen SS. sind fest u. schm. bei 21, bzw. 18°. Die beiden letzteren SS. sind wenig beständig, vor allem die Jodvaleriansäure. Die 3 SS. lassen sich mit Hilfe von A. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die Chlorvaleriansäure in der Hitze, die beiden anderen in der Kälte, leicht esterifizieren.  $\gamma$ -Chlor-n.-valeriansäureester, Fl., Kp.<sub>9</sub> 70,5°,  $\gamma$ -Brom-n.-valeriansäureester, Kp.<sub>12</sub> 89,5—91,5°,  $\gamma$ -Jod-n.-valeriansäureester, Kp.<sub>10,5</sub> 102°. Diese Ester sind beständig; der Jodvaleriansäureester bräunt sich allmählich am Licht. Thionylchlorid reagiert mit der  $\gamma$ -Chlorvaleriansäure bei 80—100° unter B. des  $\gamma$ -Chlor-n.-valerylchlorids, farblose, bewegliche, stark u. unangenehm riechende Fl., Kp.<sub>9</sub> 61°, mit der  $\gamma$ -Bromvaleriansäure bei 50° unter B. des  $\gamma$ -Brom-n.-valerylchlorids, gelbliche Fl., Kp.<sub>11</sub> 79—80°, während bei 100° in der Hauptsache  $\gamma$ -Bromvaleriansäureanhydrid, farblose Fl., Kp.<sub>12</sub> 189—190°, entsteht.

$\gamma$ -Chlor-n.-valeriansäureamid, F. 79—79,5°, Anilid, weiße, zersetzliche Nadeln, F. 104°, Phenylhydrazid, F. 100°. Beim Erhitzen auf 150—200° liefern diese Amide nur verharzte Prodd. —  $\gamma$ -Chlorbuttersäure, ClCH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·COOH, aus ClCH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Br und KCN, Kp.<sub>12</sub> 114°. — Mg reagiert auf die  $\gamma$ -Halogenester nicht. Diäthylamin reagiert mit dem  $\gamma$ -Chlorbuttersäureester erst bei 100° im Rohr u. bei Abwesenheit eines Lösungsmittels mit  $\gamma$ -Chlorvaleriansäureester erst bei 180° und unter Nebenrkk., setzt sich aber mit  $\gamma$ -Bromvaleriansäureester bei 100° um.  $\gamma$ -Diäthylaminobuttersäureester, Fl., Kp.<sub>12</sub> 98°; Pikrat, F. 78°; Chlorhydrat der Aminosäure, F. 106°.  $\gamma$ -Diäthylamino-n.-valeriansäureester, Fl., Kp.<sub>8</sub> 96°; Pikrat, F. 90 bis 90,5°; Chlorplatinat der Aminosäure, F. 153—155°, krystallisiert mit 2,5 Mol. W. — Der letztere Ester liefert bei der Reduktion durch Na u. A. den  $\gamma$ -Diäthylamino-n.-amylalkohol, Fl., Kp.<sub>11,5</sub> 104,5°; Pikrat, F. 70—71°; Chlorhydrat des Benzoats, F. 69—70°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1577—79. [2/6.\*]) DÜSTERBEHN.

**B. Stoermer und H. Stockmann**, *Über das Verhalten der Crotonsäure im ultravioletten Licht (I)*. Im Anschluß an frühere Verss. haben Vf. sich nochmals eingehend mit dem Verhalten der Crotonsäure beschäftigt; ein sicherer Nachweis für



die Umlagerung unter dem Einfluß der Strahlen der SCHOTTschen Uviollampe ist auch jetzt nicht gelungen (mit Hilfe der Quarzlampe ist die Umlagerung in die *allo*-Form unschwer zu erreichen). Um so merkwürdiger ist es, daß die Umlagerung des Crotonsäureamids in Isocrotonsäureamid sehr leicht erfolgt, und zwar mit Ausbeuten bis zu über 40%. — Ganz anders liegen für die Crotonsäure die Verhältnisse, wenn man sie nicht in indifferenten Mitteln (Bzl. etc.), sondern in W. u. Alkoholen der Einw. der ultravioletten Strahlen aussetzt. Unter Anlagerung der betreffenden Lösungsmittel erhält man  $\beta$ -Oxy-,  $\beta$ -Methoxy- oder  $\beta$ -Äthoxybuttersäure, und zwar im abnehmenden Verhältnis mit der Zunahme des Mol.-Gew. der Addenden. Bei W. erreicht die Anlagerung an crotonsäures Na den Betrag von ca. 24% und dürfte sich bei Verwendung der Quarzlampe noch erheblich steigern lassen. Diese Addition einfacher Verbb. scheint eine allgemeine Eigenschaft der SS. der Crotonsäurereihe zu sein. Es scheint, daß die Aufnahme des H stets in  $\alpha$ -Stellung, die des anderen Restes in  $\beta$ -Stellung erfolgt.

Vf. beschreiben eingehend die Verss. über die Belichtung von *Crotonsäure* in Benzol. Trotz 5 Wochen langer Einw. der Strahlen der SCHOTTschen Uviollampe konnte eine Umlagerung nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Zwecks Nachweis etwa entstandener Isocrotonsäure wurden die Na-Salze nach einem besonderen Verf. in Anilide übergeführt. Dieses Verf. empfiehlt sich zur *Herst. von Säurechloriden sehr labiler Säuren*, weil das Auftreten von umlagernd wirkender HCl vermieden wird. Man übergießt das sorgfältig getrocknete Na-Salz (1 Mol.) mit absol. Ä., fügt 1 Mol. reines *Thionylchlorid* in Ä. hinzu und erwärmt. Nach dem Erkalten wird die 3—4-fache Menge Anilin und etwas NaOH zugesetzt. — Die von MORREL, BELLARS angegebene *Trennungsmethode der Crotonsäure und Isocrotonsäure*, die auf der verschiedenen Löslichkeit der Chininsalze basiert, muß als unsicher angesehen werden, da es nicht gelang, aus den reinen Komponenten das stabile Salz vom F. 134° zu erhalten. — *Crotonsäureamid*,  $C_4H_7ON$ , aus Crotonsäurechlorid und fl.  $NH_3$  in guter Ausbeute; das mit Hilfe von Thionylchlorid bereitete Säurechlorid wird mit fester  $CO_2$  u. Ä. gekühlt und in fl.  $NH_3$  gegossen; weiße, glänzende Nadeln aus Aceton (in welchem das Prod. leichter l. ist [2,8%], als in sonstigen organischen Mitteln); F. 159,5—160°; zeichnet sich durch große Sublimationsfähigkeit aus; Löslichkeit in Ä. 0,085%, in Bzl. 0,084%. — Wird in Acetonlsg. durch längere Bestrahlung mit der Uviollampe in labiles *Isocrotonsäureamid*,  $C_4H_7ON$ , umgewandelt; Ausbeute 41,6%; Krystalle aus Bzl. u. Lg.; F. 102°; löst sich in Bzl. von Zimmertemp. zu 0,209%. Wird in Bzl.-Lsg. in Ggw. einer Spur Jod durch längeres Belichten mit der Uviollampe in das stabile Amid zurückverwandelt.

Setzt man Natriumcrotonat in Wasser wochenlang den Strahlen der SCHOTTschen Quecksilberlampe aus, so läßt sich  $\beta$ -oxybuttersäures Na,  $C_4H_7O_2Na$ , isolieren. Diese Umwandlung der Crotonsäure in  $\beta$ -Oxybuttersäure erfolgt zu 24%. Viel geringer (10%) ist sie bei der Belichtung freier Crotonsäure in W. — Durch längere Belichtung von Crotonsäure in Methylalkohol mit der Uviollampe geht die S. in  $\beta$ -Methoxybuttersäure,  $C_6H_{10}O_3$ , über; Kp. 212—214°; Kp.<sub>30</sub> 117—118°. — Ag-Salz,  $C_5H_9O_3Ag$ . — Ester, Kp. 146—148°. Bemerkenswert, daß  $\beta$ -Methoxybuttersäure unter gewöhnlichem Druck sich destillieren läßt, während  $\beta$ -Oxybuttersäure nur im Hochvakuum destillierbar ist. — Wie Methylalkohol lagert sich auch Äthylalkohol an Crotonsäure an, doch in noch geringerem Betrage; die Ausbeute an  $\beta$ -Äthoxybuttersäure,  $C_6H_{12}O_3$ , betrug bei mehrwöchiger Belichtung nur 6,8%. Die Äthoxysäure läßt sich nicht mehr unter gewöhnlichem Druck destillieren, sondern zerfällt dabei in Crotonsäure u. A.; Kp.<sub>14</sub> 113°. — Äthylester, Kp. 170°.

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1786—93. 13/6. [14/5.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.)

R. Stoermer und H. Stockmann, *Zur Kenntnis der Umlagerung  $\beta, \gamma$ -ungesättigter Säuren durch ultraviolettes Licht*. Vff. haben festgestellt, daß Phenylisocrotonsäure (Phenylvinylelessigsäure) der Umlagerung in ihre *allo*-Form durch ultraviolettes Licht keinen wesentlich größeren Widerstand entgegengesetzt als  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Säuren. Gewonnen wurde die S. nach FICHTER durch Einw. von Phenylacetaldehyd auf Malonsäure in Ggw. von Pyridin (die Darst. nach FITTIG erwies sich als wenig ergiebig); Nadeln vom F. 86°. — Die Belichtung geschah in Bzl.-Lsg. mittels der SCHOTTschen Quecksilberlampe. Nach einigen Wochen war das Maximum der Umlagerung (ca. 20%) erreicht; allerdings erfolgt gleichzeitig starke Verharzung. Getrennt werden die SS. durch Ausziehen mit w. PAe. (Kp. 40–60°), in welchem die stabile S. nur zu 0,127% l. ist. Da das Umlagerungsprod. auch über das Ba-Salz nur stets als gelbes Öl erhalten wurde, stellte man das Amid,  $C_{10}H_{11}ON$ , her. Es wird erhalten durch Überführen des Na-Salzes mittels Thionylchlorid in das *allo*-Säurechlorid und Einw. von konz., wss.  $NH_3$  auf dieses (vgl. das vorsteh. Ref.); weiße, verfilzte Nadelchen aus Bzl. + PAe.; F. 85–86°. Wird bei kurzer Belichtung an der Uviolampe zum Teil in das stabile Amid (Nadeln aus Bzl.; F. 130°) zurückverwandelt. — *Anilid der stabilen Phenylvinylelessigsäure*,  $C_{10}H_{11}ON$ , Darst. analog dem Amid; weiße Krystalle aus Bzl. + PAe.; F. 94,5–95° (FICHTER, PFISTER; 89–90°). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1793–95. 13/6. [14 5.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

R. Stoermer und H. Ladewig, *Umlagerungen höherer Alkylcumarsäuren durch ultraviolettes Licht*. (Vgl. ROTH, STOERMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 276; C. 1913. I. 1110.) Beim Ersatz des Hydroxyl-H der Cumarsäure durch Methyl und Äthyl wächst die Umlagerungsfähigkeit, sinkt jedoch bei der propylierten S. wieder auf den Betrag der Methylcumarsäure. Es hat sich gezeigt, daß bei den n. und *iso*-Butylcumarsäuren dieser Betrag noch weiter sinkt und bei den Amylsäuren wieder ansteigt. Mit der Verlängerung der Alkylkette rücken die FF. der stabilen und labilen SS. allmählich näher aneinander und fallen bei den beiden Amylcumarsäuren fast genau zusammen. Auch haben die letztgenannten beiden Säuren fast die gleiche Löslichkeit in organischen Mitteln, während in W. ein größerer Unterschied vorhanden ist. Das Gemisch der beiden SS., wie es durch Belichtung entsteht, ist durch Lösungsmittel nicht zu trennen, wohl aber auf dem Umwege über die Amide, in welche die SS. ohne Umlagerung überführbar sind, und die einen beträchtlichen Löslichkeitsunterschied zeigen.

Günstiger noch als die SS. verhalten sich bei der Belichtung durch ultraviolette Strahlen die Amide der Alkylcumarsäuren; man erhält meist die *allo*-Amide fast quantitativ. Auffallend ist die schwere Verseifbarkeit der Amide; die Verseifung gelang nur nach BOUVEAULT mit konz.  $H_2SO_4$  und  $NaNO_3$ , jedoch unter Umlagerung der labilen in die stabile Form. — Ein auffallendes Verhalten wurde an den Salzen der höheren Alkylcumarsäuren beobachtet. Die Ca-, Sr- und Ba-Salze der stereoisomeren Amyl- und Butylcumarsäuren sind außer in A. auch in Bzl. und Ä. l.; ähnlich verhalten sich die Na- und Ag-Salze der Amylcumarsäuren. Die Na-Salze lösen sich trübe, anscheinend kolloidal und hinterbleiben beim Eindunsten der Lsg. gelatinös. — Während bei den niederen Homologen bis zu den Butylsäuren die Umwandlungswärme ca. 6 kg-Cal. pro Mol. beträgt, ist sie bei den so ähnlichen Amylsäuren nur noch 1,6 kg-Cal. Andererseits ist das Verhältnis der Dissoziationskonstanten der beiden Säuren kein wesentlich anderes als bei den einzelnen Paaren der niederen Alkylcumarsäuren.

*n*-Butylcumarsäure,  $(n) \cdot C_4H_9O \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot H$   
 $\parallel$   
 $H \cdot C \cdot COOH$ ; man gibt nach STOERMER,



NECKEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 646; C. 1911. I. 1287) *n*-Butyljodid zu Cumarinsäuremethylester (F. 137°) und Na-Alkoholat in A. erhitzt und verseift den entstandenen Methylester mit alkoh. KOH. Die S. bildet flache Täfelchen aus A., rhombische Blättchen aus PAe.; F. 89–90°; die Löslichkeit in PAe. beträgt bei 17° 0,447%, und steigt beim Erhitzen nur wenig. — *n*-Butylcumarinsäureamid,  $C_{13}H_{17}O_2N$ , man erwärmt die S. in absol. Ä. mit  $PCl_5$  und trägt in überschüssiges, k., konz.  $NH_3$  ein; seidenglänzende, weiße, verfilzte Nadelchen aus Methylalkohol; F. 143–144°; in PAe. u. Lg. so gut wie unl. — Belichtet man die *n*-Butylcumarinsäure in Methylalkohol 10 Tage lang an der Uviollampe, so wird sie zu 65–70% in die *n*-Butylcumarinsäure,  $C_{13}H_{16}O_3$ , umgelagert; kleine, derbe, tafelförmige Krystalle aus PAe.; F. 53–54°; Löslichkeit in PAe. 16,4%. Synthetisch erhält man die S. aus Cumarin in A. + Na-Alkoholat und *n*-Butyljodid. — *n*-Butylcumarinsäureamid wird durch 14-tägiges Belichten in Methylalkohol zu 95% in *n*-Butylcumarinsäureamid,  $C_{13}H_{17}O_2N$ , umgewandelt; weiße, verfilzte Nadeln aus Bzl. oder Lg.; F. 91°.

*iso*-Butylcumarinsäure,  $(i)-C_4H_9O \cdot C_6H_3 \cdot C \cdot H$   
 $H \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot COOH$ ; Gewinnung analog der *n*-Butyl-

säure; Krystalle aus Eg. oder h. Lg.; F. 98°; ll. in Ä., Chlf.,  $CS_2$ ; Löslichkeit in PAe. von 18° 0,385%. — *Amid*,  $C_{13}H_{17}O_2N$ , Nadelchen aus verd. A.; F. 140°; l. in w. A. und Bzl., swl. in h. Lg., so gut wie unl. in PAe. — Die *iso*-Butylcumarinsäure wird bei 10-tägiger Bestrahlung mittels der Uviollampe zu ca. 67% in *iso*-Butylcumarinsäure,  $C_{13}H_{16}O_3$ , umgewandelt; Krystalle aus verd. A.; F. 75°; ll. in Ä., Bzl., Chlf., Lg.,  $CS_2$ ; Löslichkeit in PAe. bei 18° 4,61%. Die S. wird auch synthetisch aus Cumarin gewonnen. — *iso*-Butylcumarinsäureamid,  $C_{13}H_{17}O_2N$ , durch Belichtung von *iso*-Butylcumarinsäureamid in Methylalkohol; Ausbeute 95–99%; Nadeln; F. 105°; l. in Methyl- und Äthylalkohol, k. Bzl. und h. Lg.; fast unl. in PAe. — *iso*-Amylcumarinsäure,  $C_{14}H_{18}O_3$ ; Darst. analog der butylierten S.; Reinigung über das Ca-Salz; rhombische Krystalle aus h. PAe.; F. 79–80°; ll. in A., Ä., Chlf.,  $CS_2$ , Aceton, Eg., Toluol; Löslichkeit in PAe. bei 17° 1,56%. Ausbeute 70–80%. — *Amid*,  $C_{14}H_{19}O_2N$ ; Krystallnadeln aus verd. A.; F. 144–145°; l. in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Bzl.; fast unl. in Lg. und PAe. — *iso*-Amylcumarinsäure,  $C_{14}H_{18}O_3$ , aus Cumarin, Na-Äthylat und *iso*-Amyljodid; spießige Krystalle aus verd. A.; F. 80–81°; büschelförmig aneinander gelagerte, feine Nadeln aus h. PAe.; F. 80–80,5°; ll. in den üblichen Mitteln, in PAe. beträgt die Löslichkeit 1,53%. Die Mischprobe der beiden stereoisomeren Säuren ergab eine Depression von ca. 20°. — *iso*-Amylcumarinsäureamid,  $C_{14}H_{19}O_2N$ , Krystallnadelchen aus verd. A.; F. 76–77°; l. in A., Bzl., h. Lg. und viel h. W. Ausbeute fast quantitativ. Liefert beim Verseifen mit konz.  $H_2SO_4$  und  $NaNO_2$  die stabile Amylcumarinsäure. — Sowohl die Amylcumarinsäure wie ihr Amid gehen bei Bestrahlung in Methylalkohol in die *allo*-Verbb. über. Umgekehrt liefert das *allo*-Amid an der Uviollampe zu 10% das stabile Amid vom F. 145°.

Die Na-Salze der beiden stereoisomeren Säuren sind amorph, sil. in W., ll. in A., l. in Ä. und Bzl. Das Salz der Cumarinsäure ist sehr hygroskopisch. — Ca-Salze, amorph, enthalten lufttrocken 2 Mol. W., das sie bei 100–105° ziemlich rasch verlieren. Das wasserhaltige Salz der Cumarinsäure löst sich in Ä. zu 3,65%, in Wasser nur teilweise, das Salz der Cumarinsäure in Äther zu 0,064% und ist in viel k. W. löslich. Von den entwässerten Salzen ist das der labilen S. in Ä. unl. geworden. Aus A. erhält man die Salze in Nadeln mit 2 Mol. A. — Ba-Salze, amorph u. voluminös. Das cumarsaure ist in W. unl., das cumarin-saure löst in viel W., besonders in der Wärme. In Ä., A. und Bzl. sind beide Salze l. — Ähnlich verhalten sich die Sr-Salze. — Cu-Salze, grünlich, amorph; l. in A.; unl. in Ä. und Bzl. — Ag-Salze, weiß, lichtempfindlich; teilweise l. in

Ä.; unl. in A.; l. in Bzl.; aus dieser Lsg. krystallisiert das Salz der Cumarinsäure in kleinen Nadeln. — Auch die Erdkalisalze der Butylcumarsäure sind in Ä. l. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1795—1803. 13/6. [14/5.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

R. Stoermer und H. Ladewig, *Über Veresterungen durch ultraviolettes Licht*. Die *trans*-Formen der Hexahydroterephthalsäure und der Pentamethylen-1,2-dicarbonensäure lieferten bei der Bestrahlung niemals die erwarteten *cis*-Formen, sondern die Mono- oder Dimethylester der *trans*-Säuren. Bei den ringförmigen *cis-trans*-Isomeren scheinen besondere Verhältnisse vorzuliegen, die einen absoluten Vergleich mit den ungesättigten Stereoisomeren nicht zulassen. Letztere werden in A. kaum verestert, wohl aber, sobald man eine Spur verd. HCl hinzufügt. Möglicherweise ist der Vorgang der Esterbildung in den Pflanzen in ähnlicher Weise auf die ultravioletten Strahlen des Sonnenlichtes zurückzuführen.

*trans*-Hexahydroterephthalsäure liefert in Methylalkohol bei 10tägiger Bestrahlung durch Uviollicht in einer Ausbeute von 10% den *Halbester der fumaroiden Hexahydroterephthalsäure*,  $C_9H_{14}O_4$ ; kleine Nadeln aus Lg.; F. 125°. Belichtet man 14 Tage lang, so treten bis zu 50% des *Dimethylesters* auf, dessen Menge durch längeres Belichten noch gesteigert werden kann; F. 71°. — Analog verlaufen die Verss. mit *trans*-Pentamethylen-1,2-dicarbonensäure. Man erhält bei 10tägiger Belichtung in Methylalkohol den *Halbester*,  $C_8H_{11}O_4$ ; drusige Nadeln aus verd. A.; F. 45°. Bei 30tägiger Belichtung gewinnt man neben 10% des *Halbesters* 10% *Dimethylester*; Öl, riecht nach Heringslake. Liefert beim Verseifen mit NaOH reine *trans*-Säure vom F. 160°. — *Benzoessäure* wird in methylalkoh. Lsg. an der Uviolampe in 8 Tagen zu 30% in den *Methylester* übergeführt. In Ggw. einer Spur HCl werden in der gleichen Zeit 56% Ester gebildet. — *Zimtsäure* in Methylalkohol wird bei Bestrahlung durch die Uviolampe nicht verestert, wohl aber in Ggw. von wenig verd. HCl. Von 4 g S. waren nach 24-stdg. Belichtung 1,5 g in Ester übergeführt; nach 8tägiger Uviolbestrahlung betrug die Veresterung 37%. Der Ester lieferte bei der Verseifung stabile S. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1803 bis 1806. 13/6. [14/5.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Ad. Paira, *Über Ferriverbindungen einiger Oxysäuren der Fettreihe. I*. Die Zus. der dargestellten Verbb. ist analog derjenigen der Salicylatoferrisäuren von WEINLAND (LIEBIGs Ann. 400. 219; C. 1913. II. 1800). Beim Mischen von Eisenchlorid- und Kaliumglykolatlg. erhält man eine braune Lsg., aus der durch A. ein apfelgrüner Nd. ausfällt. In Lsg. befindet sich die Hälfte des angewandten Glykolats als Glykolsäure. In stark konz. Lsg. erhält man den grünen Nd. auch ohne A.-Zusatz. In dem Nd. liegt das K-Salz der *Diglykolatoferrisäure*,  $[Fe(CH_2O \cdot COO)_2]_2K + H_2O$ , vor; verliert bei 135—140°  $\frac{1}{2}$  Mol. W.; bei höherer Temp., 170—180°, erfolgt Zers. unter starkem Aufblähen (ähnlich wie Hg-Rhodanat); in W. verhältnismäßig langsam l.; beim Erwärmen der Lsg. tritt Dissoziation unter Braunfärbung ein.  $NH_3$  fällt erst nach längerem Stehen, in der Wärme sofort  $Fe(OH)_3$  aus. — Na-Salz,  $[Fe(CH_2O \cdot COO)_2]_2Na + 1\frac{1}{2}H_2O$ ; verliert bei 135—140° 1 Mol. W.; zers. sich bei höherer Temp.

Bei der Einw. von Glykolsäure auf Eisenhydroxydpaste in der Wärme erhält man gelbe bis gelbgrüne Prodd., in denen das Verhältnis  $Fe : CH_2(OH) \cdot COOH$  zwischen 1 : 1,7 bis 1 : 1,95 schwankt. Läßt man dagegen ein Gemisch von 1 Mol.  $Fe(OH)_3$  und 6 Mol.  $CH_2(OH)COOH$  längere Zeit bei Lichtabschluß stehen, so erhält man die freie *Diglykolatoferrisäure*,  $[Fe(CH_2O \cdot COO)_2]_2H$ , als mikrokrystallinisches, grünes Pulver; wird durch W., besonders in der Wärme, zers. Ist in  $NH_3$  in der Kälte l.; setzt aus Carbonaten und Dicarbonaten  $CO_2$  in Freiheit. —



Wie die Glykolsäure gibt auch die Weinsäure mit Fe komplexe Verbb.; die braune Lsg. von  $\text{FeCl}_3$  und neutralem Natriumtartrat gibt auf Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  unter  $\text{CO}_2$ -Entw. *Tartratoferrisäure*,  $(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{Fe})\text{H}$ , als gelbes, krystallinisches Pulver, das bei weiterem Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  unter  $\text{CO}_2$ -Entw. in Lsg. geht (B. des Na-Salzes); swl. in W.; l. in Alkalien.  $\text{NH}_3$  fällt kein  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , Ätzalkalien erst nach längerem Sieden. Sehr leicht erhält man die S. auch aus  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  auf dem Wasserbade. Die Alkalisalze sind sl. in W., unl. in A. und können aus verd. A. umkrystallisiert werden. — Na-Salz,  $(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{Fe})\text{Na} + 5\text{H}_2\text{O}$ ; verliert bei  $100\text{--}105^\circ$   $3\frac{1}{2}$  Mol. W. und zers. sich bei höherem Erhitzen. Das bei  $100$  bis  $105^\circ$  getrocknete K-Salz hat die Zus.  $(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{Fe})\text{K} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Die konz. Lsgg. der Alkalisalze geben beim Eintrocknen auf Glasplatten große, braungelb gefärbte Lamellen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1773—76. Buchweiler, Unt.-Els. Lab. d. Adm. d. Minen.) JOST.

W. A. Drushel, *Über die Hydrolyse von Estern substituierter aliphatischer Säuren*. 8. *Homologe des Äthylcyanacetats* In einer früheren Unters. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN 33. 27; C. 1912. I. 567) hatte sich herausgestellt, daß die Hydrolyse des cyanessigsäuren Äthyls in salzsaurer Lsg. langsamer verläuft, als den entsprechenden halogensubstituierten Estern zukommt. Es sollte daher untersucht werden, ob diese Verzögerung auf die Cyangruppe zurückzuführen ist. Die  $\alpha$ -substituierten Ester wurden durch Einw. einer konz. alkoh. Lsg. von Na-Äthylat auf ein Äquivalent Cyanessigestern in absol. A. u. darauffolgende Behandlung des entstandenen Na-Salzes des Cyanessigesters mit Jodalkyl dargestellt. Das *Äthyl- $\beta$ -cyanpropionat* wurde aus  $\beta$ -Jodpropionsäureester gewonnen. Zur Darst. des *Äthyl- $\beta$ -cyanbutyrats* wurde Malonester in Äthylidenmalonester und dieser nach BREDT und KALLEN in die gewünschte Verb. verwandelt. Das *Äthyl- $\beta$ -cyanbutyrat* siedet bei 20 mm zwischen  $110$  und  $112^\circ$ .

Die Verseifung wurde in der früher beschriebenen Weise bei  $25$ ,  $35$  und  $45^\circ$  vorgenommen und mit  $0,1\text{-}n$ .  $\text{HCl}$  ausgeführt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle enthalten, die außerdem auch die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten  $K \cdot 10^5$  der entsprechenden nichtsubstituierten Ester enthält:

		45°:				
<i>Äthylpropionat</i>	<i>-butyrat</i>	<i>-i-butytrat</i>	<i>-i-valeriat</i>	<i>-diäthylacetat</i>		
406	236	203	106	57,3		
		25°:				
<i>Äthylcyanpropionat</i>	<i>-cyanbutyrat</i>	<i>-<math>\alpha</math>-cyan-</i>	<i>-<math>\alpha</math>-cyan-i-</i>	<i>-<math>\alpha</math>-cyandiäthyl-</i>		
$\alpha$	$\beta$	<i>valerianat</i>	<i>valerianat</i>	<i>acetat</i>		
9,14	13,0	6,15	—	4,67	2,50	2,58
22,7	33,4	14,1	20,4	13,9	6,49	6,53
		35°:				
45,4	74,2	35,0	47,8	31,0	18,1	14,4
		45°:				
2,48	2,57	2,29	—	2,97	2,59	2,53
		Temperaturkoeffizienten.				
		25—35°:				
2,00	2,24	2,48	2,34	2,23	2,78	2,15
		35—45°:				
		Mittel für 10°:				
2,24	2,41	2,37	2,35	2,60	2,68	2,34.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 37. 514—18. Kent. Chem. Lab. der YALE-Universität.) MEYER.

P. A. Levene und G. M. Meyer, *Die Einwirkung von Leukocyten und von Nierengewebe auf Brenztraubensäure*. Es wurde die Einw. von Hundeleukocyten u. von Nierengewebe (vom Hund u. vom Kaninchen) auf Brenztraubensäure bei 37°, 40° u. 42° unter aseptischen Bedingungen studiert. Die Brenztraubensäure blieb in allen Fällen unangegriffen, u. eine B. von CO<sub>2</sub> fand nicht statt. (Journ. of Biol. Chem. 17. 443—49. Mai. New York. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

John Kerfoot Wood und Nellie Walker, *Die Oxydation von Kohlenhydraten und verwandten Stoffen mit Kaliumpersulfat*. (Vgl. MORRELL, CROFTS, Journ. Chem. Soc. London 77. 1219; C. 1900. II. 947.) Die Rk. zwischen Kohlenhydraten und Persulfat verläuft bei 25° sehr langsam, wird aber durch wachsende Mengen Ag-Salz immer stärker beschleunigt, ohne daß Proportionalität zwischen der Menge des neu hinzugesetzten Ag-Salzes und der Beschleunigung besteht. Zur Messung der Geschwindigkeit wurde zu 100 ccm einer Lsg., welche die einem Atom O entsprechende Menge Persulfat (52,85 g per l) auf 1 Mol. Kohlenhydrat enthielt, 20 ccm 0,5%ig. Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. gesetzt; diesem Gemisch wurden zeitweilig 2 ccm entnommen, deren Säuregehalt nach Unterbrechung der Rk. durch KJ titrimetrisch bestimmt wurde. Die nach der dimolekularen Formel berechneten Konstanten wurden durch Multiplikation mit dem Verhältnis der nach Beendigung der Rk. gefundenen Menge Gesamtsäure zu der aus der angewandten Menge Persulfat theoretisch entstehenden Menge S. korrigiert. Für die Aldosen wurden ziemlich übereinstimmende Werte für  $k_{25} \cdot 10^4$ , nämlich *d*-Glucose 1,64, Galactose 1,81, Arabinose 1,89, Xylose 1,85, Rhamnose 1,51 erhalten; hieraus und aus der Menge der bei der Oxydation erhaltenen SS. folgt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die Aldosen fast quantitativ zu den entsprechenden Aldonsäuren oxydiert werden. Bei der Fructose verläuft die Rk. komplex, denn die Menge der gebildeten S. ist für die Spaltung in Trioxybuttersäure u. Glykolsäure viel zu klein, während bei der Oxydation zu Glucoson gar keine S. entstehen dürfte. Die Disaccharide, Rohrzucker, Milchzucker u. Maltose, von denen nur je  $\frac{1}{2}$  Mol. angewendet wurde, damit bei eintretender Hydrolyse dieselben Verhältnisse wie bei den einfachen Zuckern vorliegen, werden stärker als die einfachen Zucker oxydiert. Bei den mehrwertigen Alkoholen Mannit, Dulcitol, Sorbit, Erythrit und Glycerin konnten keine Konstanten erhalten werden, da anscheinend die entstehenden Aldehydgruppen schneller als die primären Alkoholgruppen oxydiert werden. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1131—40. April. Dundee. Univ. College.) FRANZ.

Michele Giua, *Untersuchungen über aromatische Nitroverbindungen. I. Mitteilung. Löslichkeit einiger Nitroderivate des Toluols im festen Zustande*. Vf. hat mit Hilfe der thermischen Analyse die folgenden binären Systeme untersucht: p-Mononitrotoluol-Dinitrotoluol-1:2:4; Dinitrotoluol-1:2:6-Dinitrotoluol-1:2:4; Dinitrotoluol-1:2:6-Trinitrotoluol-1:2:4:6; Dinitrotoluol-1:2:4-Trinitrotoluol-1:2:4:6. In diesen Systemen wurde die B. von Additionsverb. beobachtet, die im fl. Zustande vollständig dissoziiert sind. Wegen der Langsamkeit, mit welcher sich diese Verb. bilden, war es möglich, die Gefrierkurven der untersuchten Systeme bei Temp. zu ermitteln, die unterhalb der eutektischen Temp. liegen; so wurde für jedes binäre System ein metastabiles Feld erhalten. Die Löslichkeitskurve zeigt daher ein Minimum, das aber in Wirklichkeit nicht einem eutektischen Gemisch entspricht; es ist wegen der B. einer Verb. ganz unbeständig. Vf. hat den Gang dieses metastabilen Feldes ermittelt, indem er zu einem binären Gemische

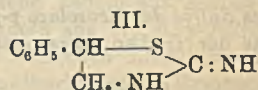
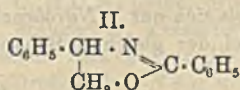
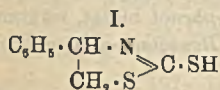


immer neue Mengen des zweiten Bestandteiles zusetzte. — Es wurde stets mit 10 g des Gemisches gearbeitet, welches sich in einem Wasserbade mit einer um 10—15° über dem E. des Gemisches liegenden Temp. befand.

*p*-Mononitrotoluol-Dinitrotoluol-1:2:4. In diesem System bildet sich eine Verb. aus 3 Mol. Mononitrotoluol und 2 Mol. Dinitrotoluol. Das Eutektikum zwischen der Verb. und *p*-Mononitrotoluol schm. bei 26,35°, jenes zwischen der Verb. und Dinitrotoluol-1:2:4 bei 26,5°. Die Ergebnisse der Ermittlung des metastabilen Feldes sind im Original in einer Tabelle zusammengestellt. — Auch in dem System Dinitrotoluol-1:2:6-Dinitrotoluol-1:2:4 dürfte eine molekulare Verb. entstehen, deren Eutektikum mit Dinitrotoluol-1:2:6 bei 33,5°, mit Dinitrotoluol-1:2:4 bei 33,65° schm. Das metastabile Feld konnte vollständig ermittelt werden. — System Dinitrotoluol-1:2:6-Trinitrotoluol-1:2:4:6. Hier bildet sich eine Verb. von 3 Mol. des ersten und 2 Mol. des zweiten Stoffes, die, wie auch die obigen Verbb., beim Schmelzen vollständig in ihre Bestandteile dissoziiert. Das Eutektikum zwischen Dinitrotoluol und der Verb. schm. bei 36,6°, das zwischen Trinitrotoluol und der Verb. bei 37,45°. — Dinitrotoluol-1:2:4-Trinitrotoluol-1:2:4:6. In diesem System entsteht eine Verb. aus 3 Mol. der ersteren und 2 Mol. der zweiten Substanz, die im fl. Zustande dissoziiert. Das Eutektikum zwischen der Verb. und Dinitrotoluol schm. bei 44,55°, jenes zwischen der Verb. und Trinitrotoluol bei 25,1°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1718—23. 13/6. [4/5.] Mailand. Chem. Lab. der Soc. di In-coraggiamento.)

JOST.

S. Gabriel und J. Colman, Über  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -chloräthylamin,  $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2Cl$ . Das Oxim des Acetophenonalkohols,  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot OH$  (V. MEYER, NÄGELI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 1623) wird beim Erwärmen von Acetophenonalkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und alkoh. KOH erhalten. Krystalle aus Bzl., F. 70°. — Bei der Reduktion des Oxims in Ä. mittels 2 $\frac{1}{8}$ %ig. Natriumamalgams entsteht neben  $\alpha$ -Phenäthylamin das  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -oxyäthylamin,  $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot OH$ . Alkalisch reagierendes Öl, l. in W. —  $C_8H_{11}ON, HCl$ . Krystallkörner und Blätter aus A. + Essigester, schm. bei 137—138° zu einer trüben Fl., wird bei längerem Verweilen bei dieser Temp. wieder fest, um dann etwa 10° höher von neuem zu schmelzen. — Pikrat. Prismen aus W., F. 207°. — Das salzsaure  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -oxyäthylamin gibt beim Erwärmen mit  $PCl_3$  und  $PCl_5$  das  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -chloräthylamin,  $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2Cl$ . Öl; wl. im W. mit stark alkal. Rk. —  $C_8H_{10}NCl, HCl$ . Blätter aus A. + Ä., F. 190° (Zers.). —  $C_{16}H_{20}N_2Cl_2, H_2PtCl_6$ . Rhomboederähnliche Krystalle, F. ca. 225°, wl. — Pikrat. Sechseckige Täfelchen, F. 160°. — Gibt man zu dem salzsauren Phenylchloräthylamin wss. NaOH, so scheidet sich die Base als Öl ab. Erwärmt man dann  $\frac{1}{2}$  Stde. auf ca. 60—70°, so geht das Öl unter B. des von WOLFHEIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1440; C. 1914. I. 2162) beschriebenen Phenyläthylenimins in Lösung.

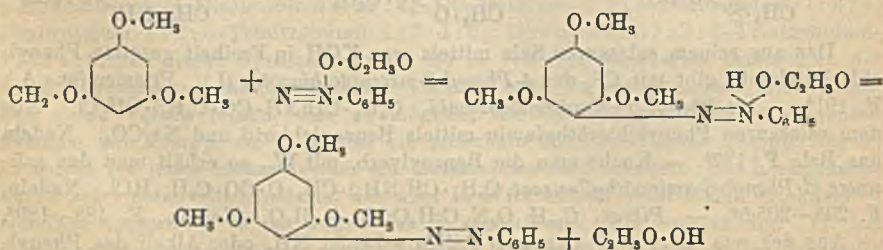


Das aus seinem salzsauren Salz mittels wss. KOH in Freiheit gesetzte Phenylchloräthylamin gibt mit  $CS_2$  das 4-Phenyl-2-mercaptiothiazolin (I.). Prismen (aus A.), F. 191°. —  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -chloräthylbenzamid,  $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2Cl$ . Aus dem salzsauren Phenylchloräthylamin mittels Benzoylchlorid und  $Na_2CO_3$ . Nadeln aus Bzl., F. 137°. — Kocht man die Benzoylverb. mit W., so erhält man das salzsaure  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -aminoäthylbenzoat,  $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5, HCl$ . Nadeln, F. 205—205,5°. — Pikrat,  $C_{15}H_{15}O_7N, C_6H_5O_7N_9 + H_2O$ . Nadeln, F. 188—189°. — Aus der wss. Lsg. des salzsauren Salzes scheidet  $NH_3$  oder Alkali das Phenyl-

aminoäthylbenzoat als Öl ab. Erwärmt man die erhaltene Emulsion, so entsteht unter Wanderung der Benzoylgruppe das  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -oxyäthylbenzamid,  $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$ . Nadeln aus A., F. 154–154,5°. — Als Zwischenprod. tritt bei dieser Rk. das 2,4-Diphenyloxazolin (II.) auf. Letzteres wird erhalten, wenn man  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -chloräthylbenzamid mit alkoh. KOH erwärmt. Zähes Öl,  $Kp_{19}$  210°. — Pikrat. Nadeln, F. 161°. — Beim Erhitzen mit W. auf 100° geht die Base in das  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -oxyäthylbenzamid über. — Der von WOLFHEIM beschriebene 5-Phenyläthylen- $\psi$ -thioharnstoff (III.) entsteht, wenn man eine wss. Lsg. von salzsaurem  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -chloräthylamin und Rhodankalium oder eine mit Rhodankalium neutralisierte Lsg. von Phenyläthylenimin eindampft. — Das  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -chloräthylphthalimid,  $C_6H_5 \cdot CH(N : C_6H_4O_2) \cdot CH_2Cl$ , entsteht beim Verschmelzen von Phtbalsäureanhydrid mit salzsaurem  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -chloräthylamin. Nadeln aus A., F. 106–107°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1866–73. 13/6. [27/5.] Berlin. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

G. Charrier und G. Ferreri, *Über die Einwirkung der Salpetersäure auf die Oxyazoverbindungen*. Auf Grund ihrer zahlreichen Unterss. über diesen Gegenstand (vgl. dazu Gazz. chim. ital. 43. II. 211. 227; C. 1913. II. 1382. 1384) sind Vff. im Gegensatz zu den Ansichten anderer Autoren (Literaturnachweis s. Original) zu dem Schluß gekommen, daß die Einw. der Salpetersäure auf die Oxyazoverbb. in mehreren Phasen verläuft, und daß in der ersten Phase stets zuerst das Nitrat gebildet wird, welches dann weiter zerfällt unter Ersatz der Azogruppe durch die Nitrogruppe, und daß erst in einer späteren Phase der Rk. die Salpetersäure je nach den Bedingungen von Temp. und Konzentration in mehr oder weniger starkem Maße die ihr eigentümlichen oxydierenden und nitrierenden Wirkungen ausübt. Bei einem starken Überschuß an S. kann die Nitration schon vor der Spaltung des Nitrates eintreten, so daß man das Nitrat einer Nitroaryldiazoniumverb. erhält. In der jetzigen Arbeit berichten Vff. über die Einw. von Salpetersäure von verschiedener Konzentration auf die Oxyazoverbb. und leiten aus ihren Unterss. die allgemeine Regel ab, daß das entstandene Nitrat stets in dem nicht hydroxylierten Kern nitriert wird, und daß dann erst die Spaltung dieses neuen Nitrates erfolgt. Diese Tatsache würde in Übereinstimmung mit der Formulierung der Oxyazoverbb. als Chinonhydrazone,  $C_6H_4 \llcorner \begin{matrix} N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ O \end{matrix}$ , stehen, weil

bekannt ist, daß der Chinonkern der Nitrierung (und auch Substitution) viel größere Schwierigkeiten entgegensetzt als der Benzolkern. Die einzige Ausnahme von dieser Regel bietet bisher der von HEWITT (Journ. Chem. Soc. London 77. 99. 810; C. 1900. I. 179) untersuchte Fall der B. von Benzolazo-o-nitrophenol aus Benzolazo-p-phenol und Salpetersäure. Als Ausnahme muß daher auch die Tatsache angesehen und bewertet werden, daß bei der Einw. von Salpetersäure auf das Sulfat des Benzolazo-p-phenols sich nur p-Nitrobenzolazo-p-phenol bildet, während aus der freien Oxyazoverb. bei der gleichen Behandlung Benzolazo-o-nitrophenol





entsteht. Daher ist auch die von AUWERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1302; C. 1900. I. 1279) versuchte Erklärung, daß es sich in dem einen Falle um das freie Benzolazo-p-phenol (wahre Oxyazofornel) im anderen Falle um das anders konstituierte Sulfat (Chinonhydrazonformel) handle, abzulehnen, da ja im ersten Falle sofort das dem Sulfat doch ganz analog konstituierte Nitrat entsteht. Die von MEYER und LENHARDT (vgl. LIEBIGS Ann. 398. 76; C. 1913. II. 139) beobachtete B. von Äthern und Oxyazoverbb. durch Einw. von Diazoniumacetaten auf Phenoläther in essigsaurer Lösung erklärt sich nach Vf. durch einfache Addition nach dem obigen Schema auf S. 218.

Experimenteller Teil. *Einw. von verd. ( $\frac{2}{1}$ -n.)  $\text{HNO}_3$  auf Benzolazo-p-phenol (p-Oxyazobenzol).* Beim Kochen von 5 g der Oxyazoverb. mit ca.  $\frac{1}{2}$  l verd.  $\text{HNO}_3$  schm. die Substanz unter Entw. von  $\text{N}_2$  zu einem braunen Öl, aus welchem o-Nitrophenol, sowie geringe Mengen eines Nitrooxyazobenzols,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$ , gelbe Krystalle aus A., F. 129°, vielleicht identisch mit dem Benzolazo-o-nitrophenol von HEWITT (l. c.) vom F. 126,5°, sowie endlich 2,4-Dinitrophenol, Krystalle aus W., F. 114–115°. Zur Erklärung der Rk. nehmen Vf. an, daß zuerst das Nitrat des Benzolazo-p-phenols entsteht, welches seinerseits wieder Diazospaltung in p-Nitrophenol und Benzoldiazoniumnitrat erleidet. Letzteres zerfällt in der h., sauren Fl. unter B. von Phenol, welches endlich mit der überschüssigen  $\text{HNO}_3$  o- u. p-Nitrophenol, sowie 2,4-Dinitrophenol liefert. — Einw. von  $\text{HNO}_3$  (D. 1,40). Die Einw. auf die Oxyazoverb. wurde zuerst im Kältegemisch vorgenommen. Das dabei ausgeschiedene Nitrat wurde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei nur geringe  $\text{N}_2$ -Entw. auftrat. Sobald die Fl. gelb geworden war, wurde mit Eiswasser verdünnt und in Kältemischung abgekühlt. Das Rk.-Gemisch bestand hauptsächlich aus 2,4-Dinitrophenol, geringen Mengen des oben erwähnten Nitrooxyazobenzols vom F. 129°, dem NÖLTINGSchen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2987) 2,4-Dinitrobenzolazo-p-phenol,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_4$ , orangegelbe Nadeln aus A., F. 204° erweicht bei ca. 200°, swl. in A., sowie aus Benzoldiazonium- und p-Nitrobenzoldiazoniumnitrat. (Über Erklärung der Rk., die hier zu weit führen würde, s. das Original). — Einw. von  $\text{HNO}_3$  (D. 1,52). Die Rk. wurde in Eg.-Lsg. unter Kühlung vorgenommen. Die Rk.-Fl. enthielt Benzoldiazoniumnitrat, 2,4-Dinitrophenol und geringe Mengen 2,4-Dinitrobenzolazo-p-phenol.

Bei der Einw. von  $\text{HNO}_3$  (D. 1,40) auf den Methyläther des Benzolazo-p-phenols unter Kühlung und nachherigem Erwärmen) entsteht unter  $\text{N}_2$ -Entw. der Methyläther des p-Nitrophenols, Prismen aus Alkohol, erweicht gegen 51–52°, schmilzt bei 54°, und Benzoldiazoniumnitrat. — Analog liefert der Äthyläther des Benzolazo-p-phenols unter denselben Bedingungen Benzoldiazoniumnitrat und den Äthyläther des p-Nitrophenols,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ , Prismen aus A., F. 58–59°, unl. in W.

Einw. von Salpetersäure auf Benzolazo- $\beta$ -naphthol. Einw. von verd. Säure (ca. 12,5%ig.) liefert 1,6-Dinitro- $\beta$ -naphthol vom F. 191–192°, o-Nitrophenol, F. 44–45°, 1-Nitro-2-naphthol,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ , gelbe, prismatische Nadeln aus Alkohol, F. 102,5–103°, Na- $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3\text{N}$ , orangerote, wasserfreie Nadeln aus W., u. p-Nitrophenol vom F. 114°. — Mit einer Säure der D. 1,40 entstehen 1,6-Dinitro-p-naphthol vom F. 191–192°, p-Nitrobenzolazo- $\beta$ -naphthol, kantharidengrüne Krystalle aus Toluol, F. 250–251°, u. p-Nitrobenzoldiazoniumnitrat. Verdünnt man die obige Reaktionslg. stark mit W., neutralisiert das Filtrat mit 25%ig. KOH-Lsg. u. läßt nach starker Kühlung in eine w. 30%ig. Lsg. von KJ tropfen, so erhält man unter  $\text{N}_2$ -Entw. p-Jodnitrobenzol, gelbe Nadeln, F. 171–172°. — Salpetersäure von der D. 1,52 (20%ig.) in essigsaurer Lsg. liefert 1,6-Dinitro-2-naphthol und Benzoldiazoniumnitrat.

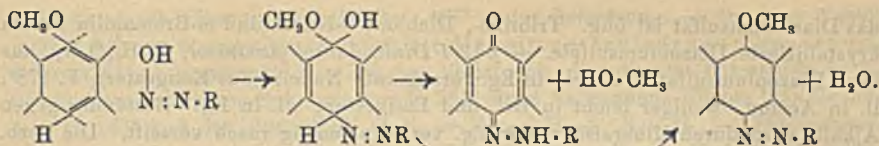
Einw. von  $\text{HNO}_3$  (D. 1,40) auf die Methyläther des Benzolazo- $\beta$ -naphthols und Anisolazo- $\beta$ -naphthols liefert den Methyläther des 1,6-Dinitro-2-naphthols u. Benzol-

diazonium-, bzw. p-Anisoldiazoniumnitrat. Es ist dies offenbar eine allgemeine Regel, daß die freien Oxyazoverbb. befähigt sind, mit  $\text{HNO}_3$  von der D. 1,40 nitrosubstituierte Diazoniumnitrate zu liefern, daß dagegen die alkylierten Oxyazoverbb. dazu nicht mehr imstande sind, eine Tatsache, die sich zu Konstitutionsermittlungen vielleicht ausnützen ließe. — Aus *p-Tolylazo- $\beta$ -naphthol* u. einer S., D. 1,40, wurden erhalten: Neben unverändertem Ausgangsmaterial (ca.  $\frac{1}{3}$ ) *1,6-Dinitro-2-naphthol*, ein *Dinitro-p-tolylazo- $\beta$ -naphthol*, granatrote Nadeln aus Anilin, F. ca. 270°, sowie die *Diazoniumnitrate des p-Toluols* und eines *Dinitro-p-toluols*. Die Stellung der beiden Nitrogruppen in dem *Dinitro-p-tolylazo- $\beta$ -naphthol* vom F. 270° wurde nicht bestimmt, doch stehen sie sicher in dem Benzolkern, da die Verb., wenn auch schwierig, von  $\text{HNO}_3$  (D. 1,40) gespalten wird, u. das dabei entstehende Diazoniumnitrat bei der Kupplung mit  $\beta$ -Naphthol das ursprüngliche *Dinitro-p-tolylazo- $\beta$ -naphthol* zurückliefert. Dieselbe Verb. entsteht auch bei der Kupplung des bei der Hauptrk. entstandenen *Dinitro-p-tolylidiazoniumnitrates* mit  $\beta$ -Naphthol. Läßt man die bei der Einw. von  $\text{HNO}_3$  (D. 1,40) auf das *p-Tolylazo- $\beta$ -naphthol* erhaltene Reaktionsfl. in der im vorigen Absatz beschriebenen Weise auf 30%ig. Jodkaliumlg. wirken, so erhält man *p-Jodtoluol*, Blättchen aus wss. A., F. 35°. (Gazz. chim. ital. 44. I. 165—82. 18/2. Turin. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

Kurt H. Meyer, Alfred Irschick und Hans Schlösser, *Über die Kuppelung der Phenole und Phenoläther mit Diazoverbindungen*. (Vgl. K. H. MEYER, LENHARDT, LIEBIGS Ann. 398. 74; C. 1913. II. 139.) Einfluß der Substituenten auf die Kuppelungsreaktion. Phenoläther kuppeln ebenso wie die freien Phenole mit Diazoverbb. und geben dabei Äther von Oxyazoverbb. Diazobenzol selbst erwies sich als viel ungeeigneter als die Nitrodiazobenzole, und zwar reagieren alle drei isomeren Nitrobenzoldiazoniumsalze leicht mit Resorcindimethyläther oder  $\alpha$ -Naphtholäther, dagegen nicht oder sehr langsam mit Anisol oder Phenetol. Noch viel größeres Kuppelungsvermögen besitzt die Diazoverb. des o,p-Dinitroanilins; sie kuppelt augenblicklich mit Resorcin- und Naphtholäther; sogar Anisol und Phenetol reagieren glatt. Weit weniger rasch kuppelt die Diazoverb. des m-Dinitroanilins. Um festzustellen, ob es sich hier um einen spezifischen Einfluß der Nitrogruppe handelt, oder ob negative Eigenschaften des Substituenten maßgebend sind, haben Vf. mehrere Diazoverbb. halogenierter Aniline geprüft. Sie zeigen ebenfalls starkes Kuppelungsvermögen. Gleiches gilt von Benzidindisulfosäure. Demnach kuppeln die Diazoverbb. um so energischer mit Phenoläthern, je negativer ihre Substituenten sind.

Im Gegensatz hierzu wirken bei den Phenoläthern selbst negative Gruppen der Kuppelung entgegen; p-Nitroanisol, Naphtholäthersulfosäure und -carbonsäure kuppeln nicht, ebenso die Acetylverb. der Phenole. Andererseits wird durch positive Reste (Alkoxy- und Alkylgruppen) die Kuppelungsfähigkeit gesteigert, doch nur wenn die Substituenten sich in m-Stellung befinden. Phloroglucinäther kuppelt viel schneller als Phenol; auch Resorcinäther kuppelt gut, Brenzcatechin weniger, Hydrochinonäther schlechter als Anisol. Auch Phenyl- $\alpha$ -naphthyläther erwies sich als zur Kuppelung befähigt. — Abspaltung von Alkyl bei der Kuppelung. Die Kuppelung führt nicht nur zum Äther der Oxyazoverb., sondern in manchen Fällen zur freien Oxyazoverb. Bei der Kuppelung von diazotiertem Dichloranilin mit Naphtholäther entsteht neben etwa 20% Äther die freie Oxyazoverb.; die Rk. zwischen Anthranolmethyläther und Nitrobenzoldiazohydrat führt ausschließlich zu freiem Nitrobenzolazoanthranol. Hier muß die Abspaltung des Alkyls während der Rk. erfolgt sein, was sich leicht mit der Annahme der Addition an die Doppelbindung erklären läßt:

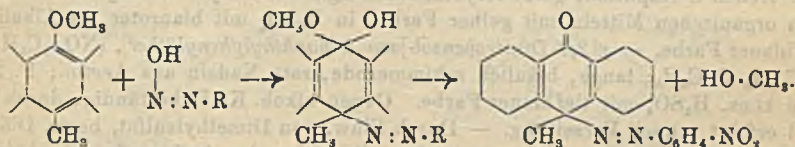




Das Zwischenprod. kann W. oder Methylalkohol und daher den Oxyazoäther, die freie Oxyazoverb. oder Gemenge beider liefern, wodurch die Kuppelung völlig analog den anderen Additionen an Doppelbindungen wird, z. B. der Addition von Brom u. salpetriger Säure. In der folgenden Tabelle bedeutet: + daß Kuppelung eintritt, ++ sehr rasche, 0 keine Rk.; Sp. bedeutet, daß teilweise oder ganz der freie Oxyazokörper auftritt:

Kombination von	mit Anisol	Resorcín-äther	Naphthol-äther	Phloroglucin-äther
diazotiertem Anilin . . .	0	0	0	+
p-Nitroanilin . . . . .	sehr langsam	+	+	++
o-Nitroanilin . . . . .	0	+Sp.	+Sp.	++
m-Nitroanilin . . . . .	0	+	+Sp.	
p-Bromanilin . . . . .	0	+	+	++
p-Chloranilin . . . . .	0	+	+	
m-Bromanilin . . . . .	0	+	+	
2,4-Dichloranilin . . . . .	0	+	+Sp.	
2,4,6-Tribromanilin . . . . .	0	+	++	
2,4-Dinitroanilin . . . . .	+	++	++	
3,5-Dinitroanilin . . . . .	0	++	++	

Es ist den Vf. gelungen, den p-Methylanthranolmethyläther, also einen Äther mit besetzter o- und p-Stellung, mit Nitrobenzoldiazohydrat in Eg. glatt zu kuppeln:



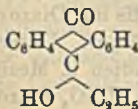
Solche Azoverbb. waren bisher nicht bekannt; in diesem Falle ist der Kuppelungsprozeß zweifellos eine Additionsrk., die sich der Halogenierung, der Nitrierung und Kernalkylierung anreihet. — Gleicher Rk.-Verlauf dürfte auch bei den übrigen Phenoläthern anzunehmen sein; auch wird zwischen der Rk. der Phenoläther und der der freien Phenole kein prinzipieller Unterschied bestehen. Die Phenole zeigen bezüglich ihrer Reaktionsfähigkeit starke graduelle Unterschiede. Sie lassen sich gegenüber verschiedenen Diazoverbb. in Eg. in folgende Reihe ordnen: Phloroglucin,  $\alpha$ -Naphthol, Resorcin,  $\beta$ -Naphthol, Brenzcatechin, Phenol, Hydrochinon, p-Nitrophenol; letzteres reagiert in saurer Lsg. überhaupt nicht. Die gleiche Reihenfolge geben die entsprechenden Phenoläther, nur ist die Kuppelung allgemein etwas schlechter. — Bei der Kuppelungsrk. erfolgt ein analoger Verlauf wie bei der Einw. von Jodalkylen auf Phenole: entweder Austausch am Hydroxyl oder Addition an die Doppelbindung. — Schließlich haben Vf. Verss. angestellt über die Kuppelung stark ungesättigter KW-stoffe mit Diazoverbb. Es entstehen hier stets Gemenge und höher kondensierte Körper. Untersucht wurden: Isopren, Limonen, Pinen, Styrol, Anthracen, Cyclopentadien u. Mesitylen.

Dinitroanilin wurde durch Einw. von Amylnitrit in Eg. +  $H_2SO_4$  diazotiert;

das Diazoniumsulfat ist ölig. Tribrom-, Dichlor-, o-Nitro- und m-Bromanilin liefern krystallisierte Diazoniumsulfate. — *p*-[2,4-Dinitrobenzol-]azoanisol,  $C_{13}H_{10}O_6N_4$ , aus dem Diazoniumsulfat u. Anisol in Eg.; orangerote Nadeln (aus Essigester); F. 178°; ll. in Aceton, weniger leicht in Bzl. und Essigester, wl. in Lg. Beständig gegen Alkali; wird durch Mineralsäuren in Eg. verhältnismäßig rasch verseift. Die Verb. wurde auch synthetisch aus Dinitrobenzolazophenol durch Alkylieren mit Dimethylsulfat hergestellt. — *p*-[2,4-Dinitrobenzol-]azophenetol,  $C_{14}H_{12}O_6N_4$ , wie die Anisolverb. gewonnen; orangerote Nadeln; F. 165°. — [2,4-Dinitrobenzol-]azo-[resorcindialdehydäther],  $C_{16}H_{16}O_8N_4$ , bildet sich momentan quantitativ aus den Komponenten in Eg.; tiefrote Krystalle aus Essigester; F. 172°; ll. in Aceton, Bzl., Essigester. — [*m*-Nitrobenzol-]azo-[resorcindimethyläther], aus den Komponenten in Eg.; orangerote Nadelchen; F. 188,5° unter Zers.; etwas weniger ll. als der Diäthyläther. — *p*-[o-Nitrobenzol-]azo- $\alpha$ -naphthol, aus Naphtholäther und dem Diazoniumsulfat; Krystalle aus Amylacetat und Xylol; F. 244–245°. — *p*-[*m*-Nitrobenzol-]azo-[ $\alpha$ -naphtholäthyläther],  $C_{18}H_{15}O_6N_3$ , aus den Komponenten in Eg.; rote Krystalle; F. 145–146°; zll. Nebenher entsteht das freie Nitrobenzolazo- $\alpha$ -naphthol; Krystalle aus A.; F. 288° unter Zers. — [*p*-Brombenzol-]azo-[ $\alpha$ -naphtholäthyläther],  $C_{18}H_{15}ON_2Br$ , aus den Komponenten; gelbe Krystalle als Essigester; F. 155°; unl. in Alkalien.

*p*-[*m*-Brombenzol-]azo-[ $\alpha$ -naphtholäthyläther],  $C_{18}H_{15}ON_2Br$ , aus den Komponenten; hellbraune Nadeln aus (A., Essigester und) Bzn.; F. 115°; ll. — [2,4-Dichlorbenzol-]azo-[resorcindimethyläther],  $C_{14}H_{12}O_6N_2Cl_2$ , hellorange gelbe Nadeln aus A.; F. 126°. — [2,4-Dichlorbenzol-]azo-[ $\alpha$ -naphtholäthyläther],  $C_{18}H_{14}ON_2Cl_2$ , entsteht neben freiem Oxyazokörper; Krystalle aus Xylol u. Essigester; F. 138–139°. — [2,4,6-Tribrombenzol-]azo-[resorcindimethyläther],  $C_{14}H_{11}O_6N_2Br_3$ , aus den Komponenten in verd. Eg.; hochrote Krystalle aus Essigester; F. 147°. — [2,4,6-Tribrombenzol-]azo-[ $\alpha$ -naphtholäthyläther],  $C_{18}H_{15}ON_2Br_3$ , dunkelrote Nadeln mit bläulichem Glanz aus Essigester; F. 129–130°; weniger ll. — [2,4-Dinitrobenzol-]azo- $\alpha$ -naphthol,  $C_{13}H_{10}O_5N_4$ , aus diazotiertem Dinitroanilin und Naphthylphenyläther (neben dem Phenyläther); oder freiem  $\alpha$ -Naphthol; gelbe Krystalle aus Eg., Acetanhydrid u. Pyridin; F. 278°; l. in organischen Mitteln mit gelber Farbe, in  $H_2SO_4$  mit blauroter, in Alkali mit tiefblauer Farbe. — *p*[2,4-Dinitrobenzol-]azo-[ $\alpha$ -naphthylphenyläther],  $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_6H_5$ ; lange, bläulich schimmernde, rote Nadeln aus Aceton; F. 212°; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit tiefblauer Farbe. Gegen alkoh. KOH beständig; durch Eg-HCl erfolgt schnell Verseifung. — Durch Einw. von Dimethylsulfat, bezw. Diäthylsulfat auf alkal. Anthranollsgg. entstehen die Äther des Anthranols, die beide in Eg. mit Nitrobenzoldiazohydrat reagieren; das Rk.-Prod. ist Nitrobenzolazoanthranol; rot, krystallinisch.

*p*-Methylantranolmethyläther (aus Anthranol und  $CH_3J$ ; F. 147°) liefert mit Nitrobenzoldiazosaminatrium in Eg. *p*-Methyl-*p*-[4-nitrobenzol-]azoanthron,  $C_{21}H_{15}O_3N_3$ ; lange, orange Blättchen aus k. Chlf. durch Gasolin; schm. unter Verpuffung bei 99° zu einer roten Fl.; unl. in Alkalien; wird durch sd. oder alkoh. Alkali zers. Liefert in sd. Eg.- $H_2CrO_4$  Anthrachinon. Bei der reduktiven Spaltung entsteht *p*-Äthylloxanthron. — *p*-Äthyl-*p*-[4-nitrobenzol-]azoanthron,  $C_{23}H_{17}O_3N_3$ , B. analog der vorigen Verb.; orangerote, monokline Prismen aus k. Chlf. durch Gasolin; F. 121° unter Verpuffung; zeigt Dichroismus. Beim Kochen mit Eg. und Zinkstaub tritt blaugrüne Fluorescenz auf (Äthylantranol). Das Reduktionsprod. löst sich in b. NaOH gelb; aus der Lsg. scheidet sich bei Luftzutritt *p*-Äthylloxanthron (Formel nebenstehend) aus; lange, farblose Nadeln aus verd. A.; F. 103°. — Durch Kuppelung von Dinitrobenzoldiazoniumsulfat mit Furfuralkohol entsteht die Verb.  $C_{11}H_9O_6N_4$ , entstanden aus 1 Mol. Diazohydrat und 1 Mol. Furfuralkohol unter Wasseraustritt; gelbbraunes Pulver aus

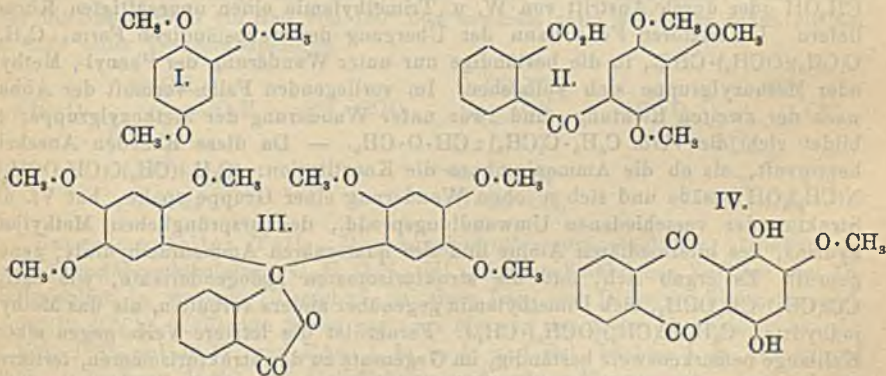




Eisessig durch Wasser; schmilzt bei 167° unter Zersetzung. — In einer Tabelle stellen Vf. die Kuppelungsgeschwindigkeit verschiedener Phenole und Phenoläther zusammen. — *Isopren* liefert mit diazotiertem Nitroanilin in Eg. neben einer schwarzen Substanz vom F. 251° einen hellbraunen Körper (aus Gasolin) vom F. 145° und der Zus.  $C_{11}H_{11}O_2N_2 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_4H_7$ . — *Dinitrobenzoldiazoniumsulfat* erleidet in Eg. Selbstkondensation unter B. der Verb.  $C_{18}H_{12}O_{10}N_{10}$ ; lange, rote Prismen aus Nitrobenzol; schm. oberhalb 280°; l. in alkoh. Lauge tiefblau. — *Styrol* liefert mit Nitrosodimethylanilin ein Kondensationsprod. der annähernden Zus.  $C_{24}H_{26}ON_4$ ; braun; F. 110° unter Zers.; ll. in Essigester. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1741—55. 13/6. [11/5.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

JOST.

G. Bargellini, *Über einige Derivate des Oxyhydrochinons*. 10. Mitteilung. (9. Mitteilung vgl. Gazz. chim. ital. 43. I. 164; C. 1913. I. 1596.) Von den Derivaten des Oxyhydrochinons ist das Purpurin bisher nur aus Alizarin oder anderen Anthrachinonderivaten als Ausgangsmaterialien dargestellt worden. Den eigentlichen Beweis für die Stellung der drei Phenolhydroxyle in 1,2,4 hat erst Vf. durch Darst. eines Purpurinderivats aus dem Trimethyläther des Oxyhydrochinons erbracht. Der *Oxyhydrochinontrimethyläther* (I.) liefert mit Phthalsäureanhydrid *2,4,5-Trimethoxybenzophenon-2'-carbonsäure* (II.) und als sekundäres Reaktionsprod. *Hexamethoxydiphenylphthalid* (III.). Die *2,4,5-Trimethoxybenzophenon-2'-carbonsäure* erleidet unter der Einw. von konz.  $H_2SO_4$  unter Wasserverlust Ringschließung zu dem entsprechenden Anthrachinonderivat. Jedoch entsteht unter diesen Bedingungen nicht der erwartete Trimethyläther des Purpurins, sondern durch partielle Verseifung nur ein Monomethyläther, der mit dem durch direkte Verätherung des Purpurins mit Dimethylsulfat gewonnenen identisch ist. Da im allgemeinen bei den Oxyanthrachinonen die in  $\alpha$ -Stellung stehenden Hydroxyle leichter verseift, bzw. nur sehr schwierig veräthert werden, so kann mit großer Wahrscheinlichkeit dem entstandenen *Monomethyläther* die Formel IV. zuerkannt werden.



Eine Substanz dieser Formel war bereits von PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 75. 447) durch Behandeln des Kaliumsalzes des Purpurins mit Methyljodid, sowie später von GRAEBE und BERNHARD (LIEBIGS Ann. 349. 228; C. 1906. II. 1336) durch Methylierung des Purpurins mit Natronhydrat und Dimethylsulfat dargestellt worden. Die vom Vf. ermittelten Daten stimmen mit denen von GRAEBE u. BERNHARD überein, weichen dagegen im F. von denen von PERKIN etwas ab (PERKIN F. 228—230°; Vf. F. 240°). Die Darst. des Trimethyläthers des Purpurins gelang nicht.

Experimenteller Teil. *2,4,5-Trimethoxybenzophenon-2-carbonsäure*,  $C_{17}H_{16}O_6$  (II.), durch 2—3-stünd. Erhitzen von Oxyhydrochinontrimethyläther mit Phthalsäureanhydrid in  $CS_2$  in Ggw. von Aluminiumchlorid. Nadeln aus der alkoh. Lsg. durch W., F. 191—192°, unl. in W. und PAc., mäßig l. in Bzl. und Xylol, aus letzterem krystallisierbar, ll. in A., Ä., Aceton und Chlf., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit grüner Farbe, ll. in Alkalihydraten und -carbonaten. — *Methyläther*,  $C_{18}H_{18}O_6$ , Krystalle aus Methylalkohol durch W., F. 102—103°; unl. in W., ll. in A., Ä., Aceton und Chlf., unl. in der Kälte in Alkalicarbonaten und -hydraten, wird beim Kochen mit Natronlauge langsam verseift und gel. — *2-Methyläther des Purpurs*,  $C_{18}H_{18}O_6$  (IV.), durch ca. einstünd. Erwärmen von Trimethoxybenzophenoncarbon säure mit konz.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade. Orangerotes, krystallinisches Pulver aus h. Essigsäure, F. 240—242°, unl. in Alkalicarbonaten, l. in Natronlauge mit intensiver bläulichroter Farbe, zl. in A., Bzl., Aceton und Chlf. — *Hexamethoxydiphenylphthalid*,  $C_{26}H_{26}O_8$  (III.), Nadeln aus sd. Methylalkohol, F. 177—178°; unl. in W., Ä. und PAc., ll. in Chlf., Bzl. und Aceton, unl. in Alkalicarbonaten und -hydraten, l. in k. konz.  $H_2SO_4$  mit grüner Farbe, die grüne Lsg. wird beim Erwärmen rot. Wahrscheinlich ist dieser Farbenwechsel auf B. eines Anthrachinonderivats unter Abspaltung des einen Oxyhydrochinonkerns zurückzuführen, doch gelang es nicht, den bei dieser Rk. erwarteten Methyläther des Purpurins aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren. (Gazz. chim. ital. 44. I. 193—200. 18/2. Rom. Chem. Inst. der Univ.)

CZENSNY.

**M. Tiffeneau**, *Wanderung einer Methoxylgruppe im Laufe der Spaltung eines quaternären Ammoniumhydrats nach der Hofmannschen Methode*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 275; C. 1914. I. 1570.) Die Verb.  $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3OH$ , erhalten durch Einw. des Amins auf das Methyljodhydrin des unsymm. Methylphenylglykols, kann beim HOFMANNschen Abbau entweder durch einfachen Austritt von Trimethylamin, verbunden mit einer Wanderung des Hydroxyls vom N zum benachbarten C einen Alkohol der Formel  $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OCH_3) \cdot CH_2OH$  oder durch Austritt von W. u. Trimethylamin einen ungesättigten Körper liefern. Im letzteren Falle kann der Übergang der unbeständigen Form,  $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OCH_3) \cdot CH=$ , in die beständige nur unter Wanderung der Phenyl-, Methyl- oder Methoxylgruppe sich vollziehen. Im vorliegenden Falle verläuft der Abbau nach der zweiten Richtung, und zwar unter Wanderung der Methoxylgruppe; es bildet sich die Verb.  $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot O \cdot CH_3$ . — Da diese Rk. den Anschein hervorruft, als ob die Ammoniumbase die Konstitution  $(C_6H_5)(CH_3)C(CH_2OCH_3) \cdot N(CH_3)_3OH$  besäße und sich n. ohne Wanderung einer Gruppe spalte, hat Vf. die Struktur der verschiedenen Umwandlungsprodd., des ursprünglichen Methyljodhydrins, des intermediären Amins und des quaternären Ammoniumhydrats, genau geprüft. Es ergab sich, daß die strukturisomeren Halogenderivate, wie  $C_6H_5 \cdot CCl(CH_3) \cdot CH_2OCH_3$ , sich Dimethylamin gegenüber anders verhalten, als das Methyljodhydrin,  $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OCH_3) \cdot CH_2J$ . Ferner ist die letztere Verb. gegen alkoh. Kalilauge bemerkenswert beständig, im Gegensatz zu den strukturisomeren, tertiären Halogenderivaten, welche gegen alle halogenwasserstoffentziehenden Mittel äußerst unbeständig sind. An der Wanderung der Methoxylgruppe bei der eingangs erwähnten HOFMANNschen Rk. ist also nicht zu zweifeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1580—82. [2/6.])

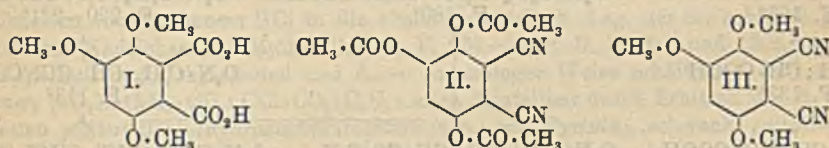
DÜSTERBEHN.

**St. Opolski und A. Weinbaum**, *Über Bromierung des Phenylacetonitrils*. Die Bromierung des Phenylacetonitrils bei Zimmertemp., die sehr langsam in Chloroform- oder Schwetelkohlenstofflg. bei Ggw. von Jod oder Eisenspänen, weit rascher in Ä. vor sich geht, führte nicht, wie erwartet, zu Kernbromiden, sondern ergab



neben Phenylbromacetonitril das Phenylbromacetamid. Zur Erklärung des Reaktionsmechanismus, besonders der B. des Phenylbromacetamids sollen REIMERS Verss. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 742; 14. 1797; C. 80. 311; 81. 689) wiederholt und auf die Einw. von HBr auf Phenylacetonitril ausgedehnt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1560—62. 23/5. Lemberg. II. Univ.-Lab.) FÖRSTER.

G. Bargellini, *Über die Konstitution einiger Trimethoxyphthalsäuren*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung vgl. BARGELLINI u. MOLINA, Gazz. chim. ital. 42. II. 394; C. 1912. II. 1114; 1913. I. 23.) Vf. berichtet über weitere Aufklärungsarbeiten auf dem Gebiete der Trimethoxyphthalsäuren. Es ist ihm gelungen, die noch fehlende 3,4,6-Trimethoxyphthalsäure (I.) synthetisch darzustellen. Ausgehend vom Dicyanoxyhydrochinontriacetat (II.), welches THIELE und GÜNTHER (LIEBIGS Ann. 349. 45; C. 1906. II. 1258) aus Chinon über Dicyanhydrochinon, Dicyanquinon u. Behandeln dieses letzteren mit Acetanhydrid +  $H_2SO_4$  dargestellt hatten, und welches sicher die angeführte Formel besitzt, hat Vf. durch Behandeln mit Dimethylsulfat + Kalilauge in einer einzigen Operation Verseifung der Acetyle und Methylierung der so frei gewordenen Hydroxyle erzielt. Der entstandene Dicyanoxyhydrochinontrimethyläther (III.), das Nitril der gesuchten S. wurde dann durch Kochen mit konz. Kalilauge zu der 3,4,6-Trimethoxyphthalsäure (I.) verseift. Der F. dieser S., oder richtiger derjenige des Anhydrids liegt bei 212—213°, doch können geringe Verunreinigungen den F. stark herabdrücken. Daher ist es sehr wahrscheinlich, daß die von FEIST (Arch. der Pharm. 245. 588; C. 1908. I. 528) durch Oxydation des Methyläthers des Columbamins erhaltene S. trotz des niedrigeren F. (F. 202°) mit der S. des Vf. identisch ist. Da FEIST in seiner Arbeit keine anderen charakteristischen Daten über seine Säure angibt, ist eine genaue Identifizierung allerdings nicht möglich. Zur weiteren Charakterisierung seiner S. hat Vf. noch Derivate, das Anhydrid, Imid und die entsprechende Trimethoxyphthalanilsäure dargestellt. Was den F. der S. anbelangt, so erhält man bei langsamem Erhitzen Anhydrisierung, und infolge dessen den F. des Anhydrids, taucht man aber die Substanz in ein Bad von 180° und erwärmt dann weiter, so schm. sie bei ca. 185° unter Wasserabspaltung.

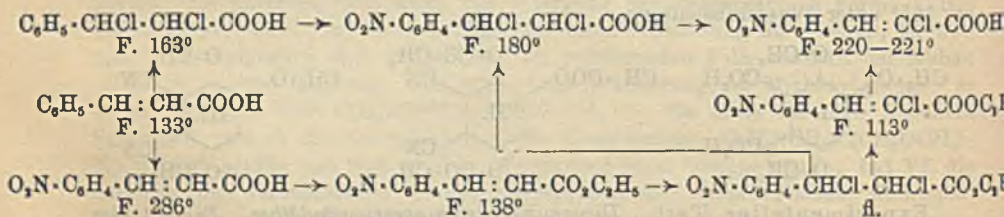


Experimenteller Teil. Dicyanoxyhydrochinontrimethyläther, Dinitril der 3,4,6-Trimethoxyphthalsäure,  $C_{11}H_{10}O_3N_2$  (III), durch allmähliches Zufügen von Dimethylsulfat in starkem Überschuß zu einer Lsg. von Dicyanoxyhydrochinontriacetat in 40%ig. Kalilauge neben geringen Mengen der freien S. Nadeln aus A., F. 195—198°, unl. in W. und PAe., l. in w. A. und Bzl., leichter l. in Aceton und Chlf., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit Gelbfärbung und grüner Fluorescenz. — 3,4,6-Trimethoxyphthalsäure,  $C_{11}H_{12}O_7$  (I), durch 15—20 Min. langes Kochen des Nitrils mit wss. KOH (1:1). Rhomboidale Krystalle mit 1 Mol. W. durch Verdunstenlassen der wss. Lsg. im Exsiccator, wird beim Erhitzen allmählich gelblich und schm. bei 212—213° unter Übergang in das Anhydrid. Diese Anhydrisierung tritt bereits oberhalb 100° ein. Ll. in W., A., Aceton, unl. in Bzl. und  $CS_2$ , ll. in  $NH_3$  u. in Alkalihydraten und -carbonaten. L. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe, die gelbe Lsg. wird beim Erwärmen rotbraun; beim Zufügen von Spuren von  $HNO_3$  werden die gelben Lsgg. in  $H_2SO_4$  orangerot, überschüssige  $HNO_3$  bringt die Färbung

wieder zum Verschwinden. Analoge Farbrkk. zeigen auch die Derivate der Säure. — Durch w. Acetylchlorid wird die S. in das *Anhydrid*,  $C_{11}H_{10}O_6$ , übergeführt, gelbes, hellgrünliches Pulver, mkr. Nadeln aus sd. Bzl., F. 207—209°, unl. in PAe., wl. in Ä., leichter l. in A., Bzl., Aceton, Chlf. und Essigester, die Lsgg. fluorescieren bläulich. Wird von k. W. nicht, von sd. W. langsam zur Säure gel. — *Imid*,  $C_{11}H_{11}O_5N$ , durch Erwärmen des Ammoniumsalzes, erhalten durch Eindunsten der Lsg. in Ammoniak, bis zum Ausstoßen weißer Dämpfe. Nadeln aus A., F. 244—246°, ll. in Aceton, Essigester, Bzl. und w. A., die alkoh. Lsg. fluorescieren blau. — *Anilid*,  $C_{17}H_{15}O_5N$ , durch Erwärmen des Anhydrids am Rückflußkühler mit überschüssigem Anilin. Gelbliche Krystalle aus A., F. 201°, unl. in W., l. in Bzl., Chlf., Aceton, Essigester, wl. in Ä., unl. in PAe. Die Lsgg. fluorescieren nicht. — *3,4,6-Trimethoxyphthalanilsäure*,  $C_{17}H_{17}O_8N$  (welches Carboxyl den Rest  $\cdot NH \cdot C_6H_5$  trägt, ist nicht bekannt), durch ca. 2-stdg. Erwärmen des Anhydrids mit einem geringen Überschuß Anilin in Bzl.-Lsg. am Rückflußkühler. Krystalle, mkr. Nadeln aus verd. A., F. 158—159°. (Gazz. chim. ital. 44. I. 182—92. 18/2. Rom. Chem. Inst. der Univ.)

CZENSNY.

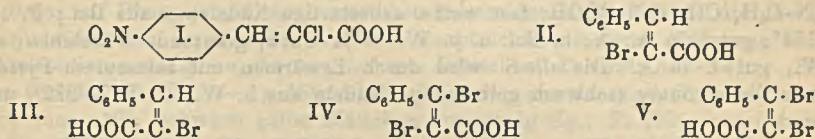
Paul Pfeiffer, *Zur Nitrierung stereoisomerer Halogenzimtsäuren*. (Nach Vers. von R. Fritsch, A. Pansky und C. Windheuser.) Es hat sich gezeigt, daß die stereoisomeren Halogenzimtsäuren durch rauchende  $HNO_3$  so nitriert werden können, daß die Isomerie erhalten bleibt. Die nitrierten Halogenzimtsäuren sind zum Teil identisch mit schon bekannten Verb. gleicher Zus., deren Konstitution damit festgelegt ist. Durch Einw. von k., rauchender  $HNO_3$  auf die n.  $\alpha$ -Chlorzimtsäure entsteht als Hauptprod. ein Nitroderivat vom F. 220—221°; es ist identisch mit der von NAAR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 250) u. von LIPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 2646) erhaltenen Nitrosäure (I). Demnach erfolgt die Nitrierung in der Hauptsache in p-Stellung zur Seitenkette. Für die NAAR-LIPPSche S. ist hiermit die Zugehörigkeit zur *trans*-Reihe bewiesen, da eine sterische Umlagerung bei der vorliegenden Rk. nicht stattfindet. — Weitere Darstellungsweisen sind aus folgendem Schema zu ersehen:



Durch Einw. von k., rauchender  $HNO_3$  auf die isomere *allo*-Säure entsteht eine Nitrosäure vom F. 153—154°, die bei der Veresterung (im Tageslicht) die Ester  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CHCl \cdot COOC_2H_5$  (F. 81—82°) und  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CCl \cdot COOC_2H_5$  (F. 67—68°) liefert. Diese sind isomer mit den entsprechenden Estern der n. Nitrochlorzimtsäure. — Die Umlagerung der *allo*- in die n. Reihe gelingt relativ leicht (Sonnenlicht, bezw. HCl-Pyridin). — Mit  $FeSO_4 + NH_3$  kann man die Nitrosäuren zu den entsprechenden Aminosäuren reduzieren, die dann durch Diazotieren und Verkochen Oxysäuren liefern. — Als Nebenprod. entsteht bei der Nitrierung der *allo*-Chlorzimtsäure die Verb.  $p-O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CCl \cdot NO_2$ , die auch aus der n. S. (bei gewöhnlicher Temp.) zu gewinnen ist. — Die isomeren  $\alpha$ -Bromzimtsäuren (II. u. III.) schließen sich in ihrem Verhalten gegen  $HNO_3$  ganz den entsprechenden Cl-Verbb. an; auch sie lassen sich so nitrieren, daß die Isomerie erhalten bleibt. Wie bei den Cl-Verbb., schm. auch hier die Körper der n. Reihe höher als die der



allo-Reihe; desgleichen läßt sich die Überführung der *allo*- in die *n*-Reihe wie bei den Cl-Verbb. bewirken. — Die *b*-Nitrobromzimtsäure von C. MÜLLER (LIEBIGS ANN. 212. 131) vom F. 205° ist jedenfalls identisch mit der *n*-Nitro- $\alpha$ -bromzimtsäure des Vfs. (F. 210°), denn die Äthylester stimmen überein. Danach gehört die *b*-Säure der *trans*-Reihe an. Die MÜLLERSche  $\alpha$ -Säure erwies sich als identisch mit des Vfs. *allo*-Nitro- $\alpha$ -bromzimtsäure. Als drittes Paar stereoisomerer Halogenzimtsäuren wurden die beiden Dibromzimtsäuren (IV. u. V.) nitriert. Aus dem Vergleich der FF. ersieht man, daß die von DREWSEN (LIEBIGS ANN. 212. 157) beim Bromieren der Nitrophenylpropionsäure erhaltene S. in der Hauptsache der *trans*-Reihe angehört. Diese Tatsache zeigt, daß die VAN'T HOFF-WISLICENUSsche Theorie die Beziehungen zwischen Acetylen- und Äthylenkörpern nicht immer richtig wiedergibt.



Derivate der normalen und *allo*- $\alpha$ -Chlorzimtsäure. *p*-Nitro- $\alpha$ -chlorzimtsäure,  $\text{p-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{COOH}$ ; man trägt  $\alpha$ -Chlorzimtsäure in kleinen Portionen in rauchende  $\text{HNO}_3$  von  $-10^\circ$  ein, sorgt, daß die Temp. nicht über  $-5^\circ$  steigt, und gießt dann vorsichtig in Eiswasser; man erwärmt *p*-Nitrodichlorzimtsäure mit Pyridin; durch Verseifung des Äthylesters; schwach gelbe Nadelchen aus A. oder Eg.; F. 220–221°; gut l. in Ä., A., Aceton. — Die erwähnte *p*-Nitrodichlorhydrozimtsäure wird erhalten, indem man in die Suspension von *p*-Nitrozimtsäureäthylester in Eg. Cl einleitet und den erhaltenen Ester (hellgelbes Öl; wohl Gemenge stereoisomerer Formen) durch längeres Sieden mit  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Essigsäure}$  verseift; aus dem Rk.-Prod. lassen sich beim Umkrystallisieren aus Essigsäure zwei Körper isolieren: *p*-Nitro- $\alpha$ -chlorzimtsäure (F. 221°, s. o.) und *p*-Nitrodichlorzimtsäure vom F. 180°. Diese liefert beim Behandeln mit A. und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einen festen Äthylester der *p*-Nitrodichlorhydrozimtsäure; farblose Nadelchen; F. 89°. — *p*-Nitro- $\alpha$ -chlorzimtsäuremethylester,  $\text{p-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{COOCH}_3$ , durch Einleiten von trockenem HCl in die absol. methylalkoh. Lsg. der S.; schwach gelbgefärbte Nadelchen aus Methylalkohol; F. 139–140°; ll. in Bzl. und Chlf.; gut l. in Methyl- und Äthylalkohol und Ä. — In analoger Weise erhält man den Äthylester,  $\text{p-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ; auch darstellbar durch Erhitzen des fl. oder festen *p*-Nitrodichlorhydrozimtsäureesters (s. o.) mit Pyridin; schwach gelblichige Nadeln aus A.; F. 113°; gut l. in Ä., Aceton, Bzl., schwerer in A. und Lg.

*p*-Amino- $\alpha$ -chlorzimtsäure,  $\text{p-H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{COOH}$ , aus der Nitrosäure in konz., h.  $\text{NH}_3$  durch  $\text{FeSO}_4$ ; glänzende, gelbstichige Blättchen aus verd., h. A.; glitzernde Blättchen aus h. W.; wird bei ca. 219° braun, ohne zu schm.; l. in h. Eg. (hellgelb), in h. A. (fast farblos). Gibt man zur wss. Aufschlammung  $\text{NH}_3$ -Wasser oder HCl, so erfolgt sofort Lg. — Chlorhydrat, schwach gelbgefärbte, flache Nadeln; wird beim Erhitzen braun, ohne zu schm.; l. in h. A. und Eg. — *p*-Acetylamino- $\alpha$ -chlorzimtsäure,  $\text{p-CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{COOH}$ , durch Erwärmen der Aminosäure mit Acetanhydrid; glänzende, hellgelbe Blättchen aus verd. A.; F. 230°; kaum l. in W.; unl. in verd. HCl; ll. in wss. Soda. — *p*-Oxy- $\alpha$ -chlorzimtsäure,  $\text{p-HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{COOH}$ , man diazotiert das Chlorhydrat der *p*-Amino- $\alpha$ -chlorzimtsäure in verd. HCl mit  $\text{NaNO}_2$  u. erwärmt; hellgelbes, krystallinisches Pulver aus h. W.; schm. bei 242° unter Dunkelfärbung u. Aufschäumen; spielend ll. in A., Ä., Aceton, wl. in Chlf., Bzl., Lg. — *p*-Acetyloxy- $\alpha$ -chlorzimtsäure,  $\text{p-CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{COOH}$ ; durch Erwärmen der Oxyssäure mit Acetanhydrid;

man leitet in die Lsg. von Acetyl-p-cumarsäure (aus p-Cumarsäure u. Acetanhydrid) in CS<sub>2</sub> einen kräftigen Chlorstrom und erwärmt die entstandene p-Acetyloxydichlorhydrozimtsäure zwecks HCl-Abspaltung mit Pyridin; farblose, flache Nadelchen mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallbenzol aus Bzl.; F. 164—167°; verliert an der Luft und bei schwachem Erhitzen den Bzl.-Gehalt schnell; gut l. in Ä., Aceton, h. Bzl. und h. W. — *p-Acetyloxydichlorhydrozimtsäure*, p-CH<sub>3</sub>·CO·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CHCl·CHCl·COOH, Blättchen, resp. Täfelchen aus Bzl.; schm. bei 158—162° unter Bläschenentw.; wird beim Aufbewahren allmählich grau unter HCl u. Essigsäureabspaltung. — *allo-α-Chlorzimtsäure*, durch Abspaltung von HCl aus der Dichlorhydrozimtsäure und Trennung der nebeneinander entstehenden n. und allo-S. auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Ba-Salze. — Liefert durch Einw. von rauchender HNO<sub>3</sub> bei -10° neben wenig Dinitrochlorstyrol *allo-p-Nitro-α-chlorzimtsäure*, p-O<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH : CCl·COOH; fast weiße, asbestartige Nadelchen aus Bzl.; F. 153 bis 154°; gut l. in A., Ä., h. Bzl. u. h. W. — K-Salz, glänzende Nadelchen; sl. in W., gut l. in A. Die allo-S. wird durch Erwärmen mit salzsaurem Pyridin glatt in die n. Säure (schwach gelbstichige Nadeln aus h. W.; F. 217—222°) umgelagert.

*allo-p-Nitro-α-chlorzimtsäuremethylester*, p-O<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH : CCl·COOCH<sub>3</sub>, beim Einleiten von HCl in die Methylalkohollsg. der S. unter Lichtabschluß; lange, flache, gelbstichige Nadeln aus Methylalkohol; F. 81—82°; ll. in Ä., Bzl., gut l. in A. — *Äthylester*, Darst. analog dem Methylester; schwach gelbliche Blättchen, bezw. durchsichtige Täfelchen; F. 67—68°; ll. in Ä., Bzl., l. in A. Wird in A. oder im festen Zustande im Sonnenlicht leicht in den n. Ester umgelagert, schwach gelbe Nadelchen aus A.; F. 113°. — *allo-p-Amino-α-chlorzimtsäure*, p-NH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH : CCl·COOH, aus der Nitrosäure durch Erwärmen mit 12 $\frac{1}{2}$ %ig. wss. NH<sub>3</sub> u. FeSO<sub>4</sub>; bräunlichgelbes Pulver aus Essigester (eventuell durch Füllen mit Bzl.); gut l. in Essigester und Aceton. — Gibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid *allo-p-Acetylamino-α-chlorzimtsäure*, p-CH<sub>3</sub>CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH : CCl·COOH; glänzende, gelbliche Blättchen aus Essigester; Krystalle aus h. W.; F. 197—198°. Unterscheidet sich von der n. S. (F. 230°) durch die Löslichkeit; 0,02 g allo-S. lösen sich glatt in 2 ccm w. W., während 0,02 g der n. S. von 2 ccm sd. W. nur in minimaler Menge gel. werden.

*p-ω-Dinitro-α-chlorstyrol*, p-O<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH : CCl·NO<sub>2</sub>, als Nebenprod. bei der Nitrierung der allo-α-Chlorzimtsäure mit rauchender HNO<sub>3</sub> bei -10°; aus der n. α-Chlorzimtsäure, wenn man bei 20—25° arbeitet; hellgelbe Nadelchen aus wss. Aceton; F. 150—153°; ll. in Aceton und Essigester; gut l. in Methylalkohol, Bzl., Eg, kaum l. in Lg. Liefert, mit Chromsäure in Eg. behandelt, p-Nitrobenzoesäure (F. 236°). — *p-ω-Dinitrostyrol*, durch Behandeln von p-Nitrozimtsäure mit rauchender HNO<sub>3</sub> bei gewöhnlicher Temp.; Krystalle aus Aceton; F. 199—202°. — Liefert durch Einw. von Chlor in h. Chlf. im Sonnenlicht das Chlorid p-O<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CHCl·CHCl·NO<sub>2</sub>; hellgelbstichiges, krystallinisches Pulver aus Bzl. durch Lg.; F. 72—74°; sl. in Bzl., Aceton, Eg. Spaltet beim Schütteln mit 10%ig. NaOH HCl ab unter B. des obigen Dinitrochlorstyrols (F. 150—153°). — *p-Nitro-α-bromzimtsäure*, p-O<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH : CBr·COOH; aus n. α-Bromzimtsäure und rauchender HNO<sub>3</sub> bei -10°; schwach gelbe, asbestartige Nadelchen aus h. W.; F. 210°; gut l. in A., Ä., sd. W. und sd. Bzl. Offenbar identisch mit der *b,p-Nitrobromzimtsäure* (F. 205°) von C. MÜLLER. — *Äthylester*, F. 94—94,5° (MÜLLER: 93°). — *Methylester*, p-O<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH : CBr·COOCH<sub>3</sub>, aus der S. in Methylalkohol durch HCl; fast farblose Nadeln aus Methylalkohol; erweicht bei 128°, F. 131 bis 132°; ll. in Ä., Bzl., h. A. — Die stereoisomeren α-Bromzimtsäuren erhielt man aus Dibromhydrozimtsäure durch alkoh. KOH; Trennung mit Hilfe der Ba-Salze. n. Säure, Nadeln, F. 130—131°; allo-Säure, Blättchen vom F. 120—121°. —



*allo-p-Nitro- $\alpha$ -bromzimtsäure*,  $p\text{-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CBr}\cdot\text{COOH}$ , aus *allo- $\alpha$ -Bromzimtsäure* durch Einw. von rauchender  $\text{HNO}_3$  bei  $-10^\circ$ ; schwach gelbstichige, verfilzte Nadelchen aus Bzl.; F. 146—148° unter vorherigem Erweichen (aus W. bisweilen flache Nadeln vom F. ca. 158°). Identisch mit der *a,p-Nitro- $\alpha$ -bromzimtsäure* von C. MÜLLER (F. 146°). Wird durch Erhitzen in Pyridin und dessen HBr-Salz zum Teil in n. Säure umgelagert. — *Methylester*,  $p\text{-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CBr}\cdot\text{COOCH}_3$ , aus *allo-S.* in Methylalkohol durch HCl unter Lichtabschluß; schwach gelbstichige, flache Nadeln aus Methylalkohol; F. 79—81°; gut l. in Bzl., Ä., Methyl- u. Äthylalkohol. — Geht in Methylalkohol im Sonnenlicht in den n. Ester (F. 130—131°) über. — *p- $\omega$ -Dinitro- $\omega$ -bromstyrol*,  $p\text{-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CBr}\cdot\text{NO}_2$ , entsteht als Nebenprod. bei der Nitrierung der *allo- $\alpha$ -Bromzimtsäure*; bräunliche Tafeln aus Aceton; F. 134—136°; ll. in Aceton, gut l. in h. Bzl., Chlf., Essigester. — Durch Einw. von Brom auf Phenylpropionsäure entstehen nebeneinander die n. und die *allo-Dibromzimtsäure*, bei Anwendung von Chlf. hauptsächlich erstere; Trennung durch Krystallisation aus Lg. n. Säure, farblose Blättchen, F. 139°; *allo-Säure*, hellgelbe Nadeln, F. 100°. — *p-Nitrodibromzimtsäure*, aus der n. S. und rauchender  $\text{HNO}_3$  von  $-10^\circ$ ; schwach gelbe Blättchen aus wenig Eg.; F. 180°; gut l. in Ä., A., Eg. (Identisch mit der S. von DREWSEN vom F. 179—180°). — Äthylester, F. 85°. — *Methylester*,  $p\text{-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CBr}:\text{CBr}\cdot\text{COOCH}_3$ , durch Einleiten von HCl in die sd., methylalkoh. Lsg. der S.; fast farblose Nadelchen aus Methylalkohol; F. 92—92,5°; ll. in Ä., Bzl., Methyl- und Äthylalkohol. — *allo-p-Nitrodibromzimtsäure*,  $p\text{-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CBr}:\text{CBr}\cdot\text{COOH}$ , analog der n. S.; gelbe Blättchen oder durchsichtige, gelbe, rhombische Krystalle aus wenig Eg.; F. 166—168°. Wird durch h., konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (im Gegensatz zur n. S.) in Nitrobromindon übergeführt. — *Methylester*,  $p\text{-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CBr}:\text{CBr}\cdot\text{COOCH}_3$ , schwach gelbstichige Nadeln aus Methylalkohol; F. 107—108°; sl. in Bzl., Ä.; gut l. in Methyl- und Äthylalkohol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1755—73. 13/6. [12/5.] Zürich. Chem. Univ.-Inst.)

JOST.

Ph. Barbier und R. Locquin, *Über die Konstitution des Linalools*. Unterwirft man l-Linalool,  $\text{Kp.}_{13}$  87—89°,  $D_4$  0,888,  $[\alpha]_D^{17} = -14^\circ 5'$ , der Hydrierung in Ggw. von Platinschwarz bei einem Druck von etwa 1 m W., so gelangt man zum 2,6-Dimethyloctanol-6 (Tetrahydro-l-linalool),  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{Kp.}_{10}$  86—88°,  $D_4$  0,851,  $[\alpha]_D^{17} = -24'$ ; Acetat,  $\text{Kp.}_{11}$  97—98°,  $D_4$  0,891,  $[\alpha]_D^{17} = -2^\circ 2'$ . Unter der Einw. von Brenztraubensäure bei 140° oder wasserfreier Ameisensäure bei 100° geht dieser Alkohol in 2,6-Dimethylocten-6,7,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}\cdot\text{CH}_3$ ,  $\text{Kp.}$  162°, optisch-inaktiv, über, welcher KW-stoff bei der Oxydation Essigsäure und Methylisohexylketon,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ ,  $\text{Kp.}$  167—168°, Semicarbazon, F. 153 bis 154°, liefert. — Durch Einw. von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  auf Methylisohexylketon gelangt man zu einem 2,6-Dimethyloctanol-6, welches bis auf das Drehungsvermögen — es ist optisch-inaktiv — identisch mit dem obigen Körper ist. Der Allophanensäureester des synthetischen Dimethyloctanols,  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{COO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ , schm. bei 110 bis 111°, während das Derivat des aus l-Linalool gewonnenen Dimethyloctanols den F. 88° besitzt. Diese Verschiedenheit im F. rührt nur von der optischen Aktivität, bezw. Inaktivität her, denn das Allophanat eines aus i-Linalool gewonnenen Dimethyloctanols zeigt denselben F. 110—111° (Hg-Bad). — Die Ergebnisse der vorliegenden Unters. bestätigen also die Linaloolformel von TIEMANN und SEMMLER u. die Beobachtungen von ENKLAAR. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1554—58. [2/6.]

DÜSTERBEHN.

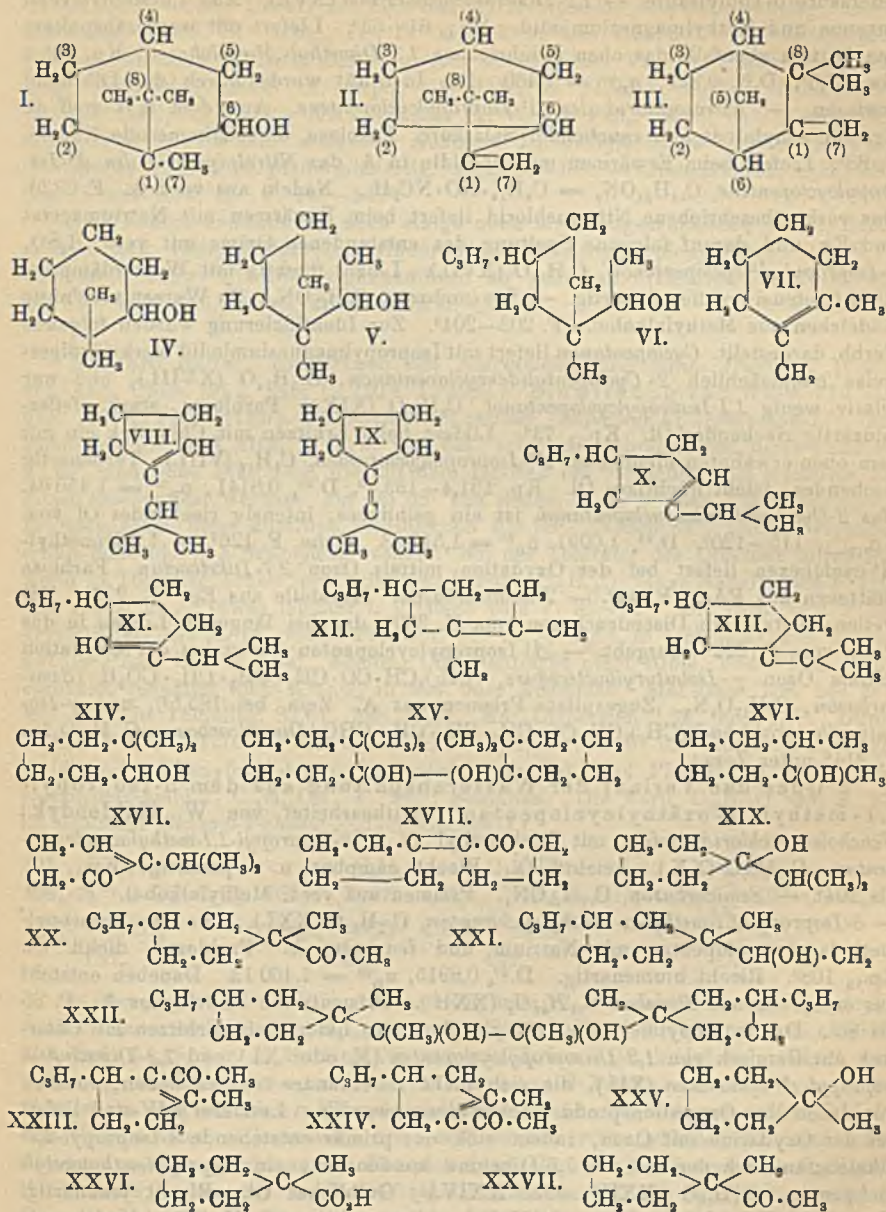
Hans Meerwein, *Über den Reaktionsmechanismus der Umwandlung von Borneol in Camphen. III. Mitteilung über Pinakolinumlagerungen.* (Fortsetzung von LIEBIG)

Ann. 396. 200; C. 1913. I. 1864.) Die auffallende Atomverschiebung beim Übergang des *Borneols* (I.) in das *Camphen* (II. oder III.) ist schon früher von WAGNER mit der Umwandlung des Pinakolinalkohols,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ , in Tetramethyläthylen,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , in Parallele gestellt worden. Allerdings war diese Parallele insofern keine vollständige, als bei der letztgenannten Rk. nur eine Wanderung einer Methylgruppe stattfindet, die Umwandlung des *Borneols* in *Camphen* dagegen unter vollständiger Änderung des Ringsystems verläuft. Um daher einen direkten Vergleich der bei dem Übergang des *Borneols* in *Camphen* stattfindenden Atomverschiebung mit der bei der Wasserabspaltung aus dem Pinakolinalkohol beobachteten Umlagerung zu ermöglichen, hat Vf. Pinakolinalkohole mit monocyclischer Struktur auf ihr Verhalten bei der Wasserabspaltung untersucht. Es sollten zunächst das 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 (IV.) und das 1,1-Methyl- $\alpha$ -oxäthylcyclopentan (V.) untersucht werden, weil sie gewissermaßen das bicyclische *Borneol* in zwei monocyclische Systeme aufgelöst repräsentieren. Erstere Verb. ist auch relativ leicht zugänglich, dagegen gelang es nicht, das Methyloxäthylcyclopentan in ausreichender Menge zu beschaffen. Es wurde an seiner Stelle das leichter erhältliche 3-Isopropyl-1,1-methyl- $\alpha$ -oxäthylcyclopentan (VI.) benutzt. Bei der Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 (IV.) entstehen nebeneinander zwei isomere KW-stoffe, das 1,2-Dimethyl- $\Delta^1$ -cyclohexen (VII.) und das  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopentan (VIII.). Letzteres entsteht wahrscheinlich erst sekundär durch Bindungsverschiebung aus dem zunächst entstehenden Isopropylidencyclopentan (IX.). Beide Prodd. der Wasserabspaltung entstehen also durch intramolekulare Atomumlagerung. Bei dem erstgenannten Prod. handelt es sich um Wanderung einer Methylgruppe, bei dem zweiten um Umwandlung eines 6-gliedrigen Ringes in einen 5-gliedrigen. Das normale Wasserabspaltungsprod. entsteht überhaupt nicht. Auch bei der Wasserabspaltung aus dem 3-Isopropyl-1,1-methyl- $\alpha$ -oxäthylcyclopentan (VI.) konnte das normale Prod. nicht erhalten werden. Es entstehen vielmehr teils unter Wanderung eines Methyls, teils unter Erweiterung des 5-gliedrigen Ringes zum 6-gliedrigen nebeneinander 1,3-Diisopropylcyclopenten (X. oder XI.) und 1,2-Dimethyl-4-isopropyl- $\Delta^1$ -cyclohexen (XII.). Erstere Verb. entsteht wohl wiederum erst durch Bindungsverschiebung, u. das primäre Prod. ist wahrscheinlich 1-Isopropyliden-3-isopropylcyclopentan (XIII.). Die unter Ringverkleinerung verlaufende Umwandlung des 2,2-Dimethylcyclohexanols-1 in das  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopentan, sowie die unter Ringerweiterung verlaufende Umwandlung des 3-Isopropyl-1,1-methyl- $\alpha$ -oxäthylcyclopentans in das 1,2-Dimethyl-4-isopropyl- $\Delta^1$ -cyclohexen stellen nun ein vollkommenes Analogon dar zu dem Übergang des *Borneols* in das *Camphen*, der somit sicher auf die lange bekannte, bei der Wasserabspaltung aus dem Pinakolinalkohol beobachtete Umlagerung zurückgeführt ist. Auch die Konstitution des *Camphens* kann jetzt wohl als ziemlich sicher bewiesen gelten. Zum Schluß geht Vf. ausführlich auf den wahrscheinlichen Mechanismus der in Frage stehenden Umwandlungen ein.

Experimenteller Teil. 1. Über den Verlauf der Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol-1. (Mitbearbeitet von H. Probat.) 2,2-Dimethylcyclohexanon-1. Reinigung über das Semicarbazon. Kp. 172,4—172,5°, Kp.<sub>14</sub> 59,4°, D.<sub>20</sub> 0,9134, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,448 64. — Semicarbazon, F. 200—201°. — 2,2-Dimethylcyclohexanol-1, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O (XIV.). Aus dem Hexanon mit Natrium u. feuchtem Ä. Farbloses, dickfl. Öl. Kp.<sub>13</sub> 72,2°. Erstarrt bei 8° zu einer strahlig kristallinen M. D.<sub>20</sub> 0,9225, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,464 81. Als Nebenprod. entsteht in geringer Menge das entsprechende Pinakon C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (XV.). Tafeln aus Lg. F. 85°. — Phenylurethan des 2,2-Dimethylcyclohexanols, C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N. Beim Erwärmen mit Phenylisocyanat. Nadeln aus A. F. 84—85°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen mit Chlorzink oder anderen wasserabspaltenden Mitteln liefert das Dimethyl-



cyclohexanol ein Gemisch von 1,2-Dimethyl- $\Delta^1$ -cyclohexen (VII.) und  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopenten (VIII.), von denen sich ersteres als Dibromid, letzteres als Nitrosochlorid



isolieren lieb. — Dibromid des 1,2-Dimethyl- $\Delta^1$ -cyclohexens,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Br}_2$ . Aus dem KW-stoff und Brom in Chlf. Farblose, farnkrautartig verzweigte Nadeln aus A. oder Aceton. F. 150°. Leicht flüchtig. Riecht campherartig. Ballt sich beim Reiben zusammen; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Liefert beim

Erwärmen mit Chinolin auf  $190^{\circ}$  *1,2-Dimethyl- $\Delta^{2,5}$ -cyclohexadien*,  $C_8H_{12}$ . Kp.  $134^{\circ}$  bis  $137^{\circ}$ ,  $D_{20}^{20}$  0,8373,  $n_D^{20} = 1,46928$ . Liefert bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure *o*-Toluylsäure. — *1,2-Dimethylcyclohexanol* (XVI.). Aus *1,2-Methylcyclohexanon* und Methylmagnesiumjodid. Kp.<sub>14</sub> 61–63°. Liefert mit wasserabspaltenden Mitteln ebenfalls das oben beschriebene *1,2-Dimethyl- $\Delta^1$ -cyclohexen*, Kp.  $135,5^{\circ}$  bis  $137,5^{\circ}$ ,  $D_{20}^{20}$  0,821,  $n_D^{20} = 1,460$ . Die Identität wurde durch das Dibromid erwiesen. — *Nitrosochlorid des  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopentens*. Aus dem KW-stoff in Eg. mit Amylnitrit und rauchender Salzsäure. Farblose, blauschimmernde Nadeln. F.  $88^{\circ}$ . Liefert beim Erwärmen mit Piperidin in A. das *Nitrolpiperidid des  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopentens*,  $C_{13}H_{24}ON_2 = C_8H_{14} \cdot NO \cdot NC_5H_{10}$ . Nadeln aus verd. A. F.  $93,5^{\circ}$ . Das vorher beschriebene Nitrosochlorid liefert beim Erwärmen mit Natriumacetat und Eg. und darauf folgende Spaltung des entstandenen Oxims mit verd.  $H_2SO_4$  *2-Isopropyl- $\Delta^1$ -cyclopentanon*,  $C_8H_{12}O$  (XVII.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht intensiv pfefferminzartig. — *Semicarbazon*,  $C_9H_{15}ON_3$ . Zu Warzen vereinigte Nadelchen aus Methylalkohol. F.  $203-204^{\circ}$ . Zur Identifizierung wurden folgende Verbb. dargestellt. *Cyclopentanon* liefert mit Isopropylmagnesiumjodid merkwürdigerweise hauptsächlich *2-Cyclopentylidencyclopentanon*,  $C_{10}H_{16}O$  (XVIII.), und nur relativ wenig *1,1-Isopropylcyclopentanol*,  $C_8H_{16}O$  (XIX.). Farbloses, stark pfefferminzartig riechendes Öl. Kp.<sub>16</sub>  $73^{\circ}$ . Liefert beim Erhitzen mit Chlorzink ein mit dem oben erwähnten identisches  *$\Delta^1$ -Isopropylcyclopentanon*,  $C_8H_{14}$  (VIII.). Terpenartig riechendes, leicht flüchtiges Öl. Kp.  $131,4-133,4^{\circ}$ ,  $D_{20}^{20}$  0,8141,  $n_D^{20} = 1,45064$ . Das *2-Cyclopentylidencyclopentanon* ist ein gelbliches, intensiv riechendes Öl vom Kp.<sub>10-11</sub>  $115-120^{\circ}$ .  $D_{20}^{20}$  1,0091,  $n_D^{20} = 1,51883$ . *Oxim*, F.  $126^{\circ}$ . — *1,2-Dimethyl- $\Delta^1$ -cyclohexen* liefert bei der Oxydation mittels Ozon *2,7-Diketoctan*. Farblose Blättchen aus PAe. F.  $44^{\circ}$ . — *Disemicarbazon*. Krystalle aus Eg. F.  $222^{\circ}$ . Zuweilen entsteht ein Disemicarbazon vom F.  $260^{\circ}$ , das bei längerem Liegen in das Prod. vom F.  $222^{\circ}$  übergeht. —  *$\Delta^1$ -Isopropylcyclopentanon* liefert bei der Oxydation mittels Ozon  *$\gamma$ -Isobutyrylbuttersäure*,  $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (*Semicarbazon*,  $C_9H_{17}O_3N_3$ ). Zugespitzte Prismen aus A. Zers. bei  $185,5^{\circ}$ ), und  *$\gamma$ -Isobutyrylbutyraldehyd*,  $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$  (*Disemicarbazon*,  $C_{10}H_{20}O_2N_6$ . F.  $214^{\circ}$  unter Zers.).

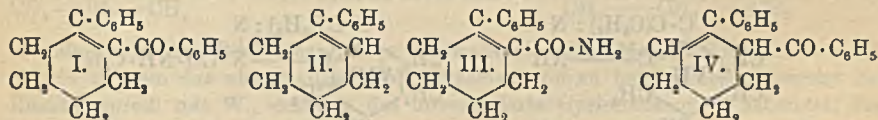
2. Über den Verlauf der Wasserabspaltung aus dem *3-Isopropyl-1,1-methyl- $\alpha$ -oxäthylcyclopentan*. (Mitbearbeitet von W. Mühlendyk.) *Fencholsäurechlorid* liefert mit Zinkmethyl in Ä. *3-Isopropyl-1,1-methylacetylcyclopentan*,  $C_{11}H_{20}O$  (XX.). Leichtfl. Öl. Riecht campher- u. terpenartig. Kp.<sub>13</sub>  $103$  bis  $104^{\circ}$ . — *Semicarbazon*,  $C_{12}H_{23}ON_3$ . Prismen aus verd. Methylalkohol. F.  $130^{\circ}$ . — *3-Isopropyl-1,1-methyl- $\alpha$ -oxäthylcyclopentan*,  $C_{11}H_{20}O$  (XXI.). Aus dem Isopropylmethylacetylcyclopentan mit Natrium und feuchtem Ä. Farbloses, dickfl. Öl. Kp.<sub>16</sub>  $108^{\circ}$ . Riecht blumenartig.  $D_{20}^{20}$  0,8915,  $n_D^{20} = 1,46013$ . Daneben entsteht das entsprechende *Pinakon*  $C_{21}H_{42}O_2$  (XXII.). Prismatische Nadeln aus A. F.  $85$  bis  $86^{\circ}$ . Das Isopropylmethyl- $\alpha$ -oxäthylcyclopentan liefert beim Erhitzen mit Chlorzink ein Gemisch von *1,3-Diisopropylcyclopentan* (X. oder XI.) und *1,2-Dimethyl-4-isopropyl- $\Delta^1$ -cyclohexen* (XII.), die sich nicht voneinander trennen lassen, sondern nur durch ihre Oxydationsprod. nachgewiesen wurden. Letzterer KW-stoff liefert bei der Oxydation mit Ozon, indem sich das primär entstehende *4-Isopropyl-2,7-diketoctan* nach der Art der *1,6-Diketone* kondensiert, ein *Isopropylmethylacetylcyclopentan*,  $C_{11}H_{18}O$  (XXIII. oder XXIV.). Gelbliches Öl. Riecht jononartig. Kp.<sub>11</sub>  $116^{\circ}$ ,  $D_{20}^{20}$  0,914,  $n_D^{20} = 1,47722$ . — *Semicarbazon*,  $C_{12}H_{21}ON_3$ . Nadeln aus verd. A. F.  $186^{\circ}$ ; ll. in A. und Ä., unl. in Lg. — *1,3-Diisopropylcyclopentan* liefert bei der Oxydation mit Ozon  *$\gamma$ -Isobutyryl- $\alpha$ - (oder  $\beta$ -)isopropylbuttersäure*,  $C_{11}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO_2H$  oder  $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_3H_7) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Dickfl., fast farbloses Öl. Kp.<sub>15</sub>  $180-186^{\circ}$ .



3. Darstellung des 1,1-Methylacetylcyclopentans. (Mitbearbeitet von W. Mühlendyk.) *1,1-Methylcyclopentanol* (XXV.). Farbloses, rasch erstarrendes Öl. Kp.<sub>16</sub> 51—53°. Liefert mit HCl-Gas *1,1-Methylchlorcyclopentan* (analog XXV.). Farbloses, dünnfl. Öl. Kp.<sub>138</sub> 71°, D.<sub>20</sub> 0,9633, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,445 93. — *1,1-Methylcyclopentancarbonsäure*, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (XXVI.). Aus vorstehender Verb. mit Magnesium und CO<sub>2</sub>. Farbloses, dickfl. Öl. Kp.<sub>16</sub> 116—117°, D.<sub>20</sub> 1,0211, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,452 94. — *Chlorid*, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>OCl (analog XXVI.). Aus der S. und PCl<sub>5</sub>. Kp.<sub>13</sub> 61°. Liefert mit Zinkmethyl nur in sehr schlechter Ausbeute *1,1-Methylacetylchlorpentan* (XXVII.). Öl. Riecht campher- u. pfefferminzartig. Kp.<sub>13</sub> 56—60°. — *Semicarbazon*, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>. Nadeln aus verd. A. F. 141—142°.

Zum Schluß erwähnt Vf. noch einige noch nicht abgeschlossene Vers., durch analoge Rkk. vom 9,9-Methylacetylfluoren und 9,9-Äthylpropionylfluoren zum 9,10-Dimethyl-, bzw. 9,10-Diäthylphenanthren zu gelangen. (LIEBIGS Ann. 405. 129 bis 175. 11/6. [6/4.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Edouard Bauer, *Einwirkung von Natriumamid auf einige Diketone*. (Forts. von Ann. Chim. [9] 1. 342; C. 1914. I. 1833.) Einwirkung von Na-Amid auf die 1,7-Aryldiketone. *Dibenzoyl-1,5-pentan* (*Diphenyl-1,7-heptandion-1,7*), aus Pimelylchlorid und AlCl<sub>3</sub> in Ggw. von Bzl. von schwach ambrafarbene, dicke Prismen, F. 68°, und feine Blättchen, die auf dem Hg-Bad bei 58° schm., bei weiterem Erhitzen wieder fest werden, um bei 68° von neuem fl. zu werden. Bei langsamem Erhitzen schm. diese allotrope Modifikation bei 68°. Neben 82% Dibenzoylpentan erhält man 13,8% *ε-Benzoylcapronsäure*. Bei der Spaltung des Diketons durch Na-Amid in Toluollsg. erhält man 2 isomere Verb., C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O, lange Nadeln vom F. 110° und große, in Ä. etwas leichter l. Prismen vom F. 91—92°. Die Verb. vom F. 92° krystallisiert aus Ä. in großen Prismen, aus Ä. + PAe. in rechtwinkligen Tafeln, swl. in PAe., l. in A., Bzl., Aceton, Chlf., entfärbt nicht Brom, bildet kein Semicarbazon, reduziert nicht KMnO<sub>4</sub> in wss. oder Acetonlsg. Mol.-Gew. 258, ber. 261, Mol.-Refr. in Toluollsg. 82,61, ber. 78,35, Mol.-Dispersion 2,54, ber. 1,77. Durch Na-Amid in sd. Toluollsg. wird die Verb. C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O vom F. 92° einerseits in Benzamid und *α-Phenylcyclohexen*, andererseits in Bzl. und Phenyl-1-*Δ*<sub>1</sub>-cyclohexencarbonsäureamid-2, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ON, F. 280°, gespalten. Die Verb. C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O vom F. 92° ist demnach *Benzoyl-1-phenyl-2-Δ*<sub>1</sub>-cyclohexen (I).

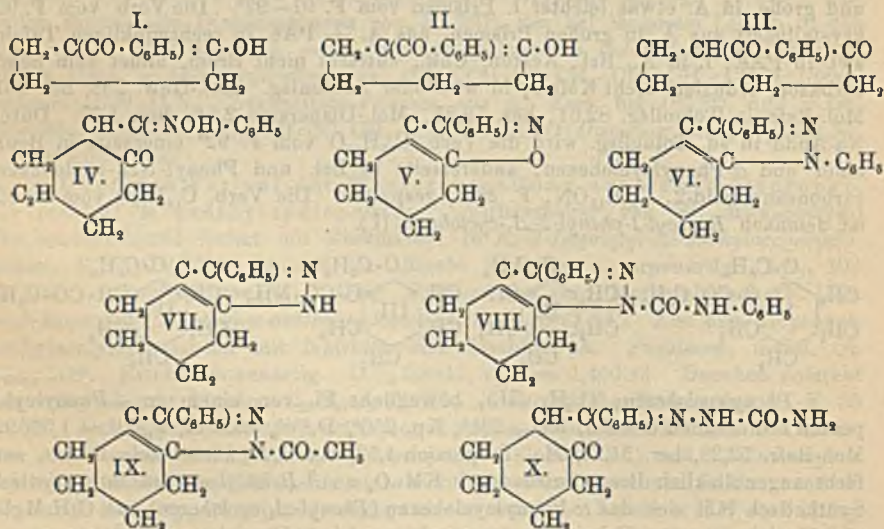


*α-Phenylcyclohexen*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub> (II.), bewegliche Fl. von einem an *α-Phenylcyclopenten* erinnernden Geruch, Kp.<sub>20</sub> 131°, Kp. 250°, D.<sub>25,15</sub> 0,987 12, n<sub>D</sub><sup>25,15</sup> = 1,566 92, Mol.-Refr. 52,28, ber. 51,35, Mol.-Dispersion 1,52, ber. 1,17, bildet kein Pikrat, entfärbt augenblicklich Brom, wird durch KMnO<sub>4</sub> zu *δ-Benzoylvaleriansäure* oxydiert. Synthetisch läßt sich das *α-Phenylcyclohexen* (*Phenyl-Δ*<sub>1</sub>-*cyclohexen*) aus C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr und Cyclohexanon u. Behandeln des resultierenden *α-Phenyl-α-oxycyclohexans* mit sd. Ameisensäure gewinnen. — *Phenyl-1-Δ*<sub>1</sub>-*cyclohexencarbonsäureamid-2*, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ON (III.), weiße Nadeln aus A., F. 280° (MAQUENNEScher Block), swl. in k. A. und k. Bzl., etwas leichter in der Hitze, unl. in Ä. — Bei der Oxydation mittels CrO<sub>3</sub> in Eg.-Lsg. liefert das Benzoyl-1-phenyl-2-*Δ*<sub>1</sub>-cyclohexen zwei Verb., goldgelbe Nadeln, von der Zus. C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, F. 159°, u. große, farblose Prismen von der Zus. C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, F. 121,5°, leichter l. in Ä.-PAe., als die erstere Verb.

Verb. C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O, lange, farblose Nadeln aus Ä. oder Ä. + PAe., F. 110°, swl.

in k. Ä., zl. in h. Ä., l. in A., Bzl., Chlf., Aceton, entfärbt nur langsam Brom unter Entw. von HBr, reduziert  $\text{KMnO}_4$  in Acetonlsg. nicht, bildet kein Semicarbazon, Mol.-Gew. 259, ber. 261, Mol.-Refr. in Toluollsg. 82,91, ber. 78,35, Mol.-Dispersion 2,48, ber. 1,77. Bildet bei der Einw. von Na-Amid in sd. Toluollsg. teilweise ein Na-Derivat, welches durch W. unter Rückbildung des Ausgangsprod. zers. wird. Höchstwahrscheinlich liegt in der Verb.  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}$  vom F.  $110^\circ$  das *Benzoyl-1-phenyl-2-Δ-cyclohexen* (IV.) vor. Synthetisch läßt sich diese Verb. durch Einw. von Benzoylchlorid auf  $\alpha$ -Phenylcyclohexen in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  u.  $\text{CS}_2$  und Erhitzen des resultierenden Benzoyl-1-phenyl-2-chlor-2-cyclohexans mit Diäthylanilin auf  $180^\circ$  erhalten. (Ann. Chim. [9] 1. 377—93. Mai.) DÜSTERBEHN.

Edouard Bauer, *Untersuchung über das  $\alpha$ -Benzoylcyclopentanon und -hexanon*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 288; C. 1912. II. 1274 und vorsteh. Ref.).  $\alpha$ -Benzoylcyclopentanon. Semicarbazon der  $\delta$ -Benzoylvaleriansäure,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$ , mkr. Nadeln aus A., F.  $183^\circ$ , swl. in Ä. und Bzl. —  $\alpha$ -Benzoylvaleriansäuremethyl-ester,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , Prismen aus Holzgeist, F.  $36,5^\circ$ ,  $\text{Kp}_{15}$   $189^\circ$ , ll. in Ä., A., Bzl. — Äthylester,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$ , Blättchen aus A., F.  $30-30,5^\circ$ ,  $\text{Kp}_{11}$   $189^\circ$ , l. in Ä. u. Bzl. — Isoamylester,  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3$ , aus dem Na-Salz der S. und Isoamyljodid in isoamylalkoh. Lsg. unter Druck, gelbe, wenig bewegliche Fl.,  $\text{Kp}_{12}$   $213-214^\circ$ . — Unter dem Einfluß von Na-Amid in Ggw. von sd. Bzl. gehen diese Ester in  $\alpha$ -Benzoylcyclopentanon,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , gelbe Blättchen aus Ä. + PAe., F.  $41-42^\circ$ ,  $\text{Kp}_{12}$   $172-173^\circ$ , l. in Alkalien und fast allen organischen Lösungsmitteln, über. Gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine blutrote Färbung unter B. eines in Ä. l. Ferrisalzes, daher dürfte mindestens eine der Keto-Gruppen in der Enolform vorhanden sein. ( $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2$ ) $_2\text{Cu}$ , graugrünes Pulver, unl.

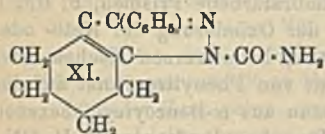


in W., wl. in Aceton mit smaragdgrüner Farbe. Die alkal. Lsgg. des  $\alpha$ -Benzoylcyclopentanons regenerieren langsam in der Kälte, rasch in der Hitze die  $\delta$ -Benzoylvaleriansäure; daher dürfte die Enolgruppe des  $\alpha$ -Benzoylcyclopentanons im Kern und nicht in der Seitenkette enthalten, diese Verb. also als *Benzoyl-1-oxo-2-Δ-cyclopenten* (I.) aufzufassen sein. Mit dieser Formel stimmt auch die starke Erhöhung der Mol.-Refr. und Mol.-Dispersion gegenüber den berechneten Werten überein. Mol.-Refr. in alkoh. Lsg. 59,99, in Toluollsg. 57,88, berechnet für die

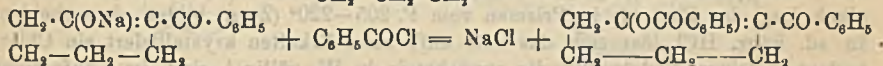
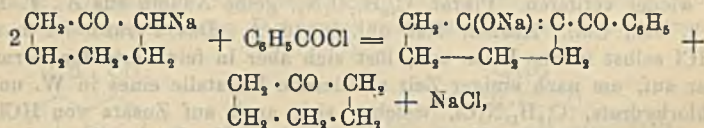


Ketoform 51,84, für die Enolform 52,88, Mol.-Dispersion in alkoh. Lsg. 3,72, in Toluollsg. 3,51, berechnet für die Ketoform 1,10, für die Enolform 1,19. — Disemicarbazon des  $\alpha$ -Benzoylcyclopentanons,  $C_{14}H_{18}O_2N_6$ , Nadeln, F. 235° unter Zers. (Hg-Bad), unl. in Ä., l. in sd. A. — Mit Phenylisocyanat reagiert das  $\alpha$ -Benzoylcyclopentanon nicht.

$\alpha$ -Benzoylcyclohexanon.  $\varepsilon$ -Benzoylcapronsäure (s. vorsteh. Ref.). Blättchen aus W., F. 85°. Oxim, mkr. Nadeln aus A., F. 74°, ll. in Bzl. Semicarbazon,  $C_{14}H_{18}O_2N_3$ , Nadeln aus A., F. 180—181°, unl. in Ä., wl. in k. Bzl. u. A. Methyl-ester,  $C_{14}H_{18}O_3$ , Krystallmasse, F. 24°, Kp.<sub>17</sub> 202—204°; Semicarbazon,  $C_{15}H_{21}O_2N_3$ , mkr. Nadeln aus A., F. 96° (Hg-Bad), wl. in Ä., l. in sd. Bzl. Äthylester,  $C_{15}H_{20}O_3$ , farbloses Öl von erfrischendem Geruch, Kp.<sub>13</sub> 199—200°; Semicarbazon,  $C_{16}H_{22}O_2N_3$ , Krystalle aus A., F. 125°, l. in Aceton u. h. Bzl., wl. in sd. Ä. — Unter der Einw. von Na-Amid in sd. äth. Lsg. gehen die beiden Ester zunächst in *Benzoyl-1-oxy-2- $\Delta_1$ -cyclohexen* (II.) über, welches sich aber im Gegensatz zu seinem niederen Homologen sehr rasch in die Ketoform, das  $\alpha$ -Benzoylcyclohexanon (III.), umlagert. Um größere Mengen dieses Körpers zu erhalten, versuchte Vf. zuerst die Methode von CLAISEN, d. i. die Einw. von Benzoesäureester auf Cyclohexanon in Ggw. von Na-Alkoholat oder Na-Amid, erhielt aber



nur geringe Mengen der gesuchten Verb. neben großen Mengen von unverändertem Cyclohexanon und Benzoesäure. Bessere Resultate lieferte das Verf. von HALLER und BAUER, d. i. die Einw. von Benzoylchlorid auf das Na-Derivat des Cyclohexanons. Aus äquimolekularen Mengen der beiden Komponenten in äth. Lsg. erhält man neben freiem Cyclohexanon, etwas  $\alpha$ -Cyclohexalcyclohexanon und Benzoesäure ein Gemisch von  $\alpha$ -Benzoylcyclohexanon u. *Dibenzoylcyclohexanon*,  $C_{20}H_{18}O_2$ , Kp.<sub>18</sub> 240—242°:



Man setzt dem Reaktionsprod. je ein weiteres halbes Mol. Na-Amid u. Benzoylchlorid zu, um das abgespaltene freie Cyclohexanon zu benzozylieren, zersetzt das Reaktionsprod. mit W., entfernt das unveränderte Cyclohexanon u. behandelt den Rückstand mit sd., alkoh. Kalilauge, wodurch das Mono- u. Dibenzoylcyclohexanon in ein Gemisch von Benzoesäure und  $\varepsilon$ -Benzoylcapronsäure zerlegt werden. Man esterifiziert das Gemisch und trennt die Ester durch fraktionierte Dest. Schließlich behandelt man den  $\varepsilon$ -Benzoylcapronsäureester wie angegeben mit Na-Amid.

$\alpha$ -Benzoylcyclohexanon,  $C_{13}H_{14}O_2$  (III.), Nadeln aus Ä. oder A., F. 92—93°, l. in Bzl., Chlf. und Aceton, unl. in PAe., Mol.-Refr. in alkoh. Lsg. 59,65, in Toluollsg. 58,40, ber. für die Ketoform 56,45, für die Enolform 57,50, Mol.-Dispersion in alkoh. Lsg. 2,00, in Toluollsg. 1,33, ber. für die Ketoform 1,17, für die Enolform 1,26. ( $C_{13}H_{18}O_2$ )<sub>2</sub>Cu, graugrünes, krystallinisches Pulver, unl. in W., swl. in A., etwas leichter in Aceton mit smaragdgrüner Farbe, scheidet sich aus letzterer Lsg. beim Erkalten in schillernden Nadeln ab. — Unter dem Einfluß von Alkalien geht das  $\alpha$ -Benzoylcyclohexanon zunächst in die Enolform (II.) und sodann in  $\varepsilon$ -Benzoylcapronsäure über. Das  $\alpha$ -Benzoylcyclohexanon reagiert in seinen Derivaten teils als Diketon, teils als intracyclisches Enol, jedoch ist diese intracyclische Enol-

bildung nicht mit Sicherheit bewiesen. — Benzoat des Benzoyl-1-oxy-2- $\Delta_1$ -cyclohexens (s. o.), große, farblose Prismen aus PAe., F. 46°, Kp.<sub>16</sub> 240—242°, l. in den organischen Lösungsmitteln, ausgenommen PAe., wird durch alkob. Kalilauge zu einem Gemisch von Benzoesäure und  $\epsilon$ -Benzoylcapronsäure verseift, durch N-Äthylat zum Teil in  $\epsilon$ -Benzoylcapronsäureäthylester, zum Teil in  $\alpha$ -Benzoylcyclohexanon verwandelt, bei der Alkoholyse in Benzoesäureäthylester und  $\alpha$ -Benzoylcyclohexanon zerlegt. Hydroxylamin reagiert mit dem Benzoat unter B. des Anhydrids des  $\alpha$ -Benzoylcyclohexanonoxims (s. u.) vom F. 67°. — Acetat des Benzoyl-1-oxy-2- $\Delta_1$ -cyclohexens, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, aus  $\alpha$ -Benzoylcyclohexanon und Essigsäureanhydrid im Rohr bei 175°, schwach gelbliches Öl, Kp.<sub>20</sub> 197—200°, wird durch FeCl<sub>3</sub> nicht gefärbt, zerfällt bei der Alkoholyse in Essigester u.  $\alpha$ -Benzoylcyclohexanon. — Monoxim des  $\alpha$ -Benzoylcyclohexanons, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N (IV.), Prismen, F. 115° (Hg-Bad), F. 100° beim langsamen Erhitzen, geht beim Umkrystallisieren aus A. teilweise in das innere Anhydrid dieses Oxims vom F. 67° über. Das gleiche Anhydrid, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON (V.), große, schwach ambrafarbene Prismen, F. 67°, l. in Ä., A., Chlf., swl. in PAe., entsteht auch bei der Oximierung der Keto- oder Enolform des  $\alpha$ -Benzoylcyclohexanons nach CRISMER, beim kurzen Kochen einer Lsg. des obigen Oxims in Eg. und bei der Einw. von Phenylisocyanat auf das Oxim in PAe.-Lsg. — In analoger Weise erhält man aus  $\alpha$ -Benzoylcyclohexanon und Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. bei 0° das Monophenylhydrazon, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>, farblose Nadeln, F. 140° (Hg-Bad), in der Siedehitze dagegen das innere Anhydrid, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> (VI.), gelbe Prismen aus A., F. 111°, zl. in A., Ä., Bzl., swl. in PAe.

Hydrazinhydrat bildet mit  $\alpha$ -Benzoylcyclohexanon in Ggw. von A. die Verb. C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, welcher wahrscheinlich die Konstitution eines Pyrazols (VII.) zukommt; farblose Nadeln aus Ä., F. 133°, l. in Bzl. und Aceton, krystallisiert aus A. mit 0,5 Mol. Krystallalkohol in Form großer, durchscheinender Prismen, F. 80° (Hg-Bad), die an der Luft, im Vakuum oder durch Umkrystallisieren aus Ä. ihren Krystallalkohol wieder verlieren. Pikrat, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, gelbe Nadeln aus A., F. 180—181°, wl. in k. Bzl., Chlf., Aceton, fast unl. in sd. Ä. Das Pyrazol ist in verd. und konz. HCl selbst in der Hitze unl., löst sich aber in fein verteilter Form in verd. HCl klar auf, um nach einiger Zeit schillernde Krystalle eines in W. und k. HCl unl. Chlorhydrats, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Cl, welches sich auch auf Zusatz von HCl zu einer alkoh. Lsg. des Pyrazols in Prismen vom F. 205—220° (Zers.) bildet, abzuschcheiden. In sd. konz. HCl löst sich das Salz auf; beim Erkalten krystallisiert ein Chlorhydrat in feinen Nadeln aus, die zunächst in k. W. völlig l. sind, im Laufe eines Tages aber sich in das unl. Salz zurückverwandeln. Durch längeres Kochen mit W. wird das unlösliche Chlorhydrat ebenfalls unter teilweiser Dissoziation gelöst. (C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, orangegelbe Blättchen aus A. — Mit Phenylisocyanat bildet das Pyrazol in äth. Lsg. ein Phenylcarbamylpyrazol, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>2</sub> (VIII.), Nadeln, F. 115—116°, l. in A. und Ä., wl. in PAe., mit sd. Essigsäureanhydrid das Acetat, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub> (IX.), hexagonale Tafeln aus Ä. + PAe., F. 63,5°, l. in Ä., A. und Bzl. — Mit den Organomagnesiumverbb. reagiert das Pyrazol unter Rückbildung des Pyrazols und Entw. des dem Mg-Derivat entsprechenden KW-stoffs.

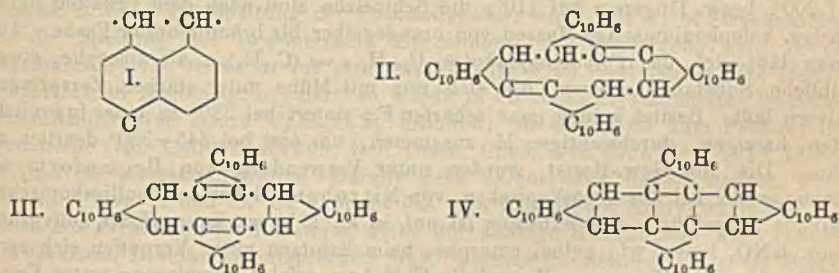
Semicarbazid bildet mit  $\alpha$ -Benzoylcyclohexanon in alkoh. Lsg. bei 15° ein Monosemicarbazon, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (X.), Nadeln aus sd. A., F. 225° (Hg-Bad), unl. in Ä., swl. in Bzl., l. in sd. A. unter teilweiseem Übergang in das Anhydrid, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub> (XI.), Nadeln aus A., F. 164°, swl. in Ä., leichter in A. und Bzl. Letzteres Anhydrid entsteht quantitativ durch kurzes Erhitzen einer Lsg. des Semicarbazons in Eg. Beim Behandeln dieses Anhydrids mit 10%ig. alkoh. Kalilauge entsteht das oben erwähnte Pyrazol vom F. 133°, ebenso beim Erhitzen mit konz. HCl. Wird das  $\alpha$ -Benzoylcyclohexanon in Eg.-Lsg. mit Semicarbazid auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht neben dem Pyrazol vom F. 133° *Hydrazodicarbonamid*, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>,



F. oberhalb 300°, unl. in Ä. Die Einw. des Semicarbazids auf  $\alpha$ -Benzoylcyclohexanon in Eg.-Lsg. dürfte in 2 Phasen verlaufen. In der ersten Phase bildet sich das Monosemicarbazon, in der zweiten ein Disemicarbazon,  $C_{15}H_{30}O_2N_6$ , Kristalle, F. 260° unscharf, welches letzteres sich in das Pyrazol und Hydrazodicarbonamid spaltet, was z. B. bereits unter dem Einfluß von sd. A. eintritt. — Mit den Organomagnesiumverb. reagiert das  $\alpha$ -Benzoylcyclohexanon unter Abspaltung des dem Mg-Derivat entsprechenden KW-stoffs und Rückbildung von  $\alpha$ -Benzoylcyclohexanon, zunächst in der Enolform. (Ann. Chim. [9] 1. 393—437. Mai.) DÜSTERBEHN.

K. Dzewioński und Z. Leyko, *Über die thermochemische Umwandlung des Acenaphthylens und Synthese einiger höchstmolekularer Kohlenwasserstoffe*. Acenaphthylen liefert durch Photopolymerisation (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1986; C. 1913. II. 437) zwei stereoisomere Diacenaphthylene, sogen. Heptacyclene, die bei kurzem Erhitzen auf den F. Acenaphthylen zurückbilden. Längeres Erhitzen führt indessen zu zwei hochschm. KW-stoffen vom F. 350, bzw. 380°. Anschließend an diese Verss. konnten Vff. feststellen, daß Acenaphthylen selbst schon gegen schwache Hitze äußerst unbeständig ist. Bereits bei kurzem Erhitzen auf seinen F. (90—100°) verwandelt es sich in einen polymeren KW-stoff  $(C_{12}H_8)_n$ , der bei 340 bis 350° unter Zers. schm. und sich in mehrfacher Beziehung vom Acenaphthylen und dessen Lichtpolymeren unterscheidet. Das physikalische Verhalten der Substanz erinnert an dasjenige höchstmolekulare Körper. In der Tat konnten auf kryoskopischem u. ebullioskopischem Wege Werte festgestellt werden, die auf ein Mol.-Gew. von ca. 3300 hindeuten, was einer Formel  $(C_{12}H_8)_{22} = C_{264}H_{176}$  entsprechen würde.

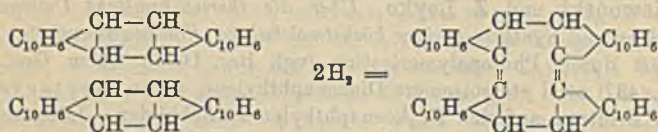
In diesem Polymeren des Acenaphthylens (von den Vffn. kurz Polyacenaphthylen genannt) liegt eine der kompliziertesten organischen Verb. vor u. allem Anschein nach der höchstmolekulare, bisher erforschte KW-stoff. Da der Körper bei der Oxydation mit Chromsäure Naphthalsäureanhydrid liefert, dürfte sein Molekül aus mehreren zusammengeketteten Acenaphthylenresten (I.) bestehen. Einen Beweis



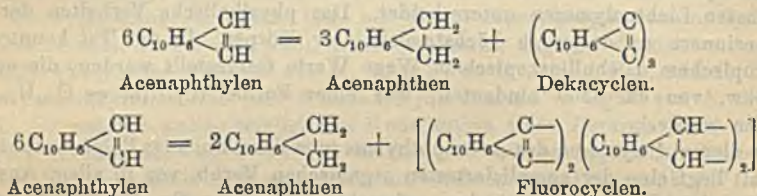
für diese Konstitution bildet auch die Tatsache, daß das Polyacenaphthylen sich beim Erhitzen auf den F. (ca. 350°) teilweise unter Rückbildung von Acenaphthylen zers. — Wird Acenaphthylen auf höhere Temp. (280—300°) erhitzt, so tritt außer der Polymerisation zum Polyacenaphthylen eine Nebenreaktion ein, bei der als Umwandlungsprodd. einerseits ein H-reicherer KW-stoff, nämlich Acenaphthen,  $(C_{12}H_{10})$ , andererseits zwei H-ärmere, hochmolekulare, gelb gefärbte KW-stoffe entstehen. Es sind dies das bekannte Decacyclen,  $C_{96}H_{16}$ , bzw.  $(C_{12}H_8)_8$ , und ein in kleinen, hellgelben Prismen oder Säulen kristallisierender, bei 396° (korr.) schm. KW-stoff, für den die empirische Formel  $C_{48}H_{28}$ , d. h.  $(C_{12}H_7)_4$  ermittelt werden konnte. Dieser ist identisch mit dem beim Erhitzen der Heptacyclene entstehenden, fluoreszierenden Prod. u. zeichnet sich durch den höchsten F. von allen bisher bekannten KW-stoffen aus, sowie durch die starke, blauviolette Fluorescenz seiner Lsgg. Da die Substanz

bei der Einw. von Chromsäure Naphthalsäureanhydrid gibt, dürfte auch hier die Verkettung der Naphthylenreste mittels der C-Atome der Seitengruppe des Acenaphthylens erfolgt sein.

Bei der empirischen Formel des KW-stoffes,  $C_{48}H_{38}$ , bezw.  $(C_{10}H_6)_4C_8H_4$  kommen 3 Konstitutionsformeln in Betracht, die eines Tetranaphthylencyclooctadiens (II. oder III.) oder eines Diacenaphthylendinaphthylencyclobutans, bezw. Dinaphthylenheptacyclens (IV.). Formel II. bezw. III. sind vorzuziehen, denn der KW-stoff ist ungesättigt, da er Brom addiert. Ferner erklärt III. sehr gut die Synthese des KW-stoffes neben Polyacenaphthylen und Acenaphthen aus den beiden Heptacyclenen:



Schließlich lassen die Formeln II. u. III. die Möglichkeit einer hypothetischen Aufklärung der Fluoreszenzerscheinung bei den Lsgg. des KW-stoffes zu. Zwecks Nomenklaturvereinfachung schlagen Vf. für die Verb. die Bezeichnung *Fluorocyclen* vor. — Die erwähnten Rkk. des Acenaphthylens beim Erhitzen verlaufen nach:



Das *Acenaphthylen* polymerisiert sich bereits beim Erhitzen auf etwa  $90^\circ$ , sowohl für sich wie in Lsg. Die besten Ausbeuten ergaben sich bei kurzem Erhitzen auf  $200^\circ$ , bezw. längerem auf  $110^\circ$ ; die Schmelzen sind nach dem Erkalten harte, glasige, kolophoniumartige Massen von orangegelber bis bräunlichroter Farbe. Aus ihnen läßt sich das *Polyacenaphthylen*,  $C_{264}H_{176} = (C_{12}H_8)_{22}$ , als amorphe, etwas gelbliche Substanz isolieren, die sich nur mit Mühe unter starkem Zerspringen pulvern läßt. Besitzt keinen ganz scharfen F.; sintert bei  $330^\circ$  zu einer bräunlichroten, harzigen, durchsichtigen M. zusammen, um erst bei  $345-350^\circ$  deutlich zu schm. Die Mol.-Gew.-Best. wurden unter Verwendung von Bromoform als Lösungsmittel bei der kryoskopischen, von Nitrobenzol bei der ebullioskopischen Methode ausgeführt. Die Substanz ist unl. in k., l. in w., konz.  $H_2SO_4$  (olivgrün). Konz.  $HNO_3$  liefert wl., gelbe, amorphe, beim Erhitzen unter Verpuffen sich zers. Nitroprod. Bei Einw. von Br auf die Chlf.-Lsg. erfolgt Bromierung unter Entw. von HBr-Dämpfen unter B. einer amorphen, sehr hochschm. Substanz. Mit Pikrinsäure geht der KW-stoff keine Verb. ein. Nach dem Schmelzen bei  $350^\circ$  erfolgt Zers. unter Entw. gelber, aus Acenaphthen u. Acenaphthylen bestehender Dämpfe, während der rotbraune Rückstand Fluorocyclen neben wenig Dekacyclen enthält.

Wird das gepulverte Acenaphthylen, in dünnwandige Glasröhrchen eingeschm.,  $\frac{1}{2}$  Stde. auf  $280-290^\circ$  oder länger bei niedrigerer Temp. erhitzt, so bildet sich außer obigem Polyacenaphthylen (70—73% des Ausgangsmaterials) Acenaphthen (3—4%), sowie Dekacyclen (ca. 2%) u. Fluorocyclen (4—5%). — *Dekacyclen* (Trinaphthylenbenzol),  $C_{36}H_{18}$ , gereinigt durch Umlösen aus sd. Xylol oder Cumol, bezw. über die violette Pikrinsäureverb.; gold-, bezw. bronzegelbe, lange Nadeln; F.  $387^\circ$ . — *Fluorocyclen*,  $C_{48}H_{38}$ , bildet sich stets bei kurzem Erhitzen des Acenaphthylens, bezw. dessen beider Lichtpolymeren ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Heptacyclen) auf über  $280^\circ$ ; doppelt-



brechende, strohgelbe Krystalle (verzerrte Rhomboeder) aus viel sd. Toluol oder Xylol; F. 395—396°; swl. in A., Eg., etwas leichter in Bzl., Toluol, verhältnismäßig am leichtesten in h. Nitrobenzol (4 g in 100 g). Die konz. Lsgg. sind bellgelb, die verd. in durchfallendem Licht farblos und zeichnen sich aus durch starke violettblaue Fluorescenz und ein sehr charakteristisches Absorptionsspektrum (J. v. KOWALSKI). Das Mol.-Gew. wurde in Nitrobenzol nach der ebullioskopischen Methode bestimmt. — Fluorocyclen löst sich in konz.  $H_2SO_4$  mit smaragdgrüner Farbe und blauer Fluorescenz;  $HNO_3$  wirkt nitrierend; Br scheint in Chlf.-Lsg. addiert zu werden. Das erhaltene Bromderivat (grünlichgelbe Nadeln aus Nitrobenzol) zeigt keine Fluoresceanzeigenschaften. Fluorocyclen war nicht mit Pikrinsäure in Verbindung zu bringen (Unterschied von Dekacyclen u. den Heptacyclenen). — Unter der katalytischen Wrkg. von Mineralsäuren erleidet das Acenaphthylen gleichfalls eine eigenartige Umwandlung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1679—90. 13/6. 8/5. Krakau. II. Univ.-Lab. f. org. Ch.) JOST.

Annie Homer, *Die Konstitution der Kynurensäure*. Durch Behandlung von roher Kynurensäure aus Hundeharn mit  $NH_3$ , Essigsäure und verd. HCl und Umkrystallisieren aus A. u. 40%ig. Essigsäure wurde reine Kynurensäure erhalten; sie schm. bei 288—289° unter Entw. von  $CO_2$  u. ist identisch mit dem bereits von CAMPS (Ztschr. f. physiol. Ch. 33. 390; C. 1901. II. 850) dargestellten  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -carboxychinolin,  $C_8H_4 \cdot C(OH) : CH \cdot C(CO_2H) : N$ . — Das von CAMPS beschriebene  $\gamma$ -Oxy- $\beta$ -carboxychinolin ist gleichfalls nach dessen Angaben dargestellt worden; diese Verss. haben aber bisher zu keinem befriedigenden Resultat geführt, und es hat sich insbesondere nicht entscheiden lassen, ob die gewonnene Verb. mit dem von CAMPS isolierten Prod. identisch ist. (Journ. of Biol. Chem. 17. 509—18. Mai.)

HENLE.

Hermann Leuchs und Georg Schwaebel, *Über die Oxydation des Acetylstrychninols und die Auffindung eines isomeren Strychninols*. (Über Strychnosalkaloide XXII.) Die Spaltung der Strychninolsäure mit Alkali ergibt Strychninolon, wie die Spaltung der Brucinolsäure Brucinolon. Die Umsetzung geht in der Strychninreihe viel schneller vor sich. Wurde das Prod. acetyliert u. das Derivat mit  $KMnO_4$  in Acetonlsg. oxydiert, so wurde in Form des krystallisierten Ba-Salzes ausschließlich eine Säure  $C_{21}H_{20}O_8N_2$  erhalten, im Gegensatz zum Produkt der Brucinreihe (vgl. LEUCHS, RAUCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 370; C. 1914. I. 985), wo zwei SS. entstanden waren. Daraus geht hervor, daß das verwendete Prod. einheitlich war, u. daß es, da es nicht das dem gereinigten Acetylbrucinolon entsprechende Oxydationsprod. lieferte, nicht die analoge Konstitution hat, sondern dem isomeren Brucinolon entsprechen muß, welches im Rohbrucinolon als Verunreinigung vorhanden ist. Eine Erklärung für diesen Unterschied bietet die Annahme, daß bei der Darst. des Strychninols wegen des schnellen Verlaufes der Rk. und Abscheidung des Prod. die weitere Wrkg. des Alkalis nicht eintritt, die in der Umwandlung eines zuerst entstehenden Strychninols oder Brucinols a in ein Isomeres b besteht. In der Tat ließen sich aus den alkal. Reaktionsflüssigkeiten, welche längere Zeit mit dem Nd. aufbewahrt waren, geringe Mengen eines solchen Isomeren (Strychninolon b, mit Krystallwassergehalt, niedrigerer optischer Drehung usw.) isolieren. Im Gegensatz zum Verhalten des Rohbrucinols gegen methylalkoh.  $NH_3$  geht das Strychninolon damit in eine neue Form über, welche sich mit dem Strychninolon b identisch erwies.

Ein Vergleich der Strychninol- und Brucinolsäurespaltung ergibt eine völlige Analogie, wenigstens nach der qualitativen Seite. Dies geht auch daraus hervor, daß ein dem sogenannten Nebenprod.  $C_{21}H_{20}O_8N_2$  des Brucinols entsprechendes,

ebenfalls alkalilösliches *Strychninolonhydrat*,  $C_{19}H_{20}O_4N_2$ , aufgefunden werden konnte. Die Oxydation des Acetylstrychninolons a gab als saures Prod. nur die Verb.  $C_{21}H_{20}O_6N_2$ . Außerdem wurde aus dem Manganschlamm in geringer Menge ein neutraler Stoff von der wahrscheinlichen Formel  $C_{21}H_{22}O_6N_2$  isoliert. Er dürfte sich durch Anlagerung von zwei Hydroxylen an eine Doppelbindung gebildet haben:  $>N \cdot CO \cdot \dot{C}(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH<$ , und wäre demnach als *Dihydroxyacetylstrychninolon* zu bezeichnen und als Vorstufe der S.  $C_{21}H_{20}O_6N_2$  aufzufassen. — Ferner fand sich in der Acetonlsg. eine neutrale Substanz, welcher die Formel eines Dihydroacetylstrychninolons oder Acetylstrychninolons zukommt, und welche gegen  $KMnO_4$  beständig ist.

*Strychninolsäure*. Es wird ein verbessertes Verf. zur Darst. aus nicht weiter gereinigter Strychninonsäure mit Na-Amalgam beschrieben. — *Strychninolon b*,  $C_{19}H_{18}O_4N_2$ ; prismatische Nadeln (aus 300 Tln. h. W.) mit 1 Mol.  $H_2O$ ; prismatische Krystalle (aus 20 Tln. h. A.) mit 1 Mol.  $H_2O$ ; schm., getrocknet, bei 228 bis 230°; die krystallwasserhaltige Substanz sintert schon vorher und schm. bisweilen 10–20° niedriger als die getrocknete Substanz; leichter l. als die a-Form; ll. in Chlf. u. Eg., l. in Aceton, Essigester u. Bzl., wl. in Ä., unl. in verd. SS. u. Alkalien;  $[\alpha]_D^{20}$  der wasserfreien Substanz in Eg. =  $-\frac{0,48 \cdot 2 \cdot 100}{1,06 \cdot 2,46} = -37,3^\circ$ . —

*Nebenprod.*  $C_{19}H_{20}O_4N_2$  der Strychninolsäurespaltung; rechtwinklige Prismen (aus 300 Tln. h. W.); sintert von 260° an und schm. bei 280–290° unter Zers.; ll. in Eg. und Chlf., l. in 80 Tln. h. A., wl. in h. Essigester und Aceton; wird aus der Lsg. in sehr verd. NaOH durch Chlf. aufgenommen; unl. in Sodalsg. u. wss.  $NH_3$ . — *Acetylstrychninolon*; Darst. besser durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid als mit Acetylchlorid (vgl. LEUCHS, REICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2428; C. 1910. II. 1543); F. 241–243° (aus Methylalkohol; nicht 226–228°, wie früher angegeben);

$[\alpha]_D^{17}$  in Eg. =  $-\frac{4,02 \cdot 100 \cdot 2}{1,06 \cdot 4,49} = -169,2^\circ$ . — *Ba-Salz der Säure*  $C_{21}H_{20}O_6N_2$ ,

$Ba \cdot C_{21}H_{18}O_6N_2 + 2H_2O$ ; spießförmige Nadeln; wl. in h. W., schmeckt bitter; färbt sich durch Verunreinigungen rosa. — *Dihydroxyacetylstrychninolon*,  $C_{21}H_{22}O_6N_2$ ; sechsseitige Prismen (aus 150 Tln. h. A.) mit 1 Mol.  $H_2O$ ; sintert von 220° und schm. bei 232°; schmeckt bitter; wl. in Essigester u. Aceton, swl. in W. — *Neutrales Prod.*  $C_{21}H_{22}O_4N_2$  (*Dihydroacetylstrychninolon?*), Prismen (aus 50 Tln. Essigester); Polyeder (aus 40 Tln. A.); F. 254–256°; sill. in Chlf., l. in 25–30 Tln.

Methylalkohol;  $[\alpha]_D^{20}$  in Eg. =  $-\frac{1,28 \cdot 100 \cdot 2}{1,06 \cdot 4,24} = -56,9^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges.

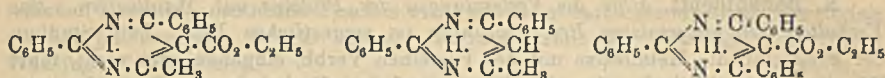
47. 1552–60. 23/5. [27/4.] Chem. Inst. Univ. Berlin.)

BLOCH.

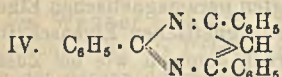
Yasuhiko Asahina und Etsuo Knroda, *Über eine Bildungsweise der substituierten Pyrimidine*. Das von LACHOVICZ (Monatshefte f. Chemie 17. 347; C. 96. II. 730) beschriebene *Hydrobenzacetessigesterimid* [ $\beta$ -( $\alpha$ -Benzylidenamidobenzyl)-amidopropen- $\alpha$ -carbonsäureäthylester],  $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , wird bei der Einw. von alkoh.  $NH_3$  auf Benzalacetessigester erhalten. Nadeln aus A., F. 127°; l. in A., Ä., verd. SS., kaum l. in W.; zers. sich beim Kochen mit HCl unter B. von Benzaldehyd. — *Pikrat*,  $C_{26}H_{22}O_7N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3 + H_2O$ . Gelbe Prismen, sintert bei 115° etwas zusammen, schm. bei 220–225° (Zers.). Beim Eindampfen der ammoniakal. Mutterlaugen des Imids entsteht der *Hydrophenyllutidindicarbonsäureester*. — Oxydiert man das Imid in Aceton mittels  $KMnO_4$ , so erhält man den  $\alpha$ -Methyl- $\nu, \mu$ -diphenylpyrimidin- $\beta$ -carbonsäureäthylester (I). Nadeln (aus A.), F. 76°; unl. in W., sonst ll.; l. in mäßig konz. HCl. —  $\alpha$ -Methyl- $\nu, \mu$ -diphenylpyrimidin- $\beta$ -carbonsäure,  $C_{18}H_{14}O_4N_2$ . Beim Kochen des Esters mit alkoh. KOH.



Sechsstellige Blättchen aus A., F. 207–209° (Zers.); ll. in A., Ä., Bzl., unl. in W. — *α*-Methyl-*v,μ*-diphenylpyrimidin (II.). Bei der Dest. der Carbonsäure. Blättchen (aus A.), F. 94°; ll. in organischen Lösungsmitteln; ll. in mäßig konz. HCl; gibt mit konz. HCl ein darin wl. Salz.



Bei der Kondensation von Benzoylessigester mit Benzaldehyd und NH<sub>3</sub> entstehen zwei isomere *Verbb.*, C<sub>25</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, die beide der LACHOWICZschen Verb. analog konstituiert sind und die



Formel C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CH : N · CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) · NH · C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) : CH · CO<sub>2</sub> · C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> haben. — *Verbindung* C<sub>25</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, vom F. 136°. Prismen aus A., in A. weniger l. als das Isomere vom F. 194°; l. in A., Ä., Bzl., unl. in W., ll. in verd. HCl; zers. sich beim Erwärmen mit HCl unter B. von Benzaldehyd. — *Pikrat*, F. 275–278°. — *Verb.* C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, vom F. 194°. Nadeln aus A.; sonstige Eigenschaften wie bei dem Isomeren. — *α,ν,μ-Triphenylpyrimidin-β-carbonsäureäthylester* (III.). Bei der Oxydation des bei 136° oder des bei 194° schm. Kondensationsprod. in Aceton mittels KMnO<sub>4</sub>. Schwach gelbliche, prismatische Nadeln aus A., F. 99–100°; ll. in A., Ä., Bzl., unl. in W. — *α,ν,μ-Triphenylpyrimidin-β-carbonsäure*, C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Beim Kochen des Äthylesters mit alkoh. KOH. Nadeln aus A., F. 229°. — *α,ν,μ-Triphenylpyrimidin* (IV.). Bei der Dest. der Carbonsäure. Nadeln aus A., F. 185–186°; ll. in A., Ä., Bzl., unl. in W., l. in w., 15%ig. HCl, gibt mit konz. HCl ein darin wl. Salz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1815–20. 13/6. [25/5.] Tokio. Pharmaz. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Casimir Funk und James Walter McLeod, *Die Bildung eines Peptons aus Caseinogen durch die verlängerte Einwirkung von verdünnter Salzsäure in der Kälte*. Es sollte festgestellt werden, ob durch verlängerte Einw. einer verd. S. von etwa der doppelten Konzentration der Magensaftsalzsäure des Hundes eine *partielle Hydrolyse von Eiweiß* eintrete, und ob die Hydrolysierungsprodd. verschieden seien von den bei der Hydrolyse mit starken SS. erhältlichen. Zu diesem Zwecke wurde Handelscaseinogen während dreier Monate der Einw. von 1% HCl ausgesetzt. Nach dem Abfiltrieren des unveränderten Caseinogens wurde mit 50%iger Phosphorwolframsäure ausgefällt und aus dem Nd. ein Körper isoliert, der durch die Rkk. sich als ein *Pepton* erwies. Es enthielt 13,91% N nach KJELDAHL u. 2,33% Aminosäure-N vor der Hydrolyse. Bei der totalen Hydrolyse nach VAN SLYKE u. FOLIN ergab sich, daß es im Gegensatz zu den Peptonen, die man durch starke SS. erhält, nur eine Spur von *Tyrosin* enthielt. Die einzelnen Hydrolysierungsprodd. waren:

Total-N . . . . .	13,35%	Total-N des Filtrats von dem	
Melanin-N . . . . .	0,15 „	Phosphorwolframsäure-Nd..	6,16%
NH <sub>3</sub> -N . . . . .	0,90 „	Amino-N des Filtrats . . . . .	1,92 „
Totalamino-N . . . . .	5,78 „	Arginin-N . . . . .	0,00 „
Phosphorwolframsäure-Nd.-N	5,53 „	Histidin-N . . . . .	0,0 „
Amino-N des Phosphorwolfram-		Lysin-N? . . . . .	5,23 „
säure-Nd. . . . .	2,78 „	Cystin-N. . . . .	0,30 „
		Tyrosin-N . . . . .	0,09 „

Die einzige Hexonbase scheint also *Lysin* zu sein, während die Natur der Monoaminosäuren noch unbekannt ist. — In einem Anhang teilen Vf. mit, daß <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-n. Lsgg. von Mineralsäuren (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) oder normale Lsgg. von organ. SS.

(Essigsäure, Milchsäure) die Rk. von Triketohydrindenhydrat mit Peptonen verhindern. (Biochem. Journ. 8. 107—9. April. [19/2.] Cancer Hospital Research Institute. Brompton. London.)

FRANCK.

A. Benedicenti, *Über die Verbindungen der Proteine mit Metallsalzen. Das Verhalten der ausgesalzten Proteinlösungen im magnetischen Feld.* Zum Studium der Fe, ob die Metallsalze mit den Proteinen Verb. eingehen oder nicht, führt Vf. eine neue Methode ein. Sie beruht auf dem Verhalten von Proteinlsgg. im magnetischen Felde, wenn man Salzlsgg. mit ausgeprägten paramagnetischen Eigenschaften zusetzt. Tritt keine Verb. ein, so sollten die magnetischen Eigenschaften des zugesetzten Salzes in gleicher Weise zum Ausdruck kommen wie bei Zusatz zu destilliertem W. Die Messungsmethode ist die von QUINCKE angegebene, und sie besteht darin, die Steighöhen magnetischer, in einem U-Rohr befindlicher Fl. zu bestimmen, dessen einer Schenkel sich im magnetischen Felde, dessen anderer sich ganz außerhalb desselben befindet. Die minimalen Steighöhen werden in starker Vergrößerung projiziert und beobachtet.

Vorunterss. zeigen, daß im Gegensatz zum W. eine *Serumlsg.* ein sehr langsames Steigen und Absinken des Meniscus aufweist, eine Erscheinung, die auf B. feinsten Häutchen beruht. Man muß daher mit ganz frischen Eiweißlsgg. arbeiten und sofort nach Füllen und Benetzen des U-Rohres messen. Verss. mit Zusatz von  $FeCl_3$  ergeben, daß zwischen der wss. Lsg. und der in Serum merkbliche Unterschiede bestehen. Während der diamagnetische Wert des W. durch Zusatz steigender  $FeCl_3$ -Mengen stetig abnimmt, tritt beim Serum zunächst ein ganz minimaler Einfluß auf; es scheint also zunächst eine Bindung des Fe stattzufinden in einer Form, die seine paramagnetischen Eigenschaften maskiert. Auf weiteren Zusatz des Salzes nimmt dann der diamagnetische Wert ebenfalls stetig ab, hält sich aber immer unter den entsprechenden Werten der wss. Lsg. In welcher Form das Fe maskiert ist, läßt sich allerdings durch diese Beobachtungen nicht entscheiden; sie sollen daher durch Verss. mit kolloidal verteilten Metallen ergänzt werden. (Biochem. Ztschr. 63. 276—86. 28/5. [16/4.] Genua. Lab. f. experim. Pharmakol. d. K. Univ.)

RIESSER.

## Physiologische Chemie.

Robert A. Gesell, *Zusammenhang von Pulsation und Filtration.* Im Anschluß an seine Unters. über den Einfluß des Pulsdruckes auf die Nierensekretion (Amer. Journ. Physiol. 32. 70) beschreibt Vf. einen *App. und eine Methode zur Filtration* unter alternierendem, konstantem u. pulsierendem Druck. Die Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. Verschiedene Lsgg. wurden durch verschiedenartige Membranen: gewöhnliches, gehärtetes u. Kollodiumfiltrierpapier unter konstantem und pulsierendem Druck mit und ohne Rühren filtriert, um festzustellen, ob die Pulsation einen Einfluß auf die Art der Filtration, sowie auf die Natur des Filtrates hat. Folgende Beobachtungen wurden gemacht: Bei Verss., bei denen der Rotationsrührer nicht benutzt wurde, befördert die Pulsation die Filtration. Rühren als solches hat einen ausgesprochen steigernden Einfluß auf die Art der Filtration, sowohl während Perioden mit konstantem wie mit pulsatorischem Druck. Bei dauerndem Rühren verläuft die Filtration während pulsierenden Druckes schneller als während Perioden mit mittlerem konstanten Druck. In einigen Verss., bei denen konstant gerührt wurde, erfolgte die Filtration bei einem konstanten Druck in der Größe des systolischen Druckes (40 mm Hg) nicht schneller als bei pulsierendem Druck. Mit den Nachweismethoden für so diffusible Körper, wie



Harnstoff und Natriumchlorid, geprüft, weisen die Filtrate keine Beziehung zum konstanten oder pulsierenden Druck auf. Die Nachprüfung mit den Methoden für den Nachweis von Kolloiden im Filtrat ergab allein beim *Globulin* (defibriertes Hundeblood) den Anschein einer Beziehung zum angewandten Filtrationsdruck, indem während Perioden konstanten Druckes mehr Globulin durch die Membran durchging als bei pulsierendem Druck. (Amer. Journ. Physiol. 34. 186—202. 1/5. [17/3.] Washington. University.) FRANCK.

H. Wagner und J. B. Lampart, *Beitrag zur Kenntnis der Pflanzentalge*. Die Kennzahlen des als Pflanzentalg bezeichneten, aus Ostindien stammenden Fettes und der daraus dargestellten Fettsäuren war bei:

	Pflanzen- talg	Fett- säuren		Pflanzen- talg	Fett- säuren
Refraktion bei 40°	43,7	32,1	EZ. . . . .	197,9	—
F. . . . .	38,75°	54,8°	VZ. . . . .	207,5	—
E. . . . .	29,3°	52,05°	Jodzahl . . . .	37,1	41,4
SZ. . . . .	9,6	211,4			

Das mittlere Mol.-Gew. der Fettsäuren betrug 265,4. Aus dem aus 100 g Fett in einer Menge von 0,25 g abgeschiedenen Unverseifbaren konnte ein Phytosterin oder Acetat nicht erhalten werden. Die Menge der über die Bleisalze abgeschiedenen festen Fettsäuren betrug 55—60%, ihr F. 62,9—63°, Neutralisationszahl 219,1, mittleres Mol.-Gew. 256,07, so daß die festen SS. zumeist aus *Palmitinsäure* bestehen. Die Refraktometerzahl der fl. Fettsäuren bei 40° war 40,6, die Jodzahl 85,7. Die gefundenen Kennzahlen kommen denen des chinesischen und Malabartalgs am nächsten. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 27. 731—33. 15/5. [5/3.] Duisburg. Staatl. Chem. Unters.-Amt f. d. Auslandfleischschau.) RÜHLE.

F. Tobler, *Zur Physiologie des Milchsaftes einiger Kautschukpflanzen*. Es sollten die *Beziehungen zwischen Stoffwechsel und Zus. des Saftes* beleuchtet werden durch Beobachtung der Schwankungen von Art und Menge des Saftes unter verschiedenen Bedingungen. Weiter wurden *Fütterungsverss. mit Milchsaft führenden Blättern an Schnecken* ausgeführt. An *Mascarenhasia elastica* zeigte sich, daß bei schlechtem Wachstum der Pflanze, speziell bei Mangel an N u. P, sowie unterdrückter Assimilation der Gehalt des Milchsaftes an Eiweißsubstanzen nachläßt, der Kautschukgehalt dagegen bei N-Mangel eher zunimmt, aber bei sehr schlechtem allgemeinen Wachstum schließlich auch abnimmt. Die im Saft der Milchröhren enthaltenen nicht festen Bestandteile gummiartiger Natur sind bei gut gedeihenden Kulturen reichlicher vorhanden, als in schlecht wachsenden. Die festen Bestandteile sind von der Assimilation in ihrem Auftreten lokal abhängig. Sie werden von diesen Stellen aus in den Bahnen des Milchsaftes verbreitet. — Bei *Manihot Glaziovii* ist der Kautschuk erst von einem gewissen Alter der Organe an und nur bis zu einer bestimmten Periode reichlich, sein Gehalt steigt bis zu einem in der lebhaftesten Wachstumsperiode des Organs liegenden Maximum, um dann wieder abzunehmen.

Fütterungsverss. mit verschiedenen Pflanzen, auch Apocynaceen, an zwei Schneckenarten waren alle positiv; die Blätter, u. zwar auch frisch milchende am Baum u. lang milchende wurden gefressen. Eine Ausnahme bildet *Mascarenhasia elastica*. Der Grund scheint hier in einem im Milchsaft vorhandenen Stoff zu liegen, vielleicht sogar in einem in fester Form auftretenden. Demnach ist eine Verallgemeinerung der Annahme, Milch- oder Kautschuksaft schütze vor Schnecken-

fraß, unstatthaft. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 617—20. 29/1. 1914. [25/12. 1913.] Bot. Inst. Univ. Münster i. West.) BLOCH.

**Roy E. Clausen**, *Über das Verhalten von Emulsin in Gegenwart von Kolloidum*. Es wurde die Einw. von *Emulsin* auf Salicin u. Amygdalin in Ggw. von Kolloidummembranen unter Verwendung von Toluol als Antisepticum studiert. Die Verss. lehren, daß die Inaktivierung des Emulsins durch Kolloidum auf Absorption beruht, und daß die auftretenden Erscheinungen sich nicht wesentlich unterscheiden von denen, welche bei der Absorption durch andere feste Media, wie z. B. Tierkohle, beobachtet werden. Für die Annahme einer Umwandlung des Enzyms in hemmende Substanz ergab sich kein Anhalt. Ein großer Teil der absorbierten Enzymmenge läßt sich wiedergewinnen dadurch, daß man die Kolloidiumfilme mit Lsgg. des Substrats in Berührung bringt, sowie auch dadurch, daß man das Kolloidium mittels A. + Ä. auflöst. — Die Absorption des Emulsins durch Kolloidium wird wahrscheinlich durch capillare Kräfte bewirkt, u. die Fixierung ist als eine Oberflächenkondensationserscheinung zu betrachten. (Journ. of Biol. Chem. 17. 413 bis 441. Mai. Univ. of California.) HENLE.

**Ernst Kratzmann**, *Zur Anatomie und Mikrochemie der Acajounuß (Anacardium occidentale L.)*. Botanisch-makroskopische und -mikroskopische Beschreibung der Frucht. Die *Sekretkammern* enthalten reichliche Mengen einer rotbraunen, dickölgigen Fl., die an der Luft erstarrt und stark ätzende Eigenschaften besitzt. Die Fl. färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  stark rotbraun, mit konz.  $NH_3$  gibt sie sog. *Myelinformen* (Abbildung siehe Original). Nach näher beschriebener Verf. ließen sich nachweisen *Cardol* und *Anacardsäure*, welche die Myelinformen nicht geben, und eine *ölige Masse*, den Träger der Myelinreaktion, außerdem geringe Mengen *Kry-stalle*, F. ca.  $117^\circ$  zu einem durchsichtigen Glas. Die Krystalle bilden gelbe Prismen, unl. in W., absol. A., l. in Ä. und Chlf., in konz. KOH l. mit gelber Farbe. Die Samen selbst enthalten neben reichlich Stärke erhebliche Mengen Fett. (Pharm. Post 47. 375—78. 3/6. Wien. Pharmakogn. Inst. der Univ.) GRIMME.

**Jaroslav Peklo**, *Über die Zusammensetzung der sogenannten Aleuronschicht*. Es wurde die Frage ventilirt, ob nicht die *Aleuronschicht der Getreidearten* pilzartiger Herkunft sein könnte. Zu den Verss. dienten Secale, Hordeum u. Triticum. In der Tat wurde gefunden, daß die Zellen, welche die Aleuronschicht zusammensetzen, von Pilzfäden erfüllt sind, und daß die sogen. Aleuronkörper Prodd., Ausprossungen, dieser Hyphen sind. Der Vf. verbreitet sich weiter über die Gestalt der Aleuronkörner, über die bei ihrer Keimung zutage tretenden Erscheinungen (allmähliches Verschwinden der Aleuronkörner, als auch der dieselben tragenden Substanzen), über die Tätigkeit des symbiotischen Pilzes im Gerstenkorn bei der B. amyolytischer Enzyme, z. B. bei der Bereitung der Bierwürze, über die Art des in Frage stehenden Pilzes (Mucorinee?) und über andere damit zusammenhängende Fragen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 370—84. 27/11. [25/7.] 1913. Pflanzenphysiol. Inst. böhm. Univ. Prag.) BLOCH.

**G. Bredig**, *Welche Zwischenprodukte entstehen bei der Assimilation der Kohlensäure durch die Pflanze?* Leichtverständliche Besprechung der bisher in dieser Frage aufgestellten Hypothesen. (Umschau 18. 362—64. 2/5.) BLOCH.

**S. Kostytschew und A. Scheloumow**, *Über Alkoholbildung durch Weizenkeime*. Es werden die Bedingungen der Alkoholbildung durch keimfähige u. nicht-keimfähige Weizenkeime erläutert. In dem nachsteh. Ref. wird über die Unters.



der Einw. verschiedener Stoffe auf die n. Atmung u. die alkoh. Gärung der Keime berichtet. Durch all diese Verss. sind die ursprünglichen Ergebnisse von KOSTYTSCHEW bestätigt worden; die widersprechenden Voraussetzungen von L. IWANOW und ZALESKI erwiesen sich als nicht stichhaltig. — Die wichtigsten Resultate dieser Unters. sind die folgenden: Lebende Weizenkeime bilden bei vollkommener Aeration nicht die geringste Menge von Alkohol; selbst in Ggw. von Toluol ist die Alkoholproduktion äußerst schwach ( $\text{CO}_2 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 100 : 3$ ). — Lebende Weizenkeime bilden bei nicht vollkommener Aeration (Methode von L. IWANOW) beträchtliche Alkoholmengen ( $\text{CO}_2 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 100 : 50$ ). — Nicht keimfähige, schwach atmende Keime produzieren selbst bei vollkommener Aeration nicht zu unterschätzende Alkoholmengen ( $\text{CO}_2 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 100 : 50$ ). — Bei lebenden Weizenkeimen ist die Gesamtmenge, bei nicht keimfähigen mindestens die Hälfte von gebildetem  $\text{CO}_2$  auf die n. Atmung zurückzuführen. — Bei Unterss. über die Pflanzenatmung ist auch die geringste Hemmung von Luftzutritt unzulässig. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 422—31. 27/11. [8/11.] 1913. Botan. Lab. d. Höheren Frauenkurse St. Petersburg.) BLOCH.

S. Kostytschew, W. Brilliant und A. Scheloumow, *Über die Atmung lebender und getöteter Weizenkeime*. (Vgl. vorst. Ref.) Die wichtigsten Resultate dieser Arbeit werden folgendermaßen zusammengefaßt: Durch scheinbar geringe Hemmung von Luftzutritt wird die  $\text{O}_2$ -Aufnahme lebender und getöteter Weizenkeime stark herabgesetzt. — Sekundäre Phosphate ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) üben gar keine Wrkg. auf die  $\text{CO}_2$ -Produktion u.  $\text{O}_2$ -Aufnahme lebender Weizenkeime aus. — Vergorene Zuckerlsgg. bewirken eine Steigerung der  $\text{CO}_2$ -Produktion u. der  $\text{O}_2$ -Aufnahme lebender Weizenkeime.  $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$  wird nicht verändert. — Bei getöteten Weizenkeimen wird selbst unter tadellosen Aervationsverhältnissen nur die  $\text{CO}_2$ -Produktion durch vergorene Zuckerlsgg. stimuliert. Hierbei findet also eine bedeutende Zunahme der Größe von  $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$  statt. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 432—41. 27/11. [8/11.] 1913. Botan. Lab. d. Höheren Frauenkurse St. Petersburg.) BLOCH.

Leonid Iwanow, *Zur Frage nach der Beteiligung der Zwischenprodukte der alkoholischen Gärung an der Sauerstoffatmung*. Der Vf. hält die neuen Verss. KOSTYTSCHEWs (vgl. KOSTYTSCHEW, BRILLIANT und SCHELOUMOW, vorstehende Referate) ebensowenig beweisend wie die früheren u. gibt einen richtig gestellten Überblick über seine Ansichten. Der Hauptsatz KOSTYTSCHEWs, es sei ihm gelungen, die normale Atmung durch die Zwischenprodd. der Gärung zu stimulieren, bleibt vollkommen unbewiesen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 32. 191—96. 23/4. [19/3.] Botan. Kabinett des Kais. Forstinstitutes St. Petersburg.) BLOCH.

A. Ursprung, *Zur Demonstration der Flüssigkeitskohäsion*. Es wird eine Anordnung beschrieben, welche die Kohäsion in Fl. zu demonstrieren gestattet, und das gegenseitige Verhalten von Wasser und Alkohol bei verschiedenen Temp. damit studiert und gezeigt. Von besonderer Wichtigkeit ist der Einfluß des Luftgehaltes auf die Kohäsion des ruhenden und bewegten W. Diese nimmt mit zunehmendem Gehalt an gel. Luft ab. (Es wird so die große Bedeutung gel. Luft für die Kohäsion bewegter Wassersäulen illustriert.) — Für eine eventuelle Beteiligung der Kohäsion beim Wassertransport in Pflanzen wird der Luftgehalt des Saftes wesentlich in Betracht kommen. Daher hat der Vf. auch die Kohäsion des Blutungssaftes von *Carpinus Betulus* ermittelt. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 388—400. 27/11. [11/9.] 1913.) BLOCH.

**A. Ursprung**, *Über die Bedeutung der Kohäsion für das Saftsteigen*. Im Anschluß an die vorhergehende Mitteilung werden dahingehende Verss. und Überlegungen mitgeteilt, bezüglich welcher auf das Original verwiesen werden muß. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 401—12. 27/11. [11/9.] 1913.)

BLOCH.

**W. B. Cannon und Horace Gray**, *Faktoren, welche die Koagulation des Bluts beeinflussen. II. Die Beschleunigung oder Verzögerung der Koagulation durch Adrenalininjektionen*. Vff. bestimmten an Katzen die Beeinflussung der Blutkoagulationsgeschwindigkeit durch intravenöse oder subcutane Adrenalinzufuhr. In kleinen intravenösen Dosen (0,001 mg pro kg) oder in größeren subcutan beschleunigt Adrenalin die Koagulation auf die Hälfte oder ein Drittel der vorherigen Dauer. Größere Dosen (über 0,003 mg pro kg) führen zunächst zu einer Verzögerung u. später zu einer Beschleunigung, oft auch nur zu einer Beschleunigung allein. Ein Zusammenhang zwischen der Gerinnungszeit und dem entsprechenden Effekt auf den Arteriendruck besteht nicht. Begrenzt man den Kreislauf durch Ligaturen an der Aorta und Vena cava inferior unmittelbar über dem Zwerchfell auf den „vorderen“ Teil des Tieres, oder entfernt man Darm und Leber, so verursacht Adrenalin in kleinen Dosen keine Gerinnungsbeschleunigung. Auch im entnommenen Blut verursachen kleine Adrenalindosen keine beschleunigte Koagulation. Erhöhung des Zuckergehaltes im Blut auf 0,3—0,4% ruft die nach Adrenalin beobachtete Gerinnungsbeschleunigung nicht hervor. Vff. schließen aus diesen Resultaten, daß das Adrenalin die Blutgerinnung durch Reizwirkung auf die Leber oder den Darm und damit verursachte stärkere Absonderung des Gerinnung erzeugenden Faktors beschleunigt. (Amer. Journ. Physiol. 34. 232—42. 1/5. [30/3.] HARVARD Medical School.)

FRANCK.

**Otto Folin**, *Darstellung von Kreatin, Kreatinin und Kreatininstandardlösungen*. Man versetzt 8 l menschlichen Harns mit einer Lsg. von 60—80 g Pikrinsäure in 400 cem h. A., läßt über Nacht stehen, filtriert, fügt zu 500 g des Nd. 100 g  $K_2CO_3$  und 750 g W., läßt 1—2 Stdn. unter gelegentlichem Umrühren stehen, filtriert, versetzt das Filtrat mit 100 cem 99%ig. Essigsäure, fügt zu der Lsg.  $\frac{1}{4}$  ihres Volumens konz. alkoh.  $ZnCl_2$ -Lsg. hinzu, zersetzt das Kreatinin-Zn-Salz durch Erhitzen mit frisch gefälltem  $Pb(OH)_2$ , filtriert u. entbleit das Filtrat mit  $H_2S$ . Will man die Lsg. auf Kreatinin verarbeiten, so fällt man mit A. und erhitzt den Nd. 3 Stdn. lang im Autoklaven auf 135—140°. Will man sie auf Kreatin verarbeiten, so dampft man zur Trockne, löst in sd. W. u. fällt mit 95%ig. A.; nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen filtriert man das ausgefällte Kreatin ab, erwärmt das Filtrat 1 Woche lang auf 80—90°, dampft zur Trockne, löst in sd. W., fällt mit 95%ig. A., filtriert das Kreatin ab, erwärmt das Filtrat wiederum 1 Woche lang auf 80—90° und wiederholt dies Verf., bis nur noch geringe Mengen Kreatinins in Lsg. geblieben sind. — Zur Darst. von Kreatininstandardlsgg. eignet sich das Kreatinin-Zn $Cl_2$ -Doppelsalz, welches in sd. 25%ig. Essigsäure gel., durch alkoh.  $ZnCl_2$ -Lsg. aus dieser Lsg. wieder ausgefällt u. dann in  $\frac{1}{10}$ -n. HCl gel. wird. (Journ. of Biol. Chem. 17. 463 bis 468. Mai. Boston. HARVARD Medical School.)

HENLE.

**Otto Folin und J. L. Morris**, *Die Bestimmung des Kreatinins und Kreatins im Harn*. Bei der colorimetrischen Best. des Kreatinins u. Kreatins ist bisher als Standardfarblsg. stets eine  $\frac{1}{2}$ -n.  $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. verwandt worden. In vielen Fällen ist es zweckmäßiger, sich einer Lsg. zu bedienen, die man herstellt, indem man 0,001 g Kreatinin mit 20 cem gesättigter Pikrinsäurelsg. u. 1,5 cem 10%ig. NaOH 10 Min. stehen läßt u. sodann auf 100 cem verdünnt. (Journ. of Biol. Chem. 17. 469—73. Mai. Boston. HARVARD Medical School.)

HENLE.



Otto Folin, *Bestimmung von Kreatinin und Kreatin im Blut, in der Milch und in Geweben*. Detaillierte Vorschriften zur colorimetrischen Best. des Kreatinins und Kreatins in den genannten Substanzen unter Verwendung einer Kreatininstandardlg. (vgl. vorst. Ref.). (Journ. of Biol. Chem. 17. 475—81. Mai. Boston. HARVARD Medical School.)

HENLE.

Otto Folin und T. E. Buckman, *Der Kreatingehalt des Muskels*. Es wurde der N- und Kreatingehalt des quergestreiften Muskels und des Herzmuskels vom Hund, Kaninchen, der Katze, vom Huhn und von der Schildkröte bestimmt. Der Gehalt des Skelettmuskels an Kreatin-N betrug 3,5—5,7%, der des Herzmuskels 2,3 bis 5,4% vom Gesamt-N. (Journ. of Biol. Chem. 17. 483—86. Mai. Boston. HARVARD Medical School.)

HENLE.

Otto Folin und W. Denis, *Der Kreatinin- und Kreatingehalt des Blutes*. Es wurde der Kreatin- u. Kreatiningehalt des Blutes von ca. 200 an den verschiedensten Krankheiten leidenden Patienten bestimmt. Eine Kreatininretention ließ sich in keinem Falle feststellen. (Journ. of Biol. Chem. 17. 487—91. Mai. Boston. HARVARD Medical School.)

HENLE.

Otto Folin und W. Denis, *Proteinstoffwechsel vom Standpunkt der Blut- und Gewebsanalyse. VII. Die Beziehung des Kreatins und Kreatinins zum tierischen Stoffwechsel*. (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 14. 29; C. 1913. I. 1295.) Es wurde der Kreatingehalt des Blutes und der Muskulatur von Katzen vor und nach Injektion von Kreatin in den Dünndarm bestimmt. Die Verss. lehren, daß Kreatin außerordentlich rasch aus dem zirkulierenden Blut durch die Muskeln resorbiert wird, daß das sogenannte Muskelkreatin ein postmortales Prod., und daß im lebenden Muskel nur wenig Kreatin enthalten ist. (Journ. of Biol. Chem. 17. 493—502. Mai. Boston.)

HENLE.

E. Hekma, *Über das Fibrin und seine Beziehungen zu einigen Fragen der Biologie und der Kolloidchemie. Mit besonderer Berücksichtigung des Blutgerinnungsproblems. II. Über in flüssig erhaltenem Blutplasma und Transsudaten anscheinend spontan und unter Serumeinfluß sich bildende Gele*. (Vgl. S. 56.) In Citrat-Kochsalz-, sowie in NaF-Plasma, das durch Zentrifugieren von zelligen Elementen nahezu vollständig befreit ist, tritt nach einiger Zeit stets Trübung u. schließlich typische Gerinnung ein. Die Fasermasse ist echtes Fibrin. Diese Gerinnung in von Ca und von Formelelementen freiem Plasma kommt sicher durch Stoffe zustande, die aus den beim Zentrifugieren teilweise zerquetschten Leukocyten in das Plasma austreten. Das läßt sich direkt in geeigneten Präparaten beobachten, in denen man die Faserbildung von gequetschten Leukocyten ausgehen sieht. Auch durch Zusatz von Serum zu den Citrat- oder NaF-Plasmen erhält man prompt Gerinnung. Sowohl die „spontane“ Gerinnung, wie die nach Serumzusatz eintretende erhält man auch in Transsudaten (Ascitesflüssigkeit). In Hydroceleflüssigkeiten waren die Resultate weniger konstant, wobei vielleicht der hohe Alkalinitätsgrad dieser Fl. in Betracht kommt. (Biochem. Ztschr. 63. 184—203. 28/5. [10/4.] Groningen. Physiolog. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

E. Hekma, *Über das Fibrin und seine Beziehungen zu einigen Problemen der Biologie und Kolloidchemie. Mit besonderer Berücksichtigung des Blutgerinnungsproblems. III. Über die Reversibilität der in flüssig erhaltenem Plasma und Transsudaten anscheinend spontan und unter Serumeinfluß sich bildenden Gele, bezw. über die Eigenschaften der Säure- und Alkalihydrosole dieser Gele, an der Hand von*

*Versuchsbeispielen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die spontan oder auf Serumzusatz aus NaF-Plasma ausfallenden Fibrinniederschläge lösen sich mehr oder weniger leicht in sehr schwachem Alkali und in verd. S. In diesen Lsgg. läßt sich dann wieder Gerinnung erzeugen. In den alkal. Lsgg., die als Alkalihydrosole des Fibrins zu betrachten sind, kann reversible Gelbildung hervorgerufen werden: durch SS. und saure Salze des K, Na und Ca um den neutralen Punkt herum; durch verschiedene Mineralsäuren bei stark saurer Rk.; durch  $\text{CaCl}_2$ -Lsgg.; durch gesättigte Lsgg. von Neutralsalzen; durch Serum; durch Erwärmen auf  $56^\circ$ , wenn die Lsgg. mit 8%ig. NaCl-Lsg. oder 2%ig. NaF-Lsg. zu gleichen Teilen versetzt sind. In allen Fällen bilden sich typische, zu Fäden vereinigte Gerinnungen, und zwar auch dann, wenn die alkal. Lsgg. vorher aufgekocht wurden. In stark konz. Fibrinalkalibiosolen kann unter Umständen spontane Gelbildung eintreten, und zwar dann in Form einer echten Gallerte. (Biochem. Ztschr. 63. 204—20. 28/5. [18/4.] Groningen. Physiol. Inst. d. Univ.)  
RIESSER.

Ludwig Pincussohn und Charlotte Krause, *Untersuchungen über die fermentativen Eigenschaften des Blutes. III. Über Nucleasen und glucosidspaltende Fermente.* (Vgl. PINCUSOHN und PETOW, Biochem. Ztschr. 56. 319; C. 1914. I. 40.) Mit Hilfe der optischen Methode wurde gezeigt, daß menschliches Serum stets Hefenucleinsäure abzubauen vermag. Thymusnucleinsäure wurde jedoch nur durch das Serum von Basedowkranken angegriffen.

Serum vom Hund und vom Kaninchen vermag stets sowohl Hefe-, wie Thymusnucleinsäure abzubauen.

Verss., durch Arbutin- oder Phlorrhizininjektionen glucosidspaltende Fermente im Blute zu erzeugen, gaben keine deutlichen Resultate; auch der Nachweis der B. von Invertase im Blute nach Rohrzuckerinjektion gelingt nicht immer. Gruppenreaktionen in dem Sinne, daß ein Serum nicht nur auf die injizierte, sondern auch auf eine nahe verwandte Substanz einwirkte, konnten nicht beobachtet werden. (Biochem. Ztschr. 63. 269—75. 28/5. [5/4.] Berlin. II. med. Klinik d. Univ.) RIESSER.

L. E. Walbum, *Die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration für die Hämolyse.* Die Resistenz der Blutkörperchen von Kaninchen, Hammel, Pferd und Rind gegenüber Alkali ist fast dieselbe, nur die Kaninchenblutkörperchen scheinen etwas empfindlicher zu sein. Die größte  $p_H$ , bei der gerade noch keine Hämolyse eintritt, ist beim Kaninchenblut 7,88, beim Hammel 8,20, Pferd 8,09, Rind 8,28. Die kleinste gerade Hämolyse bewirkende  $p_H$  ist für Kaninchen 8,16, Hammel 8,42, Pferd 8,33, Rind 8,54. Die Säureresistenz ist in folgenden Zahlen ausgedrückt: Kaninchenblutkörperchen keine Hämolyse bei  $p_H$  6,5, schwache Hämolyse bei  $p_H$  6,3; Hammelblutkörperchen 5,4 und 5,2; Pferdeblutkörperchen 5,9 und 5,7; Rinderblutkörperchen 5,7 und 5,5. Die Blutkörperchen des Kaninchens sind entschieden weniger resistent als die der anderen Tiere.

Bei Unterss. über die Empfindlichkeit der Blutkörperchen gegenüber den eigentlichen Hämolsinen muß der Einfluß der H-Ionenkonzentration mit in Betracht gezogen werden. Exakte Beobachtungen dieser Art sind aber nur möglich in Ggw. eines als Puffer dienenden Salzgemisches. Vf. hat in seinen Verss. das Serum der Tiere selbst als Puffer benutzt. Die elektrometrische Messung der H-Ionenkonzentration geschah nach Austreiben der  $\text{CO}_2$  mittels eines  $\text{CO}_2$ -freien Luftstromes. Unter Benutzung der verschiedenen Blutkörperchenarten, Variation der H-Ionenkonzentration und Anwendung einer Reihe verschiedenartiger Hämolytica (Epeiralyisin, Vibriolysin, Staphylolysin, Kobrahämolytin, Bienengift-, Wespenhämolytin, Saponin, Natriumoleat und Na-Glykocholat) wurde die Abhängigkeit der Hämolyse von den 3 Faktoren: Blutart, H-Ionenkonzentration und Art des



Hämoliticums festgestellt. Die Resultate sind in Kurven wiedergegeben, die durch Eintragung der  $p_H$  als Abszisse, der Hämolysse in % als Ordinate konstruiert sind. Mit Ausnahme des Saponins zeigt sich in allen Fällen eine wesentliche *Abhängigkeit der hämolytischen Wirkung von der H-Ionenkonzentration*. Dabei variieren die Kurven in weiten Grenzen je nach der Art des verwendeten Hämoliticums und der Blutkörperchen. Im wesentlichen findet man 2 Typen. Bei dem einen ist ein Optimum bei einer bestimmten  $p_H$  vorhanden, mit Abnahme der Wrkg. nach beiden Seiten; bei dem anderen umgekehrt ein Minimum mit Zunahme nach beiden Seiten. In einigen Fällen sind beide Typen zu einer Kurve mit Optimum und Minimum kombiniert. Ursache dieser Erscheinungen dürfte die Summierung der Wrkg. der an sich nicht wirksamen H-, bzw. OH-Ionenkonzentration mit der des Hämoliticums sein. Auch die Konzentration des Hämoliticums ist von Einfluß auf den Verlauf der Kurven. Sehr wesentlich ist die Art der verwendeten Puffermischung. Man muß also zur Erzielung vergleichbarer Versuchsreihen neben der H-Ionenkonzentration die Art des Puffergemisches kennen. Am meisten empfiehlt sich die Verwendung des zu den untersuchten Blutkörperchen gehörigen Serums in einer Konzentration von 2—3%. (Biochem. Ztschr. 63. 221—68. 28/5. [18/4.] Kopenhagen. Statens Seruminstitut.)

RIESSER.

Jessie Moore Rahe, John Rogers, G. G. Fawcett und S. P. Beebe, *Die nervöse Reizung der Schilddrüse*. Die Untersuchungen wurden unternommen, um den *Einfluß nervöser Reize auf den Jodgehalt beider Schilddrüsenlappen* festzustellen. Der eine Lappen diente dabei zur Kontrolle des Jodgehalts der ungereizten Drüse. Der Jodgehalt der beiden Lappen ist beim Hunde ziemlich konstant, denn es ergab sich in 7 Verss. nur eine durchschnittliche Differenz von 0,0055 mg auf das Gramm frischer Schilddrüsensubstanz. Wurden die oberen Gefäße des einen Lappens mit den begleitenden Nervensträngen während  $2\frac{1}{2}$ —3 Stdn. mit induzierten Strömen gereizt, so ergab sich in dem gereizten Lappen in 5 Verss. ein durchschnittlicher Verlust von 0,1351 mg. Wurde der Vagus peripher zum oberen Ganglion gereizt, nachdem der Nerv zentral zum Ganglion durchschnitten und peripher zum Stimulus unterbunden war, so betrug der durchschnittliche Verlust in 3 Verss. 0,1699 mg. Beim Angriff des elektrischen Reizes an intakten Nerven war der Verlust bei 30—45 Min. langer Reizung 0,22—0,31 mg gegen den ungereizten Lappen, bei längerer Dauer (ca. 3 Stdn.) gingen bei 5 Verss. im Durchschnitt 0,3588 mg Jod verloren. Vf. schließen, daraus, daß die physiologisch-aktive Substanz der Schilddrüse entsprechend der Nervenreizung in den Kreislauf gebracht wird. (Amer. Journ. Physiol. 34. 72—80. 1/4. CORNELL University Medical School. New York City.)

FRANCK.

A. H. Schirm und J. J. Hofman, *Untersuchung und Stickstoffgehalt des Meconiums*. Das getrocknete, aus dem Darminhalt eines Kindes gewonnene Meconium enthielt 7,28% N; der N-Gehalt des Darminhalts betrug 8,47%. Das Fett des getrockneten Darminhalts war von orangegelber Farbe und schmolz zwischen 70 und 80°. (Pharmaceutisch Weekblad 51. 731—33. 6/6. s'Gravenhage.)

SCHÖNFELD.

W. E. und E. L. Burge, *Die Rolle des naszierenden Sauerstoffs bei der Regulierung der Aktivität der Enzyme in Tieren und Pflanzen*. Es wurde das Verhalten von Enzymlösungen gegenüber naszierendem O, dargestellt aus  $H_2O_2$  durch Zers. mit Platinschwarz, beobachtet. Vf. ziehen aus ihren Resultaten folgende Schlüsse: Die Tatsache, daß Pepsin u. Trypsin durch naszierenden O oxydiert werden, u. daß die Schleimbäute des Magens und des Darms stark oxydierende Eigenschaften besitzen, kann zur Erklärung dafür dienen, daß diese Organe vor Selbstverdauung während des Lebens geschützt sind. Die Tatsache, daß Diastase durch naszierenden O ver-

stärkt wird, gibt eine Erklärung für die Beobachtung, daß der Gehalt an diesem Enzym in den Pflanzen während des Tages abnimmt und während der Nacht wieder zunimmt. Die Tatsache, daß die autolytischen Enzyme durch naszierenden O zerstört werden, u. daß die Gewebe oxydierende Eigenschaften besitzen, rechtfertigt die Annahme, daß normalerweise ein Gleichgewicht zwischen den oxydativen und autolytischen Prozessen in den lebenden Geweben eintritt. Die Tatsache, daß unter gewissen pathologischen Bedingungen, wo die Autolyse vermehrt ist, der Oxydationsprozeß gemindert ist, steht im Einklang mit dieser Annahme. (Amer. Journ. Physiol. 34. 140—48. 1/5. [7/3.] Univ. of Illinois.) FRANCK.

Harold L. Higgins, *Der Einfluß der Nahrung, der Lage und anderer Faktoren auf die Alveolar-Kohlensäuretonsen beim Menschen*. Vf. gibt auf Grund seiner Verss. folgende Resultate an: Die *Alveolar-Kohlensäuretonsen* steigt nach der Nahrungsaufnahme und bleibt hoch, solange die Nahrung noch verdaut wird. Die *Alveolar-CO<sub>2</sub>-Tension* ist höher beim Stehen als beim Sitzen u. höher beim Sitzen als beim Liegen. Die Einnahme von Kaffee ohne Nahrungsaufnahme verursacht ein Sinken der *Alveolar-CO<sub>2</sub>-Tension*. Diese Veränderungen, namentlich die mit der Veränderung der Lage erfolgenden scheinen nicht mit Änderungen der H-Ionenkonzentration im Blut zusammen zu hängen, sondern ein anderes Agens scheint das Atemzentrum zu diesen Schwankungen zu veranlassen. Eine hohe CO<sub>2</sub>-Tension in der Alveolarluft fällt mit Vasodilatation zusammen u. eine niedrige Tension mit Vasokonstriktion. (Amer. Journ. Physiol. 34. 114—26. 1/4. Nutrition Lab. CARNEGIE Inst. of Washington. Boston. Mass.) FRANCK.

Casimir Funk, *Ist geschälter Reis plus Vitamin eine vollständige Nahrung?* Mit einer aus Hefe isolierten P-freien Vitaminfraktion gelang es, beriberikranke Tauben zu heilen, und zwar wurden gleichzeitig die neuritischen, appetit- u. wachstumshemmenden Symptome beseitigt, so daß die Annahme zweier verschiedener Vitamine unmotiviert erscheint. Vf. glaubt, daß die allgemein den P-haltigen Lipoiden zugeschriebenen physiologischen Funktionen den mit den Lipoidsolvenzien ebenfalls extrahierbaren Vitaminen zuzuschreiben sind. (Journ. of Physiol. 48. 228—32. 18/5. Brompton. London. S.W. Chemisch-physiol. Abteil. des Cancer Hospital research inst.) GUGGENHEIM.

Emil M. Tribe, *Vasomotorenerven in den Lungen*. An den nach BRODIE u. DIXON (Journ. of Physiol. 30. 476) künstlich durchströmten Lungengefäßen von Hunden, Katzen, Kaninchen, Ratten, Meerschweinchen bewirkt *Adrenalin* in Dosen nicht unter 0,01 mg Kontraktion, welche von einer besonders bei der Katze ausgeprägten Dilatation gefolgt wird. Die Dilatation wird noch durch 0,00002 mg erzielt. Nach Ergotoxin bleibt die Kontraktion aus. Vf. vermutet, daß die Kontraktion durch Reizung vasokonstriktorischer Nerven sympatischen Ursprunges bedingt ist. (Journ. of Physiol. 48. 154—70. 18/5. London. Physiol. Lab. Royal Free Hospital.) GUGGENHEIM.

W. M. Fletcher und G. M. Brown, *Die Kohlendioxydentwicklung bei der Wärmestarre des Muskels und die Theorie des intramolekularen Sauerstoffes*. Volumetrische Best. der in Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg. absorbierten Gesamt-CO<sub>2</sub> des exzidierten und erhitzten Amphibienmuskels (Frosch) ergaben folgende Feststellungen. Die bei 40° erfolgte Wärmestarre liefert 35—40 cem CO<sub>2</sub> pro 100 g Muskel. Bei weiterem Erhitzen auf 100° werden noch ca. 35—40 cem CO<sub>2</sub> entwickelt, wovon 15—20% bis 75° (vollständige Hitzekoagulation) weitere 15—20% erst nahe bei 100° entweichen. Wird der Muskel „gebrüht“ oder so rasch als möglich in Salzlösung von 100° ge-



bracht, so entwickeln sich etwa 10% weniger  $\text{CO}_2$  (60—70 ccm) als der langsam auf 100° erwärmte Muskel. Exzidiertes Muskel, der einige Stdn. einer  $\text{O}_2$ -Atmosphäre ausgesetzt gewesen ist, verhält sich wie frisch herausgeschnittener Muskel, hingegen wird die  $\text{CO}_2$ -Entw. bei der Wärmestarre (bis 40°) vermindert oder vernichtet, wenn der überlebende Muskel vorher in einer anaeroben Atmosphäre ( $\text{N}_2$ ) gehalten wird, die  $\text{CO}_2$ -Entw. von 40—100° wird jedoch nicht affiziert. Addiert man die während des anaeroben Stadiums an die N-Atmosphäre abgegebenen  $\text{CO}_2$  zu der beim Erwärmen auf 40 u. 100° abgegebenen, so erhält man dieselben Werte wie beim normalen Muskel. Eine ähnliche vorzeitige  $\text{CO}_2$ -Entw. tritt ein, wenn man dem Muskel Chlf. oder verd. SS. zugefügt.

Aus diesen Befunden wird geschlossen, daß die  $\text{CO}_2$ , welche vom normalen exzidierten Muskel während der Wärmestarre entwickelt wird, vorgebildet ist, und aus ihren Verb. (Carbonaten) durch die bei der Wärmestarre entwickelten Milchsäure (FLETCHER, Journ. of Physiol. 47. 374; C. 1914. I. 1003) ausgetrieben wird. Die bei höherer Temp. (75 u. 100°) entwickelte  $\text{CO}_2$  scheint durch Muskelkolloide oder durch Aminosäuregruppen gebunden zu sein, und wird ausgetrieben, wenn durch Hitzekoagulation physikalische Änderungen eintreten oder die Carbamino-Gruppen dissoziieren. Alle Umstände, welche die Acidität des Muskels vergrößern (Anaerobie, Chlf., S.), vertreiben  $\text{CO}_2$ , welche sonst bei der Wärmestarre (40°) frei würde, während die von 40—100° austreibbare  $\text{CO}_2$  nicht beeinflußt wird. Diese Auffassung erklärt sämtliche Tatsachen besser als die von anderen Forschern vertretene Theorie des intramolekularen O oder die Inogentheorie. (Journ. of Physiol. 48. 177—204. 18/5. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

John C. Hemmeter, *Vagushemmung und die anorganischen Salze des Herzens*. I. Mitteilung. *Untersuchungen am Herzen von Elasmobranchiern*. Zur Nachprüfung der HOWELLSchen Theorie der Vaguswrkg., derzufolge eine Erhöhung der Konz. der K-Verb. im Herzen der Vaguswrkg. zugrunde liegt, hat Vf. eine große Anzahl von Verss. am Herzen von Haien angestellt. Während des durch Vagusreizung bewirkten Herzstillstandes wird das Herz abgeschnürt, sodann im Herzen und in dem in ihm eingeschlossenen Blut die Menge der Salze sorgfältigst bestimmt. Die an verschiedenen Laboratorien ausgeführten Serien von Analysen ergaben übereinstimmend das Resultat, daß durch die *Vagusreizung* das  $\text{KCl}$  um 0,13—0,12%, das  $\text{MgO}$  um 0,01—0,03% ansteigt, während das  $\text{NaCl}$  um 0,59—0,60% fällt. (Biochem. Ztschr. 63. 118—39. 28/5. [3/3.] Woods Hole, Mass. Biochem. Lab. des U. S. Bureau of Fisheries und Baltimore. Physiol. Lab. d. Univ. of Maryland.) RIESSER.

Albert A. Epstein und Samuel Bookman, *Studien über die Bildung von Glykokoll im Körper*. III. (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 13. 117; C. 1913. I. 638.) Alanin, Benzoesäure, Alanin + Benzoesäure, Benzoylalanin und Benzoylglucose wurden an Kaninchen verfüttert; der Harn der Tiere wurde auf seinen Gehalt an Gesamt-N und an Hippursäure untersucht. Die Verss. lehren, daß Alanin nicht imstande ist, Glykokoll zu liefern, gleichgültig, ob es allein oder in Verbindung mit einem Benzoylradikal verabreicht wird. Auch ließ sich weder eine direkte, noch eine indirekte Wrkg. des Alanins auf den Hippursäurestoffwechsel feststellen. — Benzoylglucose zeigte im Vergleich mit Benzoesäure keine erhöhte Fähigkeit zur B. von Glykokoll. (Journ. of Biol. Chem. 17. 455—62. Mai. New York. Mount Sinai Hospital.) HENLE.

Howard B. Lewis, *Studien über die Synthese der Hippursäure im tierischen Organismus*. I. *Die Synthese der Hippursäure im Kaninchen bei glykokollfreier Diät*. Kaninchen, welche mehrere Tage lang lediglich mit Milch ernährt wurden,

erhielten per os Na-Benzoesäure; vor, während und nach der Verabreichung des Benzoesäure wurde der Harn der Tiere auf seinen Gehalt an Gesamt-N, an Harnstoff +  $\text{NH}_3$  und an Hippursäure untersucht. Eine gesteigerte N-Ausscheidung erfolgte unter der Einw. der Verfütterung des Na-Benzoesäure nicht; der als Hippursäure ausgeschiedene N ist offenbar derselbe N, der unter normalen Bedingungen als Harnstoff ausgeschieden wird. Die Harnstoffausscheidung nahm mit zunehmender Hippursäureausscheidung ab. (Journ. of Biol. Chem. 17. 503—8. Mai. Philadelphia. University of Pennsylvania.) HENLE.

A. M. Raiziss, G. W. Raiziss und A. I. Ringer, *Die Geschwindigkeit der Bildung und Ausscheidung der Hippursäure im Tierkörper*. Es wurde der Gesamt-N, der Harnstoff, die freie Benzoesäure und die gebundene Benzoesäure des Harns von Kaninchen bestimmt, die per os Na-Benzoesäure oder intravenös Na-Hippurat erhielten. Die Ausscheidung der verabreichten Benzoesäure erfolgte ziemlich langsam, die der verabreichten Hippursäure sehr rasch. Die langsame Ausscheidung von Hippursäure nach Verabreichung von Benzoesäure beruht demnach nicht auf einer langsamen Hippursäureausscheidung, sondern auf langsamer Resorption der Benzoesäure oder auf langsamer Synthese der Hippursäure. (Journ. of Biol. Chem. 17. 527—29. Mai. Philadelphia. University of Pennsylvania.) HENLE.

Charles M. Gruber, *Untersuchungen über Ermüdung. IV. Die Beziehung von Adrenalin zu Curare und zur Ermüdung in normalen und nervenlosen Muskeln*. Curare erhöht den Schwellenwert gegenüber faradischer Reizung beim normalen Muskel, dagegen nicht beim Muskel, dessen Nervenendigungen degeneriert sind. Adrenalin wirkt dem Curare gegenüber antagonistisch u. setzt in fünf oder weniger Minuten dem Curareschwellenwert in manchen Fällen wieder bis zur Norm herab. Ermüdung erhöht den Schwellenwert des curarisierten Muskels, u. Adrenalin wirkt der Ermüdung entgegen. Die Substanz, auf die Curare einwirkt, ist wahrscheinlich verschieden von der, auf die die Ermüdung einwirkt. Sie degeneriert entweder nach Nervendegeneration, wird durch Muskelatrophie verwandelt oder ist nicht reizbar durch elektrische Reize. (Amer. Journ. Physiol. 34. 89—96. 1/4. HARVARD. Medical School.) FRANCK.

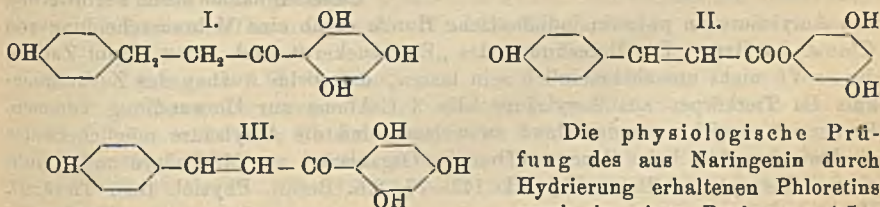
Carl J. Wiggers, *Weitere Beobachtungen über die kontrahierende Wirkung des Adrenalins auf die Gehirngefäße*. Die früher (Amer. Journ. Physiol. 14. 452) festgestellte kontrahierende Wrkg. des Adrenalins ließ sich auch nach der von DIXON und HALLIBURTON (Journ. of Physiol. 37. 233) angegebenen Methode an isolierten Hirn nachweisen. (Journ. of Physiol. 48. 109—12. 18/5. Ann. Arbor. Michigan. U.S.A. Physiol. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

W. E. Dixon und W. D. Halliburton, *Die Cerebrospinalflüssigkeit. II. Der Cerebrospinaldruck*. (I. Journ. of Physiol. 47. 215; C. 1914. I. 43.) Die Unters. beweist, daß die Cerebrospinalflüssigkeit in bezug auf ihr Volumen nicht invariabel ist. Ihr (manometrisch gemessener) Druck wird in geringem Maße passiv durch Änderungen des arteriellen und venösen Blutdruckes (Hämorrhagie, Kompression von Blutgefäßen, Vagus- und Sympathicusreizung) beeinflußt. Diese Wrkgg. sind aber unbedeutend im Vergleich zu den Änderungen des Cerebrospinaldruckes, welche durch die sekretorische Tätigkeit bedingt sind. Von allen Einflüssen, welche die Cerebrospinalsekretion tangieren — Injektion von Choroideaextrakt, Anästhetica und Hypnotica, Alkaloide (Adrenalin, Pilocarpin, Cholin, Arecolin),  $\text{CO}_2$ , Asphyxie — scheint den beiden letzteren Faktoren am meisten Bedeutung zuzumessen sein. (Journ. of Physiol. 48. 128—54. 18/5. London. Kings College u. Pharmacol. Lab. u. Cambridge. Pharmacol. Lab.) GUGGENHEIM.



E. P. Cathcart und J. B. Orr, *Der Einfluß von Kohlenhydraten und Fett auf den Eiweißumsatz. III. Die Wirkung von Natriumselenit.* Die Injektion suble-taler Dosen von Natriumselenit — 2 ccm einer 1%ig. Lsg. — bewirkt an Hunden Salivation, Erbrechen, Appetitlosigkeit und Lethargie. Die Gesamt-N- und die Harnstoffausscheidung werden erhöht, am ausgesprochensten bei kohlenhydratarmer Diät. Die  $\text{NH}_3$ -Ausscheidung ist in den Tagen vor der Se-Injektion am höchsten bei kohlenhydratreicher Nahrung, nach der Injektion bei geringer Kohlenhydratzufuhr nimmt sie ab. Die  $\text{NH}_3$ -, Aceton- und Acetessigsäurewerte deuten nicht auf eine ausgesprochene Acidose. Die Injektion des Selenits bewirkt einen unmittelbaren Anstieg der Kreatininwerte, der bisweilen von einem Absinken unter den Normalwert gefolgt ist. Ebenso ist die Kreatinausscheidung vermehrt, und zwar in umgekehrtem Verhältnis wie die Kohlenhydratzufuhr. Sämtliche Befunde bestätigen die Ansicht von JONES (Biochem. Journ. 4. 405), wonach die Selenitwrkg. sich am unmittelbarsten auf den Kohlenhydratstoffwechsel äußert, indem die in die Blutbahn gebrachten Selenite durch die Glucose der Gewebe zu Se reduziert werden. Journ. of Physiol. 48. 113—27. 18/5. Glasgow. Physiol. Abt. d. Univ.) GUGGENH.

H. Heinrich Franck, *Zur Kenntnis glucosurischer Mittel. I. Die Identität von Hydronaringenin mit Phloretin.* Der Vf. befaßt sich mit dem Strukturtypus glucosurischer Mittel, die sich vom Phlorrhizin ableiten. Es werden die bisher bekannt gewordenen Körper: Phlorrhizin, Phlorin (CREMER und SEUFFERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2565; E. FISCHER und STRAUSS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2467; C. 1912. II. 1653), Phlorrhizinglucuronsäure (SCHÜLLER, Ztschr. f. Biologie 46. 274; C. 1911. II. 1050), sowie das Phloretin (Formel I.) besprochen. Für das Naringenin, das Säurespaltungsprodukt des Naringins, sind 2 Formeln aufgestellt: von WILL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 1311; 20. 295. 1186) Formel II. eines p-Cumarsäurephloroglucinäthers, während von TUTIN (Journ. Chem. Soc. London 97. 2054; C. 1911. I. 150) aus Analogie zum Hesperetin, Eriodictyol und Homerioidictyol Formel III., also ein p-Oxybenzal-symm.-trioxyacetophenon, wahr-scheinlich gehalten wurde. Ein Vergleich von Formel I. und III. ergibt, daß die Anlagerung von  $\text{H}_2$  an die Cinnamoyldoppelbindung III. in I. überführen und damit zugunsten der Ketonformel entscheiden würde (vgl. SONN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 4050; C. 1914. I. 387). Vf. gelang nun die katalytische Hydrierung des Naringenins (III.) zu einem Dihydronaringenin, das sich identisch mit dem Phloretin erwies.



am 10 kg schweren Hund keine Glucosurie. Die Nachprüfung des käuflichen Phloretins (KAHLBAUM) ergab die Anwesenheit von bis zu 30% Phlorrhizin, womit die Zuckerausscheidungen von 25 u. 34 g am Hunde bei gleichen Dosen wie beim Hydronaringenin erklärt sind. Die systematische Reinigung des aus Phlorrhizin hergestellten Phloretins führte zu Präparaten, die nur außerordentlich geringe Zuckerausscheidung im Harn hervorrufen.

Experimentelles. Dihydronaringenin (I.) = Phloretin entsteht durch Hydrogenisation von Naringenin in alkoh. Lsg. mit Palladiumchlorür und Wasserstoff in

der vom Vf. angegebenen Apparatur (Chem.-Ztg. 37. 958; C. 1913. II. 1005; vgl. SKITA und FRANCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2862; C. 1911. II. 1731). F. 253 bis 254°. Gibt mit Phloretin aus Phlorrhizin keine F.-Depression. — *Tetraacetyl-derivat des Dihydronaringenins* aus Dihydronaringenin u. Essigsäureanhydrid beim kurzen Kochen und spontanen Verdunsten. Prismatische Plättchen aus A., F. 96°. Identisch mit dem analog dargestellten *Tetraacetylphloretin*. — Die Spaltung des Dihydronaringenins mit wss. KOH am Rückflußkühler ergibt *Phloroglucin* und *p-Hydrocumar säure* vom F. 128°. — *Dihydronaringenin*, durch Absorption der theoretischen Menge von H<sub>2</sub> mittels PdCl<sub>2</sub> aus Naringin. Sirup, der nach mehrmonatlichem Stehen noch nicht erstarrte. (Beitr. Phys. 1. 179—86. 2/6. Berlin. Physiolog. Inst. Tierärztl. Hochschule.)

FRANCK.

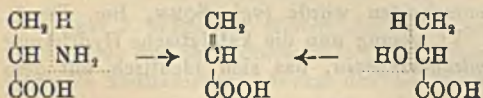
**Arturo Rossi**, *Über die Veränderung von Nitrobenzol bei der Leichenfäulnis*. Vf. konnte bei seinen Verss. feststellen, daß der charakteristische Geruch von Nitrobenzol nur noch einige Tage in der Leiche nachweisbar ist, nach ca. 10 Tagen ist er vollständig verschwunden, so daß der Nachweis nicht mehr auf Grund des Nitrobenzols geführt werden kann. Statt dessen ist Augenmerk zu richten auf sein Reduktionsprod., das Anilin. (Boll. Chim. Farm. 53. 65—67. 31/1. 1914. [November 1913]. Vicenza.)

GRIMME.

**H. D. Dakin und H. W. Dudley**, *Das Schicksal des l-Alanins im glucosurischen Organismus*. Die subcutane Verabfolgung von l-Alanin an einen phlorrhizinisierten Hund hatte die Ausscheidung großer Mengen von Extraglucose zur Folge. (Journ. of Biol. Chem. 17. 451—54. Mai. New York. HERTER Laboratory.)

HENLE.

**Friedrich Schwenken**, *Über das Verhalten der Acrylsäure im Organismus phlorrhizindiabetischer Hunde*. Nach einer historischen Übersicht über die bisherigen Arbeiten über die Beziehungen der aliphatischen Säuren mit 3 C-Atomen zum Zuckerauf- u. -abbau im Organismus erörtert Vf. die Möglichkeit einer intermediären Zwischenbildung der *Acrylsäure* aus Milchsäure, resp. Alanin durch Desamidierung, resp. Dehydratisierung bei der Umwandlung dieser Körper in Zucker nach nebenst. Schema. Die experimentelle Nachprüfung dieser Annahme durch Verfütterung



von Acrylsäure an phlorrhizindiabetische Hunde ergab eine Mehrausscheidung von Glucose im Harn. Die Berechnung des „Extrazuckers“ nach LUSK ergibt Zahlen, die es Vf. nicht unwahrscheinlich sein lassen, daß beim Aufbau des Zuckermoleküls im Tierkörper aus Acrylsäure alle 3 C-Atome zur Umwandlung kommen. Ferner ist es nicht von der Hand zu weisen, daß die Acrylsäure möglicherweise als Zwischenprod. beim Glucoseaufbau im Organismus aus Milchsäure und Alanin eine Rolle spielt. (Beitr. Phys. 1. 143—77. 2/6. Berlin. Physiol. Inst. Tierärztl. Hochschule.)

FRANCK.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**C. A. Mitchell**, *Das Wasser von Dorton Spa. (Buckinghamshire)*. Das wegen seines tintenartigen Geschmackes als „Alaunquelle“ bekannte W. besaß D.<sup>15°</sup> 1,0041, Trockenrückstand bei 100° 433,2 Tle. in 100 000 Tln. Der Rückstand enthielt noch Hydratwasser, das bei höherer Temp. entwich. Die chemische Unters. des Rück-



standes ergab (zum Vergleiche sind die Ergebnisse einer früheren Analyse von BRANDE beigegeben) in Teilen auf 100000 Teile:

	MITCHELL (1913)	BRANDE (1830)		MITCHELL (1913)	BRANDE (1830)
Fe	45,6	32,00	Na	8,5	6,29
Al			3,52	SO <sub>4</sub>	243,0
Ca	40,0	31,30	Cl	10,0	9,71
Mg	15,0	—			

Die Rk. des W. ist sauer; der Gehalt an S. beträgt, bezogen auf freie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1%. (The Analyst 39. 210—12. Mai. [1/4.\*]) RÜHLE.

Johannes Schoenfeld, *Wert und Bedeutung der Blutuntersuchung bei Bleivergiftung für die deutsche Bleiindustrie*. Auf Grund der bisherigen Erfahrungen mit Blutunterss. bei Bleivergiftungen werden Leitsätze für einen Entwurf zur Bekämpfung der Bleikrankheit aufgestellt. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 313—15. 2/6. [18/5.] Leipzig.) JUNG.

Alois Kreidl und Emil Lenk, *Der Einfluß des Fettgehaltes der Milch auf ihre Labungsgeschwindigkeit*. Die Labungsgeschwindigkeit einer Milch hängt von ihrem Fettgehalt in der Weise ab, daß sie um so später labt, je fettreicher sie ist. Die Milchproben müssen zur Demonstration dieses Verhaltens zu 50% mit W. verd. werden. Aber auch bei Verwendung gleicher Milcharten und unter gleichen Vers.-Bedingungen ist die Labungszeit nicht in allen Verss. konstant. (Biochem. Ztschr. 63. 151—55. 28/5. [6/4.] Wien. Physiol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

J. Mc Crae, *Ungewöhnliche Refraktion von Milchserum*. Wird das Serum durch Koagulation der Milch mit Essigsäure gewonnen, so ist die für ungewässerte Milch niedrigste zulässige Refraktion des Serums, gemessen im ZEISS'schen Eintauchrefraktometer bei 20°, 39, und bei Verwendung von CuSO<sub>4</sub> 36. Zwei Milchproben gaben bei der Unters. folgende Werte:

Fett . . . . .	2,70%	3,00%
fettfreier Trockenrückstand . . . . .	7,04 „	7,50 „
Asche . . . . .	0,82 „	0,77 „
Refraktion des Serums bei 20°, mit CuSO <sub>4</sub> hergestellt	34,8	34,4

Sie stammten von gesunden friesischen Kühen und mußten als unverfälscht bezeichnet werden. (The Analyst 39. 212—15. Mai. [1/4.\*]) RÜHLE.

C. J. Koning und W. C. Mooij jun., *Die Geschichte des Yoghurt und die Kontrolle bei dessen Bereitung*. Literaturbericht, sowie Mitteilungen über die bakteriologische u. chemische Unters. u. Kontrolle von Yoghurt u. Yoghurtbakterien, Yoghurtpudding, Käse etc. (Pharmaceutisch Weekblad 51. 612—17. 2/5. 628—33. 9/5. 651—63. 16/5. 697—707. 23/5. 716—22. 30/5. Lactolog.-biolog. Lab. Bussum.) SCHÖNFELD.

A. Bonn, Dubernard und Pagès, *Die Schwankungen der Zusammensetzung von Butter und Milch im Bezirk Nordfrankreich*. Bericht über eine Analysen-enquete in den Jahren 1912/13. Es ergab sich, daß für den Bezirk Nordfrankreich als mittlerer Wert für die REICHERT-MEISSL'sche Zahl 28 in Betracht kommt. Sie ist Ende des Jahres am höchsten, fällt im Frühjahr allmählich, um im Sommer den tiefsten Stand zu erreichen. Je höher bei einem bestimmten Viehstapel der Wert im Winter ist, desto tiefer wird er im Sommer sein. Werte unter 24 sind dringend verdächtig. (Ann. des Falsifications 7. 231—43. Mai. Lille.) GRIMME.

M. Klostermann und H. Opitz, *Über das Cholesterin und seine Bestimmung in Fetten*. Die Arbeit bezweckt, festzustellen, in welcher Form das Cholesterin in den gebräuchlichen Speisefetten vorkommt, und ferner, wieviel Cholesterin überhaupt u. wieviel darin in freier oder gebundener Form enthalten ist. Vf. besprechen zunächst die Chemie u. die Best. des Cholesterins mittels Digitonins (vgl. KLOSTERMANN, Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 26. 433; C. 1914. I. 78) und gehen dann näher auf das V. im menschlichen Körper ein u. auf seine Bedeutung für diesen, die in der Wrkg. eines natürlichen Schutzstoffes des Körpers zu suchen ist. Bei dem Nachweise und der Best. des Cholesterins mittels Digitonin ist zu berücksichtigen, daß nur freies, nicht aber gebundenes, verestertes Cholesterin mit Digitonin eine Verb. gibt. Bei den zur Erreichung des Zweckes der Arbeit erforderlichen Bestst. mußten deshalb für jedes Fett stets zwei Bestst. ausgeführt werden, je eine vor u. nach der Verseifung. Zur Ausführung der Bestst. dienten gewöhnlich 20 g des tierischen Fettes, die zur Best. des freien Cholesterins in 200 ccm einer Mischung gleicher Teile Ä. und PAe. gelöst wurden. Zur Best. des gesamten Cholesterins wurden die 20 g Fett zuvor durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen am Rückflußkühler mit 40 ccm alkoh. KOH (200 g KOH, gel. in 200 ccm W. und mit 95%<sub>ig</sub>. A. auf 1 l verd.) verseift; die Seifenlsg. wurde dann mit HCl angesäuert und mit 200 ccm Ä.-PAe. ausgeschüttelt. Bei harten Fetten nimmt man besser etwas mehr Ä.-PAe. Zur Fällung des Cholesterins setzt man zu den 200 ccm der Lsg. des Fettes oder der Fettsäuren in Ä.-PAe. 10 ccm einer 1%<sub>ig</sub>. Lsg. von Digitonin in absol. A. Die entstandene schwache Trübung wird nach Zusatz einiger Tropfen W. krystallinisch; der Nd. setzt sich nach weiterem Zusatze von 2 bis 3 ccm W. rasch ab. Das W. ist als Krystallwasser zur Krystallbildung nötig, reißt aber auch das überschüssige Digitonin aus seiner kolloidalen Lsg. entzieht dem Ä.-PAe. den A. u. gibt dem überschüssigen Digitonin Gelegenheit, sich in diesem A. wieder zu lösen. Das Sterid (Digitonid) setzt sich grobkristallinisch am Boden ab. Die überstehende Fl. dekantiert man durch ein kleines Wattefilter, schüttelt den zurückbleibenden Nd. mit 50 ccm Ä.-PAe., dekantiert wieder und wiederholt dies vier- bis fünfmal. Dann wird der Kolben, in dem sich der Nd. befindet, auf ein sd. Wasserbad gebracht und zur Trockene verdampft. Der Rückstand, der aus dem Sterid, überschüssigem, freiem Digitonin und etwas Fett besteht, wird durch Kochen in absol. A. (50 ccm, wenn nötig mehr), mit dem man vorher das Wattefilter behandelt hat, gelöst. Während des Kochens gibt man, sobald alles gelöst ist, soviel W. hinzu, daß der A. 90%<sub>ig</sub>. wird, unterbricht das Kochen und stellt beiseite. Das Sterid scheidet sich in schönen Krystallen ab. Nach 2 Stdn. wird der A. noch weiter auf 75–80 Raum-% verd. und nach einer Stde. durch einen Goochtiegel vom Nd. abfiltriert u. mit 90%<sub>ig</sub>. A. nachgewaschen. Wegen der Einzelheiten vgl. Original. Es zeigte sich, daß nach dem angegebenen Verf. *Cholesterin* in Fetten quantitativ bestimmt werden kann. Es wurde gefunden in 100 g Fett mg Cholesterin:

Art des Fettes	gesamt	frei	gebunden
Amerikanisches Schmalz . . . . .	122	126	—
Deutsches Schmalz . . . . .	74,5	73,5	1,0
Butter . . . . .	71	75	—
Rindstalg . . . . .	75	72	3
Hammeltalg . . . . .	28	29	—
Gänsefett . . . . .	41	39	2
Oleomargarine . . . . .	108	98	10
Lebertran . . . . .	516	272	244
Menschenfett . . . . .	175	158	17



Die festen tierischen Fette enthalten somit das Cholesterin fast ausschließlich in freier Form. Für den Nachweis pflanzlicher Fette in tierischen wäre somit, soweit das Cholesterin in Frage kommt, eine Verseifung vor der Digitoninfällung nicht notwendig; da indes das Phytosterin in pflanzlichen Fetten nach bisherigen Unterss. der Vf. vorwiegend in Esterform vorkommt, kann die Verseifung nicht umgangen werden. (Vgl. nachf. Ref.) (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 27. 713—23. 15/5. [25/3.] Halle a. S. Chem. Unters.-Amt am Hyg. Inst. d. Univ.)

RÜHLE.

P. Berg und J. Angerhausen, *Das Unverseifbare des Mowrahfettes und seine Bedeutung für den Nachweis von Mowrahfett in tierischen und pflanzlichen Speisefetten*. Die zunehmende Bedeutung des Mowrahfettes für die Speisefettindustrie läßt die Frage nach seinem Nachweise aufwerfen. Für die physikalischen und chemischen Kennzahlen des Fettes fanden Vf.: spezifische Drehung des Fettes  $+1,12^\circ$ , Refraktion bei  $40^\circ$   $51,9-52,2$ , VZ.  $193,6-194$ , Jodzahl  $60,4-60,8$ , REICHERT-MEISLSche Zahl  $1,43-1,65$ , POLENSKESche Zahl  $0,4$ ; die Rkk. nach BAUDOIN, SOLTZIEN, HALPHEN u. BELLIER fielen negativ aus. Die Rechtsdrehung war nicht auf Ggw. optisch-aktiver Fettsäuren, sondern auf das Unverseifbare zurückzuführen, von dem das Fett im Mittel  $2,02\%$  mit einer spezifischen Drehung von  $+27,1^\circ$  enthielt. Es gelang, das Unverseifbare in einen in A. l. Körper mit der spezifischen Drehung  $+34^\circ$  und in einen in A. unl. Körper, der optisch-inaktiv ist, zu zerlegen; die Menge des ersteren im Fette betrug im Mittel  $1,48\%$ . Phytosterin war nach dem Phytosterinacetatverf. nach BÖMER nicht nachweisbar; nach dem Digitoninverf. (vgl. vorst. Ref. u. MARCUSSON u. SCHILLING, Chem.-Ztg. 37. 1001; C. 1913. II. 1256) wurden durch Fällung der alkoh. Lsg. des Unverseifbaren aus  $100\text{ g}$  Fett  $0,04\%$  Acetat (F.  $175^\circ$ ) erhalten, das durch Rückverseifung ein Phytosterin mit F.  $155-156^\circ$  ergab. Durch den Phytosterinnachweis gelang es nicht, die Ggw. von Mowrahfett in Gemischen mit tierischen Fetten zu erkennen. Wohl aber gelang es unter Zuhilfenahme des rechtsdrehenden Anteiles des Unverseifbaren des Mowrahfettes nach Abscheidung des Cholesterins. Dazu wurde das Unverseifbare von Schmalz in  $50\text{ ccm}$  h., absol. A. gel. und h. mit  $50\text{ ccm}$  einer  $1\%$ ig. Digitoninlsg. in absol. A. versetzt. Auf Zusatz von  $5\text{ ccm}$  W. fiel das Digitonid in Flocken. Die Fl. wurde noch  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, dann in Eis gekühlt und filtriert. Das Filtrat wurde eingedampft u. der Rückstand mit Ä. ausgezogen, der nur das nun cholesterinfreie Unverseifbare aufnahm, während überschüssiges Digitonin zurückblieb. Das Unverseifbare von Schmalz war krystallinisch u. besaß eine spezifische Drehung von  $-19,6^\circ$ , während die Drehung nach Abscheidung des Cholesterins  $\pm 0^\circ$  war.

Bei Gemischen von Schweinefett mit  $10$  und  $20\%$  Mowrahfett war die nach dem Verseifen erhaltene Seifenlsg. trübe u. das Unverseifbare nicht krystallinisch, sondern wie das des reinen Mowrahfettes bernsteingelb und harzartig; seine spezifische Drehung war  $+11,5^\circ$  ( $10\%$ ig. Gemisch) und  $+14,8^\circ$  ( $20\%$ ig. Gemisch). Das Unverseifbare wurde in  $5$ , bezgl.  $10\text{ ccm}$  Ä. gel. und zu je  $100\text{ ccm}$  absol. A. gegeben; dabei entstand sofort durch Abscheidung des in A. unl. Körpers des Unverseifbaren des Mowrahfettes eine milchige Trübung, die bald in eine Abscheidung weißer Flocken überging. Nach dem Abfiltrieren dieses Nd. wurde auf  $50\text{ ccm}$  eingedampft u. das Cholesterin, wie angegeben, mit Digitonin gefällt. Das schließlich erhaltene Unverseifbare der  $10$ - und  $20\%$ ig. Fettmischung betrug  $0,168$  und  $0,291\text{ g}$ ; die spezifische Drehung entsprach annähernd der des optisch-aktiven Körpers des Mowrahfettes. Der Nachweis des Mowrahfettes in Schmalz kann somit nach dem angegebenen Verf. sicher geführt werden. Bei allen sesamölhaltigen Fettmischungen (Margarine) ist die Ggw. von Mowrahfett nach dem angegebenen Verf. nicht nachweisbar, da es bisher noch nicht gelang, den rechts-

drehenden Körper des Sesamöles (Sesamin) von dem des Mowrahfettes zu trennen. So weit Vff. es bis jetzt beurteilen können, ist ein weiteres besonderes Erkennungsmittel des Mowrahfettes, auch bei Ggw. aller gebräuchlichen Speisefette u. Öle — also auch des Sesamöles — der in A. unl. inaktive Körper seines Unverseifbaren. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 27. 723—31. 15/5. [14/2.] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

James N. Currie, *Über den Geschmack von Roquefortkäse*. Während des Reifens von Roquefortkäse wird eine beträchtliche Menge Fett hydrolysiert. Penicillium roqueforti bringt eine wasserlösliche Lipase hervor, durch welche hauptsächlich die Hydrolyse bewirkt wird. Bei der Hydrolyse entstehen die SS. des Milchfettes sowohl in freier als auch in gebundener Form. Von diesen SS. haben Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure und ihre rasch hydrolysierbaren Salze einen pfefferigen Geschmack und bilden die Ursache zu dem charakteristischen brennenden Geschmack des Roquefortkäse. (Journ. of Agric. Research 2. 1—14. 15/4. Bureau of Animal Industry. Sep.) JUNG.

Felix Ehrlich und Fritz Lange, *Zur Kenntnis der Biochemie der Käsebereitung*. I. *Über das Vorkommen von p-Oxyphenyläthylamin im normalen Käse und seine Bildung durch Milchsäurebakterien*. Durch Extraktion der alkal. gemachten wss. Auszüge verschiedener Käsesorten ließ sich p-Oxyphenyläthylamin in nicht unbeträchtlicher Menge isolieren. Aus 1,8 kg eines vollkommen reifen normalen entrindeten Emmentaler Käses wurden 1,37 g der salzsauren Base dargestellt. Es ließ sich aus den Käsesorten ein stäbchenförmiger Bacillus isolieren, der nach seinen Eigenschaften der Gruppe des milchsäurebildenden Bac. casei angehört, u. der beim Wachstum auf Tyrosinlsgg, denen außer Milchzucker nur die üblichen Nährsalze zugesetzt waren, p-Oxyphenyläthylamin bildet. (Biochem. Ztschr. 63. 156—69. 28/5. [9/4.] Breslau. Landw.-technolog. Inst. d. Univ.) RIESSER.

C. Mensio und E. Garina Canina, *Ursprung, Menge und Bedeutung der Milchsäure in einigen italienischen Weinen*. Die B. von Milchsäure kann verschiedene Ursachen haben, einmal durch normale Zers. von Apfelsäure in Milchsäure u. CO<sub>2</sub>, wobei der Gehalt in kleinen Grenzen bleibt, andererseits können pathologische Einflüsse (Milchsäurebakterien) eine ziemlich beträchtliche Zers. von Zucker oder anderen Extraktstoffen in Milchsäure und Essigsäure im Gefolge haben, wobei sekundär Buttersäure und andere Fettsäuren entstehen können. Bei der normalen B. geht die nichtflüchtige S. zurück, so daß der Geschmack nicht leidet, bei pathologischer B., z. B. durch Mikrocooccus malolacticus, steigt die nichtflüchtige S. — Zur Best. der Milchsäure werden 50 ccm Wein in einem 200 ccm-Rundkolben mit Wasserdampf destilliert in der Weise, daß in 50 Minuten 200 ccm Fl. übergehen. Der Kolbenrückstand wird in einer Porzellanschale nach Zusatz von 5 ccm 10%ig. BaCl<sub>2</sub>-Lsg. mit Barytwasser gegen Azolitmin neutralisiert. Nach Zusatz von weiteren 2—3 ccm Barytwasser wird 10 Minuten auf dem sd. Wasserbade erhitzt, mit verd. HCl neutralisiert u. auf 10 ccm eingengt. Überspülen in einen 100 ccm-Schüttelzylinder, auffüllen auf 25 ccm, unter Umschütteln zugeben von neutralem, 95%ig. A. bis 100 ccm, 1/2 Stde. bei 15° stehen lassen, verdampften A. ergänzen u. unter öfterem Umschütteln 2 Stdn. stehen lassen. Filtrieren unter Bedecken des Filters, 75 ccm Filtrat unter Zusatz von wenig W. in Pt-Schale zur Trockne verdampfen, Rückstand veraschen, Asche in 20 ccm W. + 20 ccm 1/4-n. HCl lösen, eben bis zum Sieden erhitzen u. mit 1/4-n. KOH zurücktitrieren (Indicator Azolitmin). Verbrauchte ccm HCl × 0,590 = g Milchsäure in 1 l, verbrauchte ccm HCl × 6,666 = Anzahl ccm in 1/4-n. Milchsäure in 1 l.



Vf. bringen zahlreiche Weinanalysen verschiedenen Säuregehaltes. Aus ihren Resultaten ziehen sie folgende Schlüsse: Milchsäure ist ein Bestandteil sämtlicher Weine, ihre Menge kann bis zu 4–5 g in 1 l betragen, sie steigt mit zunehmendem Alter des Weines. Die B. von Milchsäure setzt meistens erst nach der Beendigung der alkoh. Gärung ein, ihre Intensität variiert mit der Zus. des Weines und der Aufbewahrung des letzteren. Als Milchsäurebildner für die italienischen Weine kommt eine dem Bacterium gracile sehr nahe stehende Form in Betracht. Die Einw. auf die organoleptischen Eigenschaften der Weine werden näher diskutiert. (Staz. sperim. agrar. ital. 47. 385–409. [April]. Asti. Weinversuchsstation.) GRIMME.

G. Lopriore, *Über die Citronensäure in den Weinen*. Vf. konnte in mehreren selbst hergestellten Weinen einwandfrei Citronensäure nachweisen. (Staz. sperim. agrar. ital. 47. 431–39. [April.] Modena.) GRIMME.

Emile Fleurent, *Zur Verminderung des Klebers des französischen Weizens*. (Vgl. BALLAND, S. 68). Vf. verweist auf seine früheren, sich mit dieser Frage beschäftigenden Publikationen, z. B. C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 1313; C. 1904. I. 464 u. Bull. de la Soc. scient. d'Hygiène alimentaire etc. 2. 79. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1591–92. [2/6.\*]) DÜSTERBEHN.

## Medizinische Chemie.

W. D. Sansum und B. T. Woodyatt, *Studien über die Theorie des Diabetes*. III. *Glykolaldehyd in phlorrhizinisierten Hunden*. (Forts. von GREER, WITZEMANN, WOODYATT, Journ. of Biol. Chem. 16. 455; C. 1914. I. 1205.) Phlorrhizinisierte Hunde erhielten per os, subcutan und intravenös Glykolaldehyd; der Harn der Tiere wurde auf seinen Gehalt an N und an Dextrose analysiert. Eindeutige Resultate hat die Arbeit nicht ergeben; insbesondere hat sich die Frage, ob Glykolaldehyd im diabetischen Organismus in Glucose umgewandelt wird, noch nicht entscheiden lassen. (Journ. of Biol. Chem. 17. 521–26. Mai. Chicago. RUSH Medical College.) HENLE.

Riccardo Luzzatto, *Die Glucosurie bei experimentellen Nephritiden*. Die viele Formen von experimenteller Nephritis begleitenden, ohne Hyperglucämie auftretenden Glucosurien können wegen der Modalitäten des Verlaufes u. zum Teil auch wegen der sie begleitenden Nierenläsionen zwei Grundtypen zugeschrieben werden. Die eine Gruppe wird durch die *Cantharidinglucosurie* repräsentiert. Diese Glucosurie zeigt sich nur dann, wenn die injizierte Dosis klein ist. Kleine, wiederholte Dosen bringen jedoch die Glucosurie zum Schwinden, während die Albuminurie zunimmt. Die Geschwindigkeit, mit der die Cantharidenglucosurie eintritt, ihr vorübergehendes Bestehen, die Gefäßwrkkg. des Cantharidins machen es wahrscheinlich, daß Modifikationen der Funktionsfähigkeit und Durchlässigkeit der Nierencapillaren sich an der Erregung dieser Glucosurieform beteiligen, und daß diese mithin vom Durchgang einer anormal großen Zuckermenge durch die Nierengefäße herrührt. Die infolge der Gifte der anderen Gruppe (Uransalze, Chromate, Natriumtellurat, HgCl<sub>2</sub>, Aloiin) eintretende Glucosurie zeigt einen Verlauf, der eine schwere Läsion der aktiv funktionierenden Epithelien wahrscheinlich macht. Danach müßte der bei diesen Vergiftungen in den Harn übertretende Zucker Material sein, welches von den Epithelien infolge der Schädigung nicht wie normaler Weise verbraucht wird. Die durch diese Gifte erzeugte Glucosurie tritt, wenn auch weniger intensiv, auch beim Hungern auf. Mit dem *Vinylamin*, das eine charakteristische Form

papillärer Nephritis verursacht, wird keine Glucosurie erzeugt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 16. 18—67. 30/4. 1914. [November 1913.] Camerino. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Richard Bieling, *Der Einfluß von Extrakten endocriner Drüsen auf den Mineralstoffwechsel und das Blutbild rachitischer Säuglinge*. Die bekannten Zusammenhänge zwischen Funktion der Parathyreoidea, der Thymus und der Hypophyse mit dem Knochenwachstum veranlaßten den Vf., zu prüfen, ob der Mineralstoffwechsel rachitischer Säuglinge sich durch Injektion der Extrakte dieser Drüsen in günstigem Sinne beeinflussen lasse. Allen Extrakten gemeinsam ist ein markanter Einfluß auf das Blutbild durch Vermehrung einzelner Arten von weißen Blutkörperchen. Die Stoffwechselves., in denen N, P, Ca und Mg in Harn und Faeces bestimmt wurden, führten zu einer Verbesserung im Sinne einer merklichen Retention aller Mineralbestandteile nur bei Anwendung von Parathyreoideaextrakt (vom Hammel). Weder Thymusextrakt des Kalbes, noch Extrakt des Hypophysenvorderlappens vom Rind ergaben günstige Resultate. (Biochem. Ztschr. 63. 95 bis 117. 28/5. [24/2.] Berlin-Rummelsburg. Großes FRIEDRICHs-Waisenhaus.) RIESSER.

### Agrikulturchemie.

Alexander Kossowicz, *Die Einwirkung organischer Stoffe auf die Nitrifikation und Denitrifikation im Ackerboden*. Der Einfluß der organischen Stoffe auf die Nitrifikation u. Denitrifikation wurde an einem humusreichen Schwemmlehm (alter Seeboden) von Experimentalfäktet untersucht. Die Ergebnisse waren folgende: 1. Nitrifikation: Stroh wirkt erst in sehr großen Mengen hemmend. Stroh + Pepton hemmen nicht so sehr, wie Pepton allein. Getrockneter Dünger hat eine geringe hemmende Wrkg.; derselbe + Stroh hemmt kräftiger, als Stroh + alter Dünger.

Denitrifikation: Stroh beschleunigt in hohem Grade die Zers. von Salpeter. Stroh + Pepton wirkt auf dieselbe Weise, aber hernach tritt eine kräftige Nitrifikation des bei der Zers. des Peptons gebildeten Ammoniakstickstoffs ein. Stroh + Dünger beschleunigt die Denitrifikation in noch höherem Grade, als Stroh allein.

Um die Nitrifikation und Denitrifikation gleichzeitig vor sich gehen zu lassen, wurde eine Versuchsreihe angeordnet, bei welcher  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{KNO}_3$  zugleich zugesetzt wurden. Im großen und ganzen traten ungefähr dieselben Verhältnisse zutage, wie bei den Nitrifikationsverss. mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  allein (vgl. Tabellen im Original). Kohlenhydrate haben keinen besonders günstigen Einfluß auf die Nitrifikation gehabt. Der hemmende Einfluß des Peptons steigt mit der zugesetzten Peptonmenge. Nach der hemmenden Einw. auf die Nitrifikation geordnet, erhält man folgende Reihe, in welcher der hemmende Einfluß stufenweise abnimmt: 1. Pepton, 2. Asparagin, 3. Acetamid, 4. Ammoniumacetat, 5. Harnstoff. Je leichter also die organischen Verbb. zu ersetzen sind, um so schneller geht ihr hemmender Einfluß auf den Nitrifikationsprozeß vorüber. Aus weiteren Verss. unter Zusatz von Pepton geht hervor, daß nach Peptonzusatz eine Nitrifikation, bezw. Denitrifikation erst dann in Gang kommt, wenn aller Pepton-N in Ammoniak-N übergeführt ist; die Nitrit- u. Nitratbildung beginnen fast stets gleichzeitig. Keine der beiden (Nitrit- und Nitrat-) Bakteriengruppen greift eher ein, als bis die bei der Spaltung des Peptons gebildeten Aminosäuren bis zum  $\text{NH}_3$  zers. sind. Ähnliche Verhältnisse kommen bei Zusatz von Dextrose zur Erscheinung. Allgemein kommt bei Ggw. ll. organischer Verbb. keine Nitrifikation in Gang, ehe diese Verbb. vollständig mineralisiert sind (vgl. dazu LEMMERMANN, FISCHER etc., Landw. Jahrb.



41. 775; C. 1912. I. 941). (Ztschr. f. Gärungsphysiologie 4. 1—48. [Januar.] Wien. Sep. vom Vf.) SCHÖNFELD.

C. Lumia, *Einwirkung mineralischer Dünger auf die Aktivität einiger Bodenbakterien*. Vf. faßt die Resultate seiner Verss. wie folgt zusammen: Fehlt dem Kulturboden  $P_2O_5$  oder  $K_2O$ , so ist die Aktivität der Fermente gleich Null. Sämtliche untersuchten Phosphate hatten eine fördernde Wrkg., am meisten Thomasmehl. Perphosphate wirkten hemmend, wohl infolge ihres Gehaltes an freier  $H_2SO_4$ . Die Hemmung wird jedoch durch gleichzeitige Gabe von  $CaCO_3$  aufgehoben.  $K_2SO_4$  und  $KCl$  stehen in ihrer Wrkg. den Phosphaten nahe, Leucit war ohne Einw. Vf. glaubt, das geschilderte Verhalten der Bakterien als ausgezeichnetes Mittel zur Differenzierung von leicht assimilierbaren Düngern von schwer l. benutzen zu können. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 738—46. 3/5.) GRIMME.

J. D. E. Holmes, *Die Behandlung von infektiöser Blutvergiftung beim Vieh durch Anwendung von Jod, sowie Mitteilungen über die Chemotherapie von Rinderpest und Blutvergiftung*. Experimentelle Verss. über die Behandlung von Rinderkrankheiten in Indien. Aus dem reichlichen Tabellenmaterial läßt sich folgern:  $KMnO_4$  hat bei Blutvergiftung nicht den gewünschten Desinfektionserfolg, bei der Jodbehandlung kam ein größerer Prozentsatz wieder durch. Bei Rinderpest war  $KMnO_4$  ganz ohne Heilwirkung, Jod wirkte bedeutend besser, während bei der Behandlung von Phenol von 10 Versuchstieren nur 3 durchkamen. (Mem. Dept. of Agric. in India 2. 81—104. April 1914. [4/10. 1913.] Muktesar. Sep. vom Vf.) GRIMME.

D. Sidersky, *Die Verwendung der Melasse in der Ernährung des Rindviehes*. (Vortrag auf dem Kongresse zu Paris am 20. u. 21/3.) Vf. bespricht die Zunahme der Verwendung von *Melassefuttermitteln* in Frankreich, ihre Zus. und die Darst. eines solchen Mittels unter Zuhilfenahme von Weintrestern. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 31. 750—54. April.) RÜHLE.

## Mineralogische und geologische Chemie.

Laura Hezner, *Analyse eines Granats in Asbest vom Binnental*. Smaragdgrüner, durchsichtiger, schöne Rhombendodekaeder bildender *Andradit*. Formel:  $117Ca_3Fe_3Si_3O_{11} + 1Ca_3Al_3Si_3O_{11} + 1(Mg, Mn)_3Fe_2Si_3O_{11}$ .

$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	MnO	CaO	MgO	$H_2O$ (110 —)	$H_2O$ (110 +)	Summe
35,40	0,45	31,19	0,08	32,91	0,18	0,03	0,24	100,48.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 325. 1/6. Zürich.)

ETZOLD.

Silvia Hillebrand, *Über Ägirin und Babingtonit*. Ägirin von Brevik, fast frei von fremden Beimengungen, hat D. 3,558 und Zus. 1. Die Erörterung dieser Analyse führt zu der bereits von TSCHERMAK geäußerten Ansicht, daß im Ägirin die Silicate  $Si_2FeNaO_8$  u.  $Si_2AlCaO_8$  in einer Krystallform, die in den Winkeln von jener des Augits nur wenig abweicht, jedoch eine andere Ausbildung darbietet, isomorph gemischt sind, und daß außerdem noch die im Augit nachgewiesenen aluminiumfreien u. aluminiumhaltigen Verbb. als Begleiter hinzutreten. — *Babingtonit* von Arendal mit D.<sup>10</sup> 3,351 hat die Zus. 2. Es wird gefolgert, daß er als ein Doppelsalz  $2Si_2Ca_2O_8 + Si_2Fe_2CaO_8$  aufzufassen ist, welches der isomorphen Mischungsreihe der beiden Silicate angehört und gewöhnlich von einer geringen Menge des ersten Silicats begleitet wird. Verss., aus dem Ägirin und Babingtonit

eine Kieselsäure in der Art darzustellen, wie es TSCHERMAK bei den Zeolithen angegeben hat, führten nicht zu befriedigenden Resultaten.

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Summe
1.	51,08	0,66	0,80	29,30	2,29	1,11	2,54	11,50	1,04	100,32
2.	52,57	—	—	15,03	6,61	6,62	19,85	—	—	100,88.

(TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 32. 247—64.)

ETZOLD.

**Amalie Weich, Verhältnis von FeSiO<sub>3</sub> und MgSiO<sub>3</sub> der rhombischen Pyroxene in Erstarrungsgesteinen.** Es zeigt sich, daß die optische Unters. zu denselben Resultaten führt wie die chemische. Innerhalb der Gesteinsgruppen schwankt zwar bei den einzelnen Gesteinsvorkommnissen der Gehalt des rhombischen Pyroxens an FeSiO<sub>3</sub> ziemlich beträchtlich, keineswegs aber so stark, wie nach manchen Angaben zu erwarten wäre. Als mittlerer Gehalt der rhombischen Pyroxene an FeSiO<sub>3</sub> ergab sich für die Syenite 50, Diorite 30, Biotithornblendegabbros 45, Gabbros 31, Peridotite 14, Trachyte 53, Hornblendeglimmerandesite 46, Pyroxenandesite 44, Basalte 25,5 u. Limburgite 13%. Ein Unterschied im FeSiO<sub>3</sub>-Gehalt seines rhombischen Pyroxens existiert hiernach zwischen einem Tiefgestein und seinem äquivalenten Ergußgestein nicht, dem Druck kommt also für die Natur der ausgeschiedenen Pyroxene keine Bedeutung zu. Was die Abhängigkeit von der Basizität anlangt, so kann in den sauersten untersuchten Gesteinen der Gehalt des FeSiO<sub>3</sub> bis 58% gehen, in dem einen oder anderen der Mg-reichsten Gesteine aber bis gegen 0 sinken. Bestätigt hat sich auch, daß sich in den Gesteinen zwar die MgSiO<sub>3</sub>-reichsten Glieder der rhombischen Pyroxene finden, daß aber die das Fe-reiche Ende darbietenden Mischungen fehlen. Die ermittelten Daten wurden in einem OSANNschen Dreieck auch graphisch dargestellt. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 32. 423—47.)

ETZOLD.

**Henri Pecker, Der Hammam-el-Djerab in der Nähe von Biskra.** Der Hammam-el-Djerab ist ein See in der Nähe von Biskra von sehr hohem Salzgehalt. Trockenrückstand bei 160°: 58,85, bei Rotglut: 58,05, Ca: 1,039, Mg: 0,388, K: 0,062, Na: 20,467, SO<sub>3</sub>: 9,569, Cl: 26,625. Diese Werte entsprechen etwa einem Gehalt von 43,875 g NaCl und 10,116 g wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pro l. Auswitterungen in der Nähe dieses Sees bestanden aus 84,60% NaCl, 10,40% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 5% CaSO<sub>4</sub>. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 9. 547—50. 1/6. Bône. Militärhospital.)

DÜSTERBEHN.

## Analytische Chemie.

**Marchadier und Goujon, Einfaches Mittel zur Schätzung der Stärke des Geruchs von pulverigen Substanzen.** Die Methode, welche hauptsächlich zum Nachweis verdorbener Mehle dienen soll, wird wie folgt ausgeführt: 50 g Mehl werden in einem 500 cem-Kolben mit Glasstopfen mit 25 g frischer und gesunder Kleie längere Zeit geschüttelt. Nach 4-tägigem Stehen bei 20° schüttelt man abermals kräftig durch u. sibt das Mehl von der Kleie. Die Geruchsprüfung wird nun in den meisten Fällen ergeben, daß das Mehl geruchlos geworden ist, während die Kleie den Geruch angenommen hat. Riecht das Mehl noch, so wird das Verf. mit neuer Kleie wiederholt. Je mehr solche Ausschüttlungen nötig sind, desto stärker der Geruch. (Ann. des Falsifications 7. 259—60. Mai. Le Mans. Städt. Untersuchungsamt.)

GRIMME.



E. Kedesdy, *Über die titrimetrische Bestimmung freier schwefliger Säure*. Zur Titration freier schwefliger S. ist, entgegen der bisherigen Annahme, Phenolphthalein als Indicator nicht geeignet, da der Eintritt der Rötung nicht mit Sicherheit beobachtet werden kann. Da auch ein weiterer Zusatz an Natronlauge die Intensität der Färbung nur ganz allmählich verstärkt, so muß geschlossen werden, daß, falls nicht ein Ausbleichen des bei der Rk. gebildeten roten Farbstoffs stattgefunden hatte, die Rk. beim Eintritt der Rotfärbung noch nicht bis zur vollkommenen B. des neutralen Salzes vorgeschritten ist, sondern, daß sich noch saures Sulfit in der Lsg. befindet. Daß eine Bleichwrkg. nicht vorliegt, kann dadurch nachgewiesen werden, daß eine beträchtliche Vermehrung des Indicators auf das Deutlichwerden der Färbung ohne Einfluß ist. Die ursprüngliche Rotfärbung verschwindet nach dem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und tritt nach weiterem Zusatz von NaOH wieder auf. Der Farbenumschlag ist also an keinen genau definierten chemischen Zustand gebunden. — Nach dem neuen Verf. des Vfs., welches hauptsächlich zur *Best. der schwefligen Säure in Oleum* ausgearbeitet worden ist, braucht man nur eine Normallsg., nämlich Natronlauge. Man titriert mit dieser (unter Anwendung von Methylorange als Indicator) bis zur Gelbfärbung; in der Lsg. befindet sich jetzt neben Sulfat Bisulfit; gibt man dann die genügende Menge Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so wird das Bisulfit in Sulfat u. freie Schwefelsäure übergeführt. Der nun bis zur erneuten Gelbfärbung erforderliche Zusatz von Natronlauge entspricht der Hälfte der ursprünglich vorhandenen schwefligen S. (Chem.-Ztg. 38. 601—2. 12/5.)

BLOCH.

Icilio Guareschi, *Nachweis von Bromiden in Gegenwart von Sulfoeyanaten und Ferrocyaniden; Einwirkung von Chromsäure auf Bromcyan*. (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 490—95. — C. 1914. I. 815.)

GRIMME.

Edmund Albert Letts und Florence Williamson Rea, *Ein außerordentlich empfindliches, colorimetrisches Verfahren für Nachweis und Bestimmung von Nitraten und Nitriten*. Die Intensität der blauen Farbe bei der *Diphenylaminrk.*, zu deren Ausführung man zweckmäßig vom *Diphenylbenzidin* (KEHRMANN, MICEWITZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2641; C. 1912. II. 1538) ausgeht, wird durch erhöhte Temp. und verlängerte Zeitdauer verstärkt und hängt auch von der Menge der angewandten Reagenzien ab. Diese Verhältnisse müssen berücksichtigt werden, wenn man diese Rk. zur *quantitativen Best. von Nitraten* benutzen will, wozu sie bei sehr stark verd. Lsgg., etwa 1:100000, geeignet ist. Zur Vorbereitung der Analyse verd. man 0,1 cem der Nitratlsg. in einem 20 cem-Porzellantiegel mit W. auf 0,5 cem und fügt 1,2 cem  $H_2SO_4$  und 0,3 cem einer Lsg. von 0,01 g Diphenylbenzidin (WIELAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3300; C. 1913. II. 2117) in 50 cem  $H_2SO_4$  hinzu. Nachdem die zu untersuchende Lsg. so weit verd. ist, daß die Farbe nach 10 Min. noch den Boden des Tiegels sehen läßt, stellt man 6 Tiegel in eine Schale mit W., gibt man in 3 Tiegel 0,1, 0,2 und 0,3 cem einer auf das 100-fache verd. Lsg. von 0,361 g  $KNO_3$  in 1 l W. und in die 3 anderen entsprechende Mengen der zu unters. Lsg., fügt dann die Reagenzien hinzu und vergleicht nach 10 Min.,  $\frac{1}{2}$ , und 1 Stde. die entstandenen Färbungen. Die Diphenylbenzidinlsg. soll nicht länger als eine Woche aufgehoben werden, da sie allmählich blau wird. *Nitrite* werden mit  $KMnO_4$  titriert; die Menge gleichzeitig vorhandenen Nitrats ergibt sich aus der Differenz. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1157—61. April. Belfast. Queens Univ. Chem. Labb.)

FRANZ.

A. Quartaroli und A. Rogai, *Über die Verwendung von Ammoniumcitrat zur Bestimmung von Phosphorsäure*. Systematische Unterss. über die Fehlerquellen bei

der Best. von  $P_2O_5$  in Thomasmehlen ergaben, daß die verschiedensten in Betracht kommen, z. B. Fällung von Ferriten, resp. Citroferriten des Mg und unvollständige Ausfällung der  $P_2O_5$ . So deuten nicht vollständig weiße Aschen von  $Mg_3P_2O_7$ , fast stets auf Verunreinigungen mit Fe hin, welche mit Vorteil mittels Cupferron entfernt werden können. Dem entgegen steht nur der hohe Preis des Reagenses, wodurch die Handelsanalyse sehr verteuert wird. In den etwas selteneren Fällen, daß Phosphate des Fe oder Al vorliegen, ist die Citratmethode überhaupt nicht anwendbar. (Staz. sperim. agrar. ital. 47. 410—26. [22/4.] Pisa. Landwirtsch.-chem. Lab. d. Univ.) GRIMME.

O. Brunck, Zur Bestimmung des Nickels mit Dimethylglyoxim. Macht man eine mit Dimethylglyoxim versetzte Kobaltlsg. ammoniakalisch, so entsteht ein ll. komplexes Co-Salz, ist aber gleichzeitig Ferrisalz in größerer Menge zugegen, so entsteht auch in Ggw. von Weinsäure ein voluminöser Nd. einer Eisen-Kobaltverb. des Dimethylglyoxims, der beim Filtrieren die Filterporen verstopft. Sind in der Eisen-Kobaltlsg. nur Ferroionen vorhanden, so bleibt sie auf Zusatz von Dimethylglyoxim u. Ammoniak klar. Der unl. Eisen-Kobaltn. entsteht durch Oxydationswrkg. des Ferrisalzes. Daraus erklären sich die häufig erwähnten schlechten Resultate bei der Analyse von Kobalt-Nickelstahl. Die Best. des Ni in Ggw. von Fe und Co gelingt ohne weiteres bei der Fällung aus essigsaurer Lsg., wobei die Reduktion des Eisens auch bei Abwesenheit von Co Vorbedingung ist. Will man das Ni aus ammoniakalischer Lsg. fällen, so reduziert man die konz. Lsg. durch Erhitzen mit schwefliger S. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 315—18. 2/6. [25/3.] Chem. Lab. der Bergakademie Freiberg i. S.) JUNG.

A. Sieverts und W. Wippelmann, Die schnellelektrolytische Trennung des Kupfers von Arsen. Die Trennung des Kupfers von Arsen aus ammoniakalischer Lsg. gelingt, wenn das Arsen fünfwertig vorhanden ist. Aus solchen Lsgg. läßt sich das Kupfer mit hoher Stromdichte eisenfrei abscheiden. Bei Anwendung der konzentrischen Netzelektroden von A. FISCHER waren folgende Versuchsbedingungen günstig: Volumen des Elektrolyten 125 ccm, enthaltend 5%  $NH_3$  u. 2%  $NH_4NO_3$ ; Temp. etwa 90°; Geschwindigkeit des Glasrührers 500—550 Touren; Stromstärke 5 Amp.; Dauer der Elektrolyse 15 Min. für 0,3 g Cu; Auswaschen unter Stromschluß. Da bei der Elektrolyse die Arsensäure nicht reduziert wird, so kann sie in der von Cu befreiten Fl. durch Fällung mit Magnesiamischung bestimmt werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 87. 169—74. 26/5. [18/3.] Lab. f. ang. Chem. der Univ. Leipzig.) JUNG.

C. W. Miller und A. E. Taylor, Über Reduktion von Ammoniummolybdat in saurer Lösung. Zusammenstellung chemischer Körper, die imstande sind,  $NH_4$ -Molybdat in saurer Lsg. unter Entw. einer blauen Färbung zu reduzieren. Die Rk. eignet sich besonders zum Nachweis von Lävulose im Harn. (Journ. of Biol. Chem. 17. 531—35. Mai. Philadelphia. University of Pennsylvania.) HENLE.

Theodor Merl, Über die Verwendbarkeit der „Vakuumdestillation“ beim Ameisensäurenachweis. Für die Feststellung kleiner und kleinster Ameisensäuremengen ist es unerläßlich, die B. sekundärer Ameisensäure durch Zuckerzers. zu verhindern. FINCKE (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 255; Biochem. Ztschr. 51. 253; C. 1912. I. 1584) hat gezeigt, wie man diese Fehlerquelle vermeiden u. die B. von Ameisensäure während der Dest. saurer zuckerhaltiger Fl. auf ein praktisch zu vernachlässigendes Maß herabdrücken kann. Vf. beabsichtigte darzutun, daß es doch möglich ist, aus sauren, stark zuckerhaltigen Fl. Ameisensäure abzuscheiden, ohne daß während der Dest. eine B. der S. erfolgt. Es gelingt dies bei Einhaltung



ähnlicher Konzentrationsverhältnisse, wie sie FINCKE (l. c.) vorschreibt, durch Dest. unter vermindertem Druck. Zur Dest. wurde die gewöhnliche von ANSCHÜTZ und REITTER („Die Destillation unter vermindertem Druck“ im Laboratorium. 2. Aufl. Bonn 1895) beschriebene Anordnung des App. in der von WELDE etwas abgeänderten Form benutzt. Die Verss., wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, zeigten, daß bei der Vakuumdest. unter Wasserdampfzuleitung geringe B. von Ameisensäure eintritt, nicht dagegen bei der gewöhnlichen Vakuumdest.

Bei der Prüfung verschiedener, reiner *Honige* wurde das Durchdestillationsverf. von FRICKE (l. c.) als brauchbar erkannt, so daß man ohne besondere Veranlassung bei Honigen das Vakuumverf. nicht heranzuziehen braucht. Bei 29 Proben Honig wurde gefunden nach dem Verf. von FINCKE 0,00065—0,00939 g Ameisensäure in 100 g Honig, bei 3 Heidehonigen 0,0358—0,0383, bei 6 Kunsthonigen 0,0802—0,0969, bei Invertzuckerraffinade 0,0069. Zur Entscheidung der Frage, woher die geringen im Bienenhonige vorkommenden Mengen Ameisensäure stammen, wurden im Winter 400 Bienen durch Kälte getötet u. jede in 2 Teile geschnitten (Kopf und Thorax einerseits, Hinterleib andererseits). Die vereinigten Mengen der gleichartigen Teile wurden getrennt für sich in genau gleicher Weise auf etwaigen Ameisensäuregehalt geprüft. Dazu wurden die Teile in einer Reibschale zerdrückt, mit destilliertem W. verrieben, am Rückflußkühler auf 73° erwärmt (Eiweißgerinnung), nach dem Abkühlen mit 1 g Weinsäure versetzt und bei 10 bis 15 mm Hg-Säule bei 60° in üblicher Weise destilliert. Die beiden Destillate von je etwa 1500 ccm wurden mit CaCO<sub>3</sub>-Brei versetzt, dann wurde am Rückflußkühler einige Zeit gekocht, filtriert u. das eingedampfte Filtrat mit HgCl<sub>2</sub> behandelt. Es gelang in keinem der beiden Destillate, Ameisensäure auch nur in Spuren nachzuweisen. Während des Winters kann also der Körper der Biene nicht die Quelle des Ameisensäuregehalts des Honigs sein. Mittels des Vakuumverf. gelingt es auch, *Benzoessäure*, *Salicylsäure* und *Zimtsäure*, bei einem Gehalte von 0,25—0,5—1,0 mg der SS. in 100 ccm Fl., im Destillat einwandfrei nachzuweisen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 27. 733—43. 15/5. [20/3.] München. Kgl. Unters.-Anst.) RÜHLE.

**E. Baur und G. Trümpler, Über die colorimetrische Bestimmung von Kreatin.** Nach den in der Literatur vorliegenden Äußerungen darf man das auf der JAFFÉschen Rk. beruhende FOLINSche Verf. für die Best. des *Kreatinins* als hinreichend zuverlässig ansehen, sofern solche Körper abwesend sind, die die JAFFÉsche Rk. ähnlich dem *Kreatinin* geben. Für Fleischextrakte ist diese Voraussetzung nach BAUR u. BARSCHALL (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 24. 552; C. 1906. II. 1351 u. 1911. II. 1367) im allgemeinen erfüllt. Bedenken gegen das Verf. gründen sich hauptsächlich auf Unstimmigkeiten der in der Literatur vorhandenen Angaben über die Überführung des *Kreatins* in *Kreatinin*. Die bisherigen Angaben hierüber lassen den Zusammenhang der diese Überführung bestimmenden Umstände (Zeit, Temp., Säurekonzentration, Kreatinmenge und Säuremenge) nicht erkennen. Vff. haben durch Ermittlung dieses Zusammenhanges diese Lücke auszufüllen beabsichtigt. Das Ergebnis ihrer Unters., deren Einzelheiten im Original nachzulesen sind, führte zu folgender Vorschrift für die Best. des Kreatin- und Kreatiningehaltes in Fleischextrakten: A) Best. des präformierten *Kreatinins*. 10 g des Extraktes löst man in 100 ccm W. u. pipettiert von der Lsg. je nach ihrer Stärke 5—10 ccm ab, die man mit 15 ccm Pikrinsäure u. 5 ccm 10%ig. NaOH versetzt; dann wartet man 7 Min., verd. mit W. von möglichst 17° auf 500 ccm u. mißt die Farbstärke dieser Lsg. gegen  $\frac{1}{2}$ -n. HKCrO<sub>4</sub>-Lsg. Verwendet wurde dazu ein Tauchcolorimeter von F. KÖHLER (vgl. Original). Bei zu großer Farbstärke verd. man die Extrakt-lsg. und nicht die *Kreatininpikrat*lsg. Die abgelesenen Schichtdicken ergeben an

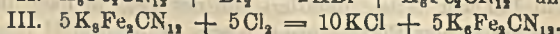
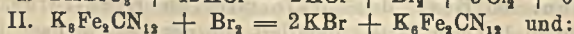
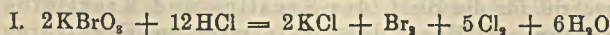
Hand der für den verwendeten Meßapp. festgestellten Eichkurve die Menge des präformierten Kreatinins.

B) Best. des Gesamtkreatinins. 10 g des Extraktes löst man in 100 ccm n. HCl u. erhitzt in einem Kolben während 4 Stdn. im Wasserbade bei 97°. Dann verd. man so weit, daß 5 oder 10 ccm der Lsg. 5—10 mg Kreatinin enthalten (gewöhnlich wurde auf 250 oder 500 ccm verd.), mißt 5 oder 10 ccm der Lsg. ab und neutralisiert darin die HCl mit NaOH oder, besser, entfernt sie durch Abdampfen; dann fügt man 15 ccm gesättigte wss. Pikrinsäurelsg. u. 5 ccm 10%ig. NaOH zu, verd. nach 7 Min. auf 500 ccm und mißt im Colorimeter die Farbstärke. Aus dem Unterschiede der nach A) und B) gefundenen Werte, multipliziert mit 1,16, erhält man den Gehalt an wasserfreiem Kreatin. Doppelbest. ergaben gut übereinstimmende Werte. Nach diesem Verf. ausgeführte Bestst. ergaben bei:

Marke des Fleischextraktes	Präformiertes Kreatinin. %	Kreatin. %
„Neues Fleischextrakt mit der Flagge“ . . . . .	4,2	2,7
ARMOURS Fleischextrakt . . . . .	1,4	2,0
LIEBIGS Fleischextrakt, dunkel aus 1908 . . . . .	2,07	3,77
„ „ „ hell aus 1908 . . . . .	3,72	2,09
„ „ „ aus 1909 . . . . .	0,76	5,58
„ „ „ 1912 angekauft . . . . .	3,60	3,13
„ „ „ in Kugeln, 1913 angekauft . . . . .	5,65	1,38
„Bullox“ (KEMMERICHs) Fleischextrakt, 1912 angekauft . . . . .	3,42	2,39
„ „ „ 1913 angekauft . . . . .	2,7	5,0
Fleischextrakt „Marke Dampfschiff“ . . . . .	4,5	2,8
„ „ der Oranienburger Eiswerke . . . . .	4,6	1,7
„ „ aus dem Handel (Antwerpen) . . . . .	1,47	1,72
„ „ „ „ (London) . . . . .	1,24	1,09
„ „ „ „ „ . . . . .	2,33	1,82

Auch in selbstangefertigten Fleischextrakten (12 Proben; vgl. Original) wurden teilweise recht erhebliche Schwankungen sowohl des präformierten Kreatinins (2,3 bis 7,0%), als auch des Kreatins (0,75—7,50%) festgestellt. Aus 1000 g gutem, europäischem Schlachtfleisch werden nach den Erfahrungen der Vf. etwa 30—35 g Extrakt mit 7,5—8,9% Gesamtkreatinin erhalten. Die Aufstellung einer Normalzahl für den Gesamtkreatinidgehalt als analytischer Wertmesser für Fleischextrakte erscheint nicht angängig, solange die gefundenen Unterschiede nicht aufgeklärt sind. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 27. 697—713. 15/5. [8/2.] Zürich. Physikal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) RÜHLE.

L. L. de Koninck und N. Joassart, *Die oxydimetrische Bestimmung von Ferrocyaniden mit Alkalibromaten*. Bei der Best. von Ferrocyaniden durch Titration mit  $\text{KBrO}_3$  übt die Acidität der Lsg. einen großen Einfluß aus. Sobald der Gehalt an HCl (D. 1,095) 25 ccm in 100 ccm übersteigt, muß ein großer Überschuß an  $\text{KBrO}_3$  verwendet werden. Dies ist leicht zu erklären, wenn man annimmt, daß die Einw. von  $\text{KBrO}_3$  in 2 Phasen verläuft:



Bei einem Überschuß von S. entwickelt sich ein Teil des  $\text{Br}_2$ , ohne mit dem Ferrocyanid zu reagieren. Die Acidität darf nach der Titration nicht höher, als normal sein. Die Titration mit Permanganat (Eisenalaun als Indicator) liefert sehr gute Resultate, wenn man die schwefelsaure Lsg. mit einem Überschuß von Per-



manganat versetzt und mit Ferrocyanid zurücktitriert. (Bull. Soc. Chim. Belgique 28. 144—48. Mai. Analyt.-chem. Lab. d. Univ. Lüttich.) SCHÖNFELD.

G. Grube und J. Krüger, *Über die titrimetrische Bestimmung des Cyanamids*. Die Methode von KAPPEN (Landw. Vers.-Stat. 70. 445) zur titrimetrischen Bestimmung des Cyanamids wurde experimentell geprüft und mit der Methode CAROS (vgl. CARO und SCHÜCK, Ztschr. f. angew. Ch. 23. 2405; C. 1911. I. 875) verglichen. Es hat sich ergeben, daß man die bei der KAPPENSchen Methode sich durch Polymerisation des Cyanamids durch das zugesetzte Ammoniak ergebenden Fehler ausschließen kann, wenn man zu der schwach sauren Cyanamidlg. zunächst Silbernitratlg. zusetzt u. dann erst die Lsg. schwach ammoniakalisch macht. Auch die CAROSche Methode führt man zweckmäßig so aus, daß man die Cyanamidlg. zunächst sehr schwach essigsauer macht u. dann das ammoniakalische Silberacetat zusetzt. Bei dieser Arbeitsweise erhält man mit beiden Methoden gut übereinstimmende Resultate. Aus weiteren Verss. über den Einfluß von Ammoniak auf die Cyanamidlg. geht hervor, daß sich das Cyanamid auf den angegebenen Wegen genau bestimmen läßt, wenn freies Ammoniak oder Ammoniumsalze nicht in größeren Mengen gegenwärtig sind, da durch die Löslichkeit des Cyanamidsilbers in Ammoniak und Ammoniumsalzlgg. erhebliche Fehler entstehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 326—27. 9/6. [22/4.] Lab. f. Elektrochem. u. physik. Chem. der Techn. Hochsch. Dresden.) JUNG.

E. Pinoff und K. Gude, *Einfacher qualitativer und quantitativer Nachweis der Lävulose neben anderen Zuckerarten*. Qualitativ läßt sich Lävulose neben anderen Zuckerarten einwandfrei nachweisen, wenn man die Ammoniummolybdatreaktion (PINOFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3308; C. 1905. II. 1555) etwas abgeändert ausführt. Es werden 6 g Ammoniummolybdat in 5 ccm W. bei Siedehitze gelöst, auf 40° abgekühlt u. diese Lsg. zu 5 ccm der zu untersuchenden Fl. gefügt. Die Lsg. wird bei 40° 15 Minuten im Wasserbad erhitzt, worauf Blaufärbung eintritt, falls Lävulose zugegen ist. Zu einer colorimetrischen quantitativen Best. läßt sich diese Rk. nicht ausgestalten, weil die Intensität der Blaufärbung nicht im gleichen Verhältnis zu der Lävulosemenge steht. Dagegen läßt sich die Diphenylaminrk. zu einer quantitativen, spektralanalytischen Methode zum Nachweis der Lävulose verwenden. Eine Lävulose enthaltende Fl. gibt mit einem A.-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gemisch und Diphenylamin eine rote Färbung, die nach kurzer Zeit in Dunkelblau übergeht. Im Spektralapp. gibt die Lsg. eine breite Absorptionsbande von der Wellenlänge  $\mu = 500-550$ , während der rote Teil des Spektrums abgedeckt ist. Die Intensität der Blaufärbung ist abhängig von der Menge Lävulose. Das Reaktionsprod. ist ein Farbstoff, der leicht aus der wss. Lsg. ausgeschieden werden kann. Die Rk. gestattet, noch 0,036% Lävulose in wss. Lsg. deutlich anzuzeigen. 2,5 ccm lävulosehaltige Lsg., 2,5 ccm A. 96%ig., 10 ccm A.-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gemisch (750 ccm A. und 200 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, D. 1,84), 0,1 g Diphenylamin werden 15 Min. auf 70° erhitzt, dann noch 3 Min. im Kochen erhalten, abgekühlt in ein HEHNERSches Colorimeter gegossen, dann mit A. verd., bis die Lsg. hellblau ist und gerade noch im Spektralapp. die Absorptionsbande erkennen läßt. Multipliziert man den Verdünnungsgrad +1 mit 0,036, so erhält man die in der ursprünglichen Lsg. enthaltene Menge Lävulose in %. (Chem.-Ztg. 38. 625—26. 16/5. Chem. Unterrichts-lab. d. Vereins junger Drogisten Görlitz.) JUNG.

E. P. Häußler, *Die Berechnung der fettfreien Trockenmilchsubstanz in Milch- und Rahmschokoladen*. Vf. bestimmte einerseits den Caseingehalt nach BALER und NEUMANN durch Ausziehen mit Na-Oxalatlg. und Fällen mit Eg. in Ggw. von

Uranacetat, andererseits den Milchzuckergehalt wie folgt: 5 g entfettete Schokolade werden mit W. in einem Meßkolben erwärmt, nach Zusatz von  $\text{CuSO}_4$ -Lsg u. KOH (gemäß Vorschrift des Schweiz. Lebensmittelbuchs) zum Volumen aufgefüllt u. im Filtrate der reduzierende Zucker bestimmt und als Milchzucker berechnet. Vom Resultat werden 0,3 g abgezogen. Aus beiden Werten läßt sich die fettfreie Trockensubstanz mit ziemlicher Genauigkeit berechnen, unter der Annahme, daß sich in Milch Eiweißstoffe: Milchzucker: Asche wie 1:1,3:0,21 verhalten. Die Caseinwerte sind vorher durch Multiplikation mit 1,111 auf Milcheiweißstoffe umzurechnen. Die Berechnungen ergaben bei 6 Proben schweizerischer Milchschokoladen eine ganz gute Übereinstimmung, die größte Differenz betrug 2,4%. Vf. führt dies darauf zurück, daß obiges Verhältnis nicht ganz konstant ist, obwohl er an 21 Milchanalysen nachweisen konnte, daß es ganz gut den Mittelwerten entspricht. (Pharm. Zentrallhalle 55. 571—73. 18/6.) GRIMME.

Ezio Comanducci, *Nochmals über meine Methode zum Nachweis der Wässerung von Milch*. Vf. weist die Einwände CORRADI (Boll. Chim. Farm. 51. 33; C. 1912. II. 1581) zurück und bringt neue Beweise für die Brauchbarkeit seiner Methode. Da die Werte für Lactose ziemlichen Schwankungen unterworfen sind, so gibt Vf. an, daß die Berechnung der Wässerung aus der Drehung des Serums erst bei Verfälschungen über 10% wirklich eindeutige Resultate ergibt. (Boll. Chim. Farm. 53. 67—69. 31/1. Neapel. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.) GRIMME.

H. Beer, *Die Bedeutung der Stallprobe für die Beurteilung der Milch*. Die Versuchsergebnisse werden vom Vf. folgendermaßen zusammengefaßt: Bei großen Differenzen im Fettgehalt u. in der D. kann die Stallprobe nicht zur Feststellung einer Verfälschung dienen. Die Probe kann gute Dienste zur Entlastung, nicht aber zur Belastung bei einem Verfälschungsverdacht leisten. Eine Verfälschung der Milch mit geringen Wassermengen läßt sich durch die Stallprobe nur in Ausnahmefällen feststellen. (Pharmaceutisch Weekblad 51. 751—60. 13/6.; Chemisch Weekblad 11. 550—59. 13/6.) SCHÖNFELD.

C. J. Koning und W. C. Mooij jun., *Die Bedeutung der Stallprobe für die Beurteilung der Milch*. Die zahlreichen Untersuchungsergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. Die Ursachen, welche die Zus. der Milch beeinflussen, üben nicht immer denselben Einfluß aus. Auf die Zus. u. Veränderung der Milch üben auch unbekannte Faktoren einen Einfluß aus. Beim Nachweis einer Verfälschung ist auf den Fettgehalt kein großes Gewicht zu legen. Vor allem muß auf die D. der Milch, den Gefrierpunkt, die fettfreien, festen Stoffe, die Polarisation, den Zuckergehalt, D. der Molken u. auf die Refraktion geachtet werden. Am meisten konstant bleiben unter allen möglichen Einflüssen der Gefrierpunkt, die Polarisation, der Zucker und die fettfreie Trockensubstanz. Der Cl-Gehalt, die D. der Molken und die Refraktion weisen kleine Schwankungen auf, welche sich auch in einem Milchgemisch widerspiegeln. Der Stallprobe kommt ein großer Wert zu, wenn die Analysenzahlen in Zusammenhang gebracht werden. (Pharmaceutisch Weekblad 51. 761—95. 13/6.; Chemisch Weekblad 11. 518—50. 13/6. Lactobiolog. Lab. Bussum.) SCHÖNFELD.

Domenico Ganassini, *Nochmals über meine chemische Blutreaktion*. Polemik gegen verschiedene Angriffe von BELUSSI und PAZIENTI. (Boll. Chim. Farm. 53. 36—39. 17/1. Pavia. Physiolog. Inst. d. Univ.) GRIMME.

J. Sanarens, *Methode zum schnellen Nachweis von Casein in Wurstfleisch*. Die Methode des Vfs. beruht auf der Tatsache, daß der h., wss., Auszug von casein-



haltigem Wurstfleisch milchig getrübt erscheint. Man arbeitet wie folgt: 10–20 g der Probe werden mit wenig W. zum Sieden erhitzt, mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH oder KOH neutralisiert, nochmals 4 Min. unter ständigem Umrühren gekocht u. dann durch ein Faltenfilter filtriert. Reines Fleisch gibt ein durchsichtiges Filtrat, caseinhaltiges je nach der Menge des als Wasserbindemittel zugesetzten Caseins ein mehr oder minder milchige Lsg. Stärkehaltige Würste geben ein leicht trübes Filtrat, das sich auf Zusatz von Jod bläut. (Ann. des Falsifications 7. 243. März. L'Hävre. Städt. Untersuchungsamt.) GRIMME.

W. Fahrion, *Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1913*. Übersicht der Literatur. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 273. 19/5.) SCHÖNFELD.

L. Stoecklin, *Kritische Nachprüfung der Methode Cesaros zum Nachweis von Cocosfett in Butter*. Vf. hat die Methode CESAROS, beruhend auf dem mikropolarimetrischen Verhalten des Cocosfettes, einer eingehenden Nachprüfung unterzogen und erhielt dabei folgende Resultate: Sie eignet sich ausgezeichnet, um schnell Cocosfett von irgend einem anderen Fette zu unterscheiden, in gewissen Grenzen auch, um Cocosfett in Butter und anderen Fetten nachzuweisen. Bei Butter liegt die Nachweisgrenze bei 10%, wenn die Mischung in festem Zustande erfolgt ist, bei 25%, wenn beide Komponenten in geschmolzenem Zustande gemischt wurden. Unter 10% ist der Nachweis in Butter zweifelhaft und unsicher. (Ann. des Falsifications 7. 223–31. Mai. Amiens. Städt. Unters.-Amt.) GRIMME.

W. H. Smith und J. B. Tuttle, *Jodzahl von Leinöl und Petrolölen*. Die Best. erfolgte nach einer von HANUS angegebenen Methode. Bei rohem Leinöl werden konstante, d. h. vom Gewicht unabhängige Jodzahlen nur bei Substanzmengen bis zu 0,25 g erhalten. Bei angebranntem Leinöl ist diese Gewichtsgrenze noch niedriger. Umgekehrt hat man bei Petrolölen konstante Jodzahlen nur bei Substanzmengen von über 0,6 g. Der Temperatureinfluß auf die Jodzahl ist stärker bei angebrannten als bei gekochten oder rohen Ölen. (Journ. Franklin Inst. 177. 687. Juni. U. S. Bureau of Standards.) BYK.

Philippe Malvezin, *Über die offiziellen Verfahren zur Analyse des Weines*. (Vortrag auf dem Kongresse zu Paris am 20. und 21/3. 1914.) Es wird Kritik an den in Frankreich vorgeschriebenen Verf. zur Analyse des Weines geübt, die als verbesserungsbedürftig bezeichnet werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 31. 774–77. April.) RÜHLE.

H. Will und O. Schimon, *Vergleichende biologische Untersuchung von Brauwasser*. Auf Grund zahlreicher Untersuchungsergebnisse kommen Vf. zu dem Schluß, daß das Verf. von SCHLESINGER (Allgem. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabrikation 39. 358) und von WICHMANN (Mitt. d. Österr. Versuchsstation f. Bierbrauerei und Mälzerei 1892) zur Feststellung des Zerstörungsvermögens keine brauchbare Grundlage für die biologische Beurteilung von Brauwasser bietet. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 37. 249–52. 9/5. 261–66. 16/5. Mitt. d. Wiss. Station f. Brauerei. München.) SCHÖNFELD.

R. Fosse, *Quantitative gravimetrische Bestimmung des Harnstoffs im Harn*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1076; C. 1914. I. 1974.) Man verwendet 10 ccm des zuvor auf das Zehnfache verd. Harns, 35 ccm Eg. und 5 ccm einer 10%ig. methylalkoh. Xanthydrollsg. unter Einhaltung der l. c. gegebenen Arbeitsweise. Man saugt die Kristalle über einer Siebscheibe auf einem gehärteten Filter ab, trocknet Filter samt Nd. im Trockenschrank, hebt die ineinander ver-

filzten, sich leicht ablösenden Krystalle vom Filter ab und wägt. — Der beim Abfiltrieren benutzte kleine App., ein silberner Trichter und eine konkav geformte Siebscheibe aus dem gleichen Metall, ist im Original abgebildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1588—90. [2/6.\*]) DÜSTERBEHN.

Kuno Peche, *Mikrochemischer Nachweis des Myrosins*. Zum lokalisierten Nachweis des Enzyms Myrosin benutzt der Vf. die Rkk. der Spaltungsprodd. des zugehörigen Glucosids, des myronsauren Kaliums (Sinigrins). Dieses wird hydrolysiert nach:  $K \cdot C_{10}H_{18}O_{10}NS_2 = C_6H_{12}O_6 + KHSO_4 + CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot N \cdot S : C$ , und das entstehende saure schwefelsaure Kalium wird mittels Erdalkalichloriden nachgewiesen. Da in der Wurzelrinde des Rettichs (*Raphanus sativus*) keine Schwefelsäureanhäufung zu konstatieren ist, so erscheint es statthaft, anzunehmen, daß die mit den üblichen Schwefelsäurereagenzien nachgewiesene S. die durch Spaltung des zugesetzten myronsauren Kaliums in den Myrosinzellen entstandene ist (das angewendete myronsaure Kalium lieferte, mit Bariumchlorid versetzt, nur eine ganz schwache Trübung infolge Gehaltes von Spuren freier Schwefelsäure). — Zum mikrochemischen Nachweis des Myrosins legt man Schnitte durch die Rinde von weißem oder besser schwarzem Rettich in eine 10%ige Kaliummyronatlsg., in welcher man bis zur Sättigung Barium-, Strontium- oder Calciumchlorid aufgel. hat. Bei Anwendung von Bariumchlorid ist der Inhalt einzelner, aber nicht aller Eiweißschläuche mit weißen Kügelchen von Bariumsulfat bedeckt, bei Anwendung von Strontiumchlorid mit grobkörnigeren Kugeln durchsetzt; bei Anwendung von Calciumchlorid bilden sich nicht sofort Nadeln von Gips. Auffallend ist, daß nicht alle, sondern nur einige der Eiweißzellen diese Rk. zeigen. — Diese Rk., sowie die Osmiumsäure-, Permanganat- und Silberrk. im Rettich dürften sämtlich auf einen Körper bezogen werden, auf das *Sinigrin*. Die Richtigkeit dieser Annahme vorausgesetzt, wird die *Lokalisation dieses Glucosids* im Rettich an der Hand der besprochenen Rkk. studiert. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 458—62. 27/11. 1914. [15/10. 1913.] Pflanzenphysiol. Inst. Univ. Wien.) BLOCH.

Kuno Peche, *Über eine neue Gerbstoffreaktion und ihre Beziehung zu den Anthocyanen*. Die Resultate dieser Unters. werden folgendermaßen zusammengefaßt: Als ein neuer Beleg für den innigen *Zusammenhang zwischen Gerbstoffen und Anthocyanen* kann eine neue mikrochemische Rk. gedeutet werden, da bei dieser Farben auftreten, welche mit den Anthocyanen im Verhalten gegen verschiedene Reagenzien viele Übereinstimmungen zeigen. Werden Schnitte durch die Blätter oder die Rinde z. B. von *Prunus Laurocerasus* mit einer Mischung 20%ig. Kalilauge und Formol (zu gleichen Teilen) schnell erhitzt, so entsteht in den Zellen mit eisengrünendem Gerbstoff ein blaugrüner Farbstoff, welcher mit SS. sich zinnoberrötlich umfärbt, mit Alkali wieder blaugrün, mit  $NH_3$  blau wird. Diese Farben zeigen mit Ausnahme der Löslichkeit den Anthocyanen ähnliche Rkk. Ein lösliches *Pigment* von dunkelroter Farbe u. vanilleähnlich riechender Bisulfitverb. konnte aus dem Preßsaft von *Mispel Früchten* (*Mespilus germanica*) hergestellt werden. Ferner wird zu beweisen versucht, daß der Formaldehyd nicht die chromogene Gruppe einführt, sondern nur zum Schutze der phenolischen Hydroxyle gegen Oxydation dient. — Die in der erwähnten Weise erzeugten *Farbstoffe* entstehen bei den *Rosaceen* nur aus eisengrünenden Gerbstoffen u. stimmen in ihrer Lokalisation mit derjenigen der natürlichen Anthocyane überein. Letztere werden bei den *Rosaceen* ebenfalls aus jener Gruppe von Tannoiden gebildet. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 462—71. 27/11. [15/10.] Pflanzenphysiol. Inst. Univ. Wien.) BLOCH.



## Technische Chemie.

Lochnerwerke, *Ein neues Verfahren zur Unschädlichmachung und Wiedergewinnung von Abfalleuge*. Es wird ein speziell konstruierter Ofen zum sogen. Verbrennen der Lauge empfohlen. Durch das Verf. wird die Lauge in ihren Urstoff zurück gebracht und der weiteren Verwendung zugänglich gemacht. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 320. 2/6. [9/5.] Gera-R.)  
JUNG.

E. J. Franke, *Cyanamidindustrie*. Bericht über den gegenwärtigen Stand der Darst. und Anwendung dieser Substanz. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 415 bis 419. Mai. Buffalo.)  
BLOCH.

A. Rzehulka, *Die Zinkgewinnung in Oberschlesien*. Eine Tabelle veranschaulicht die gesamte oberschlesische Zinkerzeugung und ihren Wert in der Zeit von 1809, dem Beginn der oberschlesischen Zinkindustrie, bis 1913. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 327—28. 9/6. [24/4.] Borsigwerk O/S.)  
JUNG.

W. B. Hodgkinson, *Eine Anwendung von Calciumcarbid bei der Darstellung von Legierungen*. Sie beruht auf der stark reduzierenden Wrkg. des Carbids. Bei früheren Verss. wurde ein Gemisch von Carbid u. Borax oder NaCl als reduzierendes Flußmittel für Cu und einige Cu-Legierungen, wie Bronzen, verwendet. Die Reduktion der seltenen Metalle, wie Ce, Zr u. a., und Darst. von Legierungen solcher mit Cu gelang bei Verwendung der Chloride der Metalle. Das aus dem Carbid im Laufe der Reduktion entstehende CaCl<sub>2</sub> erwies sich als ein gutes Flußmittel; die Trennung der Kohle von dem gebildeten Metall gelang durch Zusätze von NaCl, BaCl<sub>2</sub> oder Borax, die keine Einw. auf das Carbid haben. Verss. mit CeCl<sub>2</sub>, Carbid u. metallischem Cu ergaben eine Cu-Ce-Legierung von 6% und mehr Ce. Die Darst. der Metallchloride geschah vorteilhaft, indem ein Gemisch des Metall-oxyds mit NH<sub>4</sub>Cl, dieses in geringem Überschuße, allmählich in einen rotglühenden Tiegel eingetragen wurde. Zur Darst. der Legierungen kann man entweder den Hauptbestandteil — hier Cu — schmelzen und in die Schmelze das Gemisch des Carbids mit dem Chloride des zu legierenden Metalles eingetragen, oder besser die Metalle in Form ihrer Chloride mit der berechneten Menge des Carbids mischen u. dieses Gemisch schmelzen. Für Metalle mit niedrigem F. empfiehlt sich Zusatz eines Flußmittels, wie Borax oder Salz, für Metalle mit hohem F., wie Ni u. Mn, genügt das Carbid allein. Die Chloride u. Fluoride der Metalle reagieren stark mit Carbid, sofern die Anfangstemp. hoch genug ist; es empfiehlt sich deshalb auch, das zu legierende Gemisch in einen h. Tiegel allmählich einzutragen, statt das ganze Gemisch allmählich anzuheizen. Auch Metalle, wie Ta, Ti, Zr u. a., die Salze der Form K<sub>2</sub>TaF<sub>6</sub> bilden, konnten reduziert u. mit Cu legiert werden. Eine Legierung, die über 20% Ta enthielt, schied dieses beim Abkühlen zumeist aus; es verblieb beim Auflösen der Legierung in verd. S. als feines metallisches Pulver. Mit MnCl<sub>2</sub> wurden Legierungen erhalten mit Sn, Bi, Sb, Pb, diese als Metalle verwendet; die Legierung mit Pb enthielt 5,6% Mn; bei Verwendung von PbCl<sub>2</sub> wurden höhere Gehalte der Legierung an Mn erreicht. Legierungen von Sn u. Bi mit Mn zeigten, wenn sie mehr als 10% Mn enthielten, entschieden magnetische Eigenschaften. Die Carbidreduktion eignet sich besonders zur Darst. Fe- u. Al-freier Legierungen. Bei Legierungen von Ni, Co u. Fe mit Mn schien etwas C aufgenommen zu werden; eine Mn-Co-Legierung enthielt z. B. Mn 38, Co 59 und Graphit 3%. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 445—46. 15/5. [2/3.]\*)  
RÜHLE.

A. Anlard, *Die verschiedenen Verfahren zur Extraktion des Zuckers aus der Rübe*. (Vortrag auf dem Kongresse zu Paris am 20. u. 21/3. 1914.) Es wird das Verf. von O. MENGELBIER besprochen, das Vf. in Stendal (Deutschland) eingehend kennen gelernt hat, und nach dem der zuckerhaltige Saft nicht durch Diffusion, sondern durch wiederholtes Abpressen und Auslaugen in der Kälte gewonnen wird. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 31. 755—63. April.) RÜHLE.

Charles Fribourg, *Untersuchungen über die Verarbeitung von Zuckerrohr*. Es werden zunächst die Ergebnisse der eingehenden Unterss. zweier in den Staaten Sao-Paulo und Rio-de-Janeiro (Brasilien) verarbeiteter Arten Zuckerrohr, die als „cannes Louzier“ und „cannes rubannées“ bezeichnet werden, gegeben. Ersteres ergab einen Gehalt an Zucker von 15,42%, bezogen auf 100 g Zuckerrohr. Der durch Pressen daraus erhaltene Saft besaß D. 1,0874 u. in 100 ccm: Zucker 20,04 g, unmittelbar reduzierenden Zucker 1,16 g, Asche 0,35 g. Das canne rubannée ergab einen Gehalt an Zucker von 13,50—14%, bezogen auf 100 g Zuckerrohr. Weitere Angaben betreffen die Verteilung des Zuckers im Rohr, die Reinheit des gewonnenen Saftes, die Zus. der Asche und andere für die Verarbeitung im allgemeinen wichtige analytische Werte. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 31. 778—802. April.) RÜHLE.

F. Schönfeld, *Der assimilierbare Stickstoff in der Würze und seine Beziehungen zur Hefe und Gärung (mit besonderer Berücksichtigung des Berliner Weißbieres)*. Die Untersuchung von Weißbierwürze hat ergeben, daß die Würzen im Verhältnis zu den aus Gerstenmalz bereiteten einen sehr niedrigen Gehalt an Mineralstoffen, namentlich an  $\text{SiO}_2$  u.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  aufweisen. Sie enthalten nicht mehr als 45% assimilierbaren N (bei Gerstenmalzwürzen 55—60%). Trotzdem werden sie bis zur Endvergärung vergoren, in der N-ärmeren Würze bildet sich nämlich die hochvergärende, lebhafter sprossende Hefe. In N-reicher Würze bildet sich dagegen Klumpenhefe mit schwacher Vermehrung und niedriger Vergärung. (Wchschr. f. Brauerei 31. 197—99. 23/5.) SCHÖNFELD.

W. I. Baragiola und Ch. Godet, *Vergärung des Traubenmostes unter Paraffinöl*. Im Laboratorium der Vff. werden die zu untersuchenden Weine sogleich nach dem Öffnen der Flasche durchwegs mit Paraffinöl überschichtet (desgleichen viele Titrierflüssigkeiten, wie Barytwasser, Natronlauge, Schwefelsäure, Salzsäure usw. Es wurden nun Verss. darüber angestellt, ob ein Unterschied zu bemerken sei, je nachdem man einen frischen Traubenmost mit oder ohne Paraffinöldecke vergären läßt. Die Ergebnisse sind die folgenden: Besonders für Laboratoriumsverss. ist das Überschichten des Mostes vor der Gärung mit Paraffinöl dazu geeignet, die Berührung mit Luft und Krankheitskeimen zu verhüten. Die Unters. von Weinen aus Vorlaufmost, welche teils mit, teils ohne Paraffinöldecke lange Zeit auf dem Vergärungsstrub lagen, ergab in fast allen Fällen die gänzliche Abwesenheit von Zucker oder von anderen FEHLINGSche Lsg. reduzierenden Bestandteilen. Die Proben mit Paraffinöl erwiesen sich fast durchweg als ärmer an Ammoniumstickstoff, wie die Proben ohne Paraffinöl. Es wird weiter auf einen Zusammenhang zwischen biologischem Säure- u. Eiweißabbau im Weine hingewiesen, in dem Sinne, daß sich bei dem Säureabbau der Gehalt an Ammoniumstickstoff auf Kosten des Eiweißstickstoffs vermehren kann. (Ztschr. f. Gärungsphysiol., allg., landwirtschaft. u. techn. Mykologie 4. 81—89. März. Chem. Abt. Schweiz. Versuchsanstalt f. Obst-, Wein- u. Gartenbau in Wädenswil.) BLOCH.

A. Granger, *Photographie*. Übersicht über den Stand und die Fortschritte auf diesem Gebiete. (Moniteur scient. [5] 4. I. 273—83. Mai.) BLOCH.



Victor Lefebure, *Die Absorption von Gasen durch Celluloid.* (Kolloid-Zeitschrift 14. 258—61. — C. 1914. I. 1534.) MEYER.

S. H. Collins und A. A. Hall, *Die Verwendung von Kreosot und Naphthalin aus Kohleteer zur Erhaltung von Holz.* Es wird zunächst die Unters. des Kreosots aus Kohleteer besprochen; nach den Verss. der Vf. eignet sich hierzu am besten sorgfältige Dest.; das Naphthalin geht dabei zwischen 205 u. 220° über und kann nach dem Abkühlen, wobei es erstarrt, gewogen werden. Die vorher und nachher übergehenden fl. Fraktionen enthalten noch etwas Naphthalin. Jedoch übersteigt diese Menge nie 1%. Weitere Verss. betrafen Feststellungen über Menge u. Art des Konservierungsmittels, das sich im Holz vorfand, sofort nach der Behandlung damit und nach mehrjähriger Verwendung des Holzes. Es ergab sich dabei, daß Naphthalin ein ausgezeichnetes, aber teures Konservierungsmittel ist. Der Verlust des mit Naphthalin imprägnierten Holzes, der im Laufe der Zeit eintritt, scheint sich auf die Oberfläche des Holzes zu beschränken. Kreosot verschwindet allmählich aus der Oberfläche des Holzes, bleibt aber in der Mitte, wo die Zerstörung am leichtesten eintritt, erhalten. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 466—68. 15/5. [18/3.\*]) RÜHLE.

E. Pyhälä, *Über die Naphthensäuren der verschiedenen Erdöldestillate.* Die Eigenschaften der von ASCHAN, MARKOWNIKOW, vom Vf. und anderen Autoren isolierten Naphthensäuren sind tabellarisch zusammengestellt. Aus der Tabelle geht hervor, daß die D. in der homologen Naphthensäurereihe mit steigendem Mol.-Gew. und Kp. sinkt, während die Acidität abnimmt. In der nachstehenden Tabelle sind die Eigenschaften verschiedener technischer Naphthensäuren sämtlicher Erdölfraktionen des Bakuer Erdöles zusammengestellt.

Technische Naphthensäure	SZ.	D. <sup>15</sup>	Viscosität bei 30° E.	JZ.	S-Gehalt u. GRAEFE	D. <sup>15</sup>	Viscosität bei 30°
Kerosin-Naphthensäure . . . . .	310	0,9865	—	—	—	0,8255	1,05
Kerosin-Naphthensäure aus Tsche- lekener Erdöl . . . . .	236	0,9893	—	3,2	—	0,8000	1,05
Kerosin-Naphthensäure . . . . .	255	0,9650	4,23	0,9	0,30	0,8250	1,08
Kerosin-Naphthensäure . . . . .	230	0,9504	—	2,62	0,10	0,8248	1,06
Naphthensäure aus Pyronaphtha .	186,5	0,9521	8,35	—	—	0,8640	1,45
Naphthensäure aus leichtem Solaröl	170,0	0,9513	15,00	2,42	—	0,8818	2,10
Naphthensäure aus Vaselinefraktion	152,0	0,9471	—	—	—	0,8894	3,20
Naphthensäure aus schwerem Solaröl	136,0	0,9418	18,90	2,50	—	0,8924	3,40
Naphthensäure aus Spindelöl . .	108,0	0,9358	34,76	6,17	—	0,9020	7,12
Naphthensäure aus Maschinenöl .	87,5	0,9350	47,71	7,18	—	0,9100	16,12
Naphthensäure aus Zylinderöl . .	32,6	0,9294	97,92	11,36	—	0,9210	$v_{40} = 31,30$

Die D. der technischen Naphthensäuren sinkt demnach ebenfalls mit steigendem Kp., d. h. mit der Molekulargröße (vgl. PYHÄLÄ, Chem.-Ztg. 36. 869; C. 1912. II. 827) und HERR (Nefljanoje Djelo 1914) im Gegensatz zu der Behauptung von HERR (l. c.). Die Verss., reine Naphthensäuren aus den Schmierölfraktionen zu isolieren, führten nicht zum Ziele, vermutlich aus dem Grunde, daß die SS. hier nicht in freiem Zustande vorliegen, sondern an ungesättigte KW-stoffe gebunden sind. — Aus gewöhnlichen Maschinenöläugenabfällen gelang es, eine ziemlich reine Naphthensäure, D.<sup>15</sup><sub>15</sub> 0,9470, SZ. 169,7, JZ. 2,54 zu isolieren. Bei der fraktionierten Dest. lieferte sie ca. 13% Eikosinaphthensäure, C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>, und ca. 63% Eikosipentacosannaphthensäure, C<sub>25</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 21. 128

bis 130. Juni; Ztschr. f. angew. Ch. 27. 407. 30/6. Lab. d. Naphthaproduktionsges. Gebr. NOBEL. Baku.)

SCHÖNFELD.

## Patente.

Kl. 8m. Nr. 275570 vom 14/12. 1911. [25/6. 1914].

**B. Wedekind & Co. m. b. H.**, Uerdingen, *Verfahren zum Färben mit wasserunlöslichen Küpenfarbstoffen und Beizenfarbstoffen der Alizarinreihe*, dadurch gekennzeichnet, daß man das ungebeizte oder vorgebeizte Färbegut zunächst mit neutraler, saurer oder alkal., wss. Suspension der Farbstoffe bei gewöhnlicher Temp. in innige Berührung bringt u. die so entstandenen labilen Farbstoffverb. in die eigentlichen stabilen Färbungen überführt, u. zwar bei Küpenfarbstoffen durch nachträgliches Verküpen auf der Faser u. Oxydieren der gebildeten Leukoverb., bei Beizenfarbstoffen der Alizarinreihe durch nachträgliches Erhitzen unter W. oder Dämpfen, bei Gemischen von Küpenfarbstoffen mit Alizarinbeizenfarbstoffen durch nachträgliches Erhitzen unter W. oder Dämpfen u. darauffolgendes Verküpen auf der Faser u. Oxydieren der gebildeten Leukoverb.

Kl. 8m. Nr. 275660 vom 1/12. 1912. [23/6. 1914].

**Kalle & Co., Akt.-Ges.**, Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung wasch- und lichtechter Färbungen auf der Baumwollfaser*, darin bestehend, daß man Färbungen mittels des Farbstoffes 1-Aminonaphthalin-2-sulfosäure  $\rightarrow$   $\alpha$ -Naphthylamin  $\rightarrow$  2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure nach den bekannten Methoden nachträglich diazotiert und mit einem Naphthol kombiniert.

Kl. 8m. Nr. 275698 vom 17/12. 1912. [23/6. 1914].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Erzeugung echter schwarzer Färbungen auf Baumwolle*. Es wurde gefunden, daß man zu sehr wasser- und waschechten Färbungen von schöner Nuance und guter Lichtechtheit gelangt, wenn man die Färbungen des Trisazofarbstoffes, den man durch Weiterdiazotieren des Zwischenproduktes aus einem Molekül tetrazotiertem p,p'-Diaminodiphenylamin und einem Mol. 2,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure und Kupplung desselben mit zwei Mol. Resorcin erhält, auf der Faser mit *Formaldehyd* behandelt. Es können auch solche Farbstoffe benutzt werden, welche an Stelle des p,p'-Diaminodiphenylamins Homologe oder Derivate desselben enthalten.

Kl. 12h. Nr. 275515 vom 17/10. 1913. [19/6. 1914].

**Maschinenfabrik Oerlikon**, Oerlikon, Schweiz, *Elektrolytischer, nach Art der Filterpressen zusammengesetzter Apparat*. Die Isolierung der Platten gegen die Träger ist dadurch gekennzeichnet, daß zwischen die Platten u. die Träger kürzere Zwischenstücke aus Isoliermaterial (Porzellan, Glas o. dgl.) eingelegt werden, welche auf einer durchgehenden, weichen u. laugebeständigen Unterlage ruhen u. einzeln ausgewechselt werden können.

Kl. 12h. Nr. 275616 vom 17/8. 1913. [24/6. 1914].

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, *Flüssigkeitsspeisevorrichtung für elektrolytische Zersetzungsapparate o. dgl.*, dazu bestimmt, die B. eines zusammenhängenden Flüssigkeitsstromes, trotz kontinuierlichen Flüssigkeitseinlaufes in die Vorrichtung, zu verhindern, gekennzeichnet durch zwei oder mehr übereinander angeordnete, mit intermittierend arbeitenden Überlaufhebern versehene



Flüssigkeitsräume. Durch diese Unterbrechung des Flüssigkeitsstrahles werden Stromnebenschlüsse vermieden.

Kl. 12i. Nr. 275378 vom 16/4. 1913. [15/6. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld und Leverkusen b. Cöln, Verfahren zur Darstellung von Thionylchlorid durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Zweifachchlorschwefel. Es wurde gefunden, daß es ohne Anwendung starker Kühlung bei Temp. von 10—15° u. ohne Anwendung erhöhten Druckes gelingt, Schwefelsäureanhydrid mit Zweifachchlorschwefel fast quantitativ umzusetzen, wenn das Anhydrid in Ggw. von Katalysatoren auf den Zweifachchlorschwefel zur Einw. kommt. Als solche Katalysatoren eignen sich besonders Schwermetallchloride, wie z. B. Antimontrichlorid, Quecksilberchlorid u. a.

Kl. 12i. Nr. 275388 vom 16/11. 1913. [17/6. 1914].

Harkort'sche Bergwerke und chemische Fabriken zu Schwelm und Harkorten, Akt.-Ges., Gotha, Abteilung Chemische Fabrik zu Haspe, Haspe i. W., Wasserzerstäuber, insbesondere für die Herstellung von Schwefelsäure in Bleikammern, gekennzeichnet durch ein mit zentraler Ausströmöffnung versehenes Glasgefäß, das mit Drallrillen ausgestattet ist, die von oben nach unten in gekrümmten Bahnen verlaufen und einen sich nach der Ausströmöffnung hin verjüngenden Querschnitt besitzen, u. durch eine im Glasgefäß angeordnete, die Rillen teilweise abdichtende Kugel aus Glas oder einem anderen ähnlichen Materiale.

Kl. 12i. Nr. 275440 vom 29/10. 1913. [16/6. 1914].

(Die Priorität der ungarischen Anmeldung vom 30/4. 1913 ist beansprucht.)

Andreas Faragó und Hugo Gonda, Budapest, Verfahren zur Verhinderung der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxydlösungen. Es wurde gefunden, daß Wasserstoffsuperoxydlsgg., die sich sonst in W. und Sauerstoff zersetzen, in geschlossenen Räumen, in denen Sauerstoff unter hohem Drucke vorhanden ist, keine Zers. erleiden.

Kl. 12i. Nr. 275499 vom 1/6. 1912. [17/6. 1914].

E. Merck, Darmstadt, Verfahren zur Erhöhung der Beständigkeit des Wasserstoffsuperoxyds in neutralen flüssigen oder festen Trägern. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß die neutral reagierenden, geruchlosen, in W. l. Acylester von Aminoxy-carbonsäuren die Beständigkeit des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu erhöhen vermögen, sowohl in wss. Lsgg., wie in festen Additionsprodukten. Die Patentschrift enthält Beispiele für den Zusatz von  $\alpha$ -Benzoyloxy- $\beta$ -dimethylaminoisobuttersäure, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N·CH<sub>2</sub>·C<math display="block">\begin{matrix} \text{(CH}\_3\text{)}\_2\text{CO}\_2\text{H} \\ \text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}\_6\text{H}\_5 \end{matrix} zu Wasserstoffsuperoxydlsgg., von Benzoylcegonin zu Harnstoff-Wasserstoffsuperoxyd und von  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -piperidopropionsäure zu Ammoniumsulfat-Wasserstoffsuperoxyd.

Kl. 12k. Nr. 275156 vom 27/7. 1911. [11/6. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Ausföhrung chemischer Reaktionen mit Wasserstoff in heißen eisernen Gefäßen, bei Temp. über 450° unter Druck, im besonderen zur katalytischen Herst. von Ammoniak aus seinen Elementen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temp. der drucktragenden Eisenwände durch Abstrahlung oder Abkühlung, gegebenenfalls durch innere Isolierung oder durch beides, auf 450° oder darunter erniedrigt. Es reagiert der Wasserstoff unter Druck bei hoher Temp. nicht nur mit dem Kohlenstoff des Eisens, sondern auch mit dem Eisen selbst unter B. von Wasserstoffverb. oder festen Lsgg.

oder dergleichen, doch nur dann, wenn die Temp. des Eisens höher als etwa 450° ist.

**Kl. 12k. Nr. 275343** vom 15/3. 1910. [13/6. 1914].

**Faustin Hlavati**, Wien, *Verfahren zur Bindung von Stickstoff an Wasserstoff oder an Sauerstoff mit Hilfe von Kontaktstoffen*. Es wird als Überträger ein Gemisch von Titan mit einem oder mehreren zur Platingruppe gehörigen Metallen verwendet.

**Kl. 12k. Nr. 275663** vom 15/3. 1910. [23/6. 1914].

**Faustin Hlavati**, Wien, *Verfahren zur katalytischen Vereinigung von Stickstoff mit Wasserstoff oder von Stickstoff mit Sauerstoff, unter Verwendung indifferenten, poröser Kontaktträger*, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kontaktsubstanz ein Gemisch von Metallen der Platingruppe und solchen Metallen, die Stickstoff zu binden vermögen, verwendet, das man zuvor zusammen auf die Kontaktträger niederschlagen hat.

**Kl. 12i. Nr. 276701** vom 29/8. 1912. [25/6. 1914].

**Jean Baptist Vincent**, Hamburg, *Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von Krystallen aus Lösungen, besonders von Kochsalz aus gesättigten Salzlösungen*. Es wird der Brüdenabdampf in einem besonders beheizten Generator in hochgespannten Dampf übergeführt und sodann zur Erhitzung der Salzlsg. verwendet.

**Kl. 12m. Nr. 275287** vom 5/3. 1913. [13/6. 1914].

**Chr. Aug. Beringer**, Charlottenburg, *Verfahren zur Gewinnung von Bariumaluminat*, durch Erhitzen eines Gemisches von schwefelsaurem Barium und einem kieselsäurehaltigen Tonerdematerial und eventuell einem reduzierenden Stoffe, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch unter Zusatz von gebranntem oder ungebranntem Kalk oder kalkhaltigem Material, wie z. B. Kalkmergel, zwecks Bindung der Kieselsäure zu Kalksilicat längere Zeit heller Rotglut ausgesetzt wird. Das Verf. kann auch in der Weise durchgeführt werden, daß man das kieselsäurehaltige Tonerdematerial zuerst mit Kalk oder Schwerspat allein behandelt und dann in einer zweiten Operation die dritte Substanz hinzugefügt.

**Kl. 12m. Nr. 275617** vom 5/7. 1913. [22/6. 1914].

**Eugen Dietz**, Eisleben, *Verfahren zur Gewinnung von Magnesiumoxyd und Salzsäure aus der Endlauge der Kalifabriken*, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Elektrolyse der Endlauge an der Kathode nach mehr oder weniger langem Verweilen im Elektrolyten entstehenden oxydischen Magnesiumverbindungen zusammen mit dem ihnen noch anhaftenden Elektrolyten stark erhitzt werden. Enthält die Endlauge viel KCl, NaCl, so empfiehlt es sich, sie auf das spez. Gew. 1,357 oder noch stärker einzudampfen, wobei einerseits beim Abkühlen künstlicher Carnallit gewonnen wird, andererseits die die Elektrolyse ungünstig beeinflussenden Salze KCl und NaCl bis auf geringe Reste entfernt werden.

**Kl. 12m. Nr. 275702** vom 6/3. 1913. [25/6. 1914].

**Rudolf Heinz**, Technisches Büro für die Chemische Industrie, G. m. b. H., Hannover, *Verfahren zur Herstellung von Bittersalz aus kieserithaltigen Löserückständen der Kalisalzfabrikation*, dadurch gekennzeichnet, daß man den Löserückstand von Carnallit u. Hartsalz in einer verd. Chlormagnesiumlsg., die mit Chlornatrium ganz oder teilweise gesättigt ist, bei etwa 80—100° löst und durch Erkalten auskristallisieren läßt.



Kl. 12<sup>n</sup>. Nr. 275703 vom 18/6. 1913. [23/6. 1914].

Edouard Hunebelle, Paris, *Verfahren zur Gewinnung von reinem Zinkoxyd im geschlossenen Kreislauf aus unreinem Zinkoxyd, Zinkcarbonat, Ofenbruch, Zinkdämpfen und anderen zinkhaltigen, industriellen Rückständen*. Es werden die zu verarbeitenden Stoffe der Einw. von wenig Chlor enthaltender Salzsäure unterworfen. Nach dieser Einw. setzt man der Fl. Magnesiumsulfat zu, welches Spuren von Bleichlorid, die in der Lsg. zurückgeblieben sein können, als Bleisulfat fällt. Darauf setzt man kohlen-sauren Kalk zu, wodurch die Fremdmetalle vollständig gefällt werden, so daß nur noch Zink als Zinkchlorid in der Lsg. verbleibt. Eventuell setzt man vorher etwas Eisen zu, das sich in der Salzsäure löst. Bei der Fällung mit kohlen-saurem Kalk fällt dann auch Eisen mit aus, reißt die feinen Ndd. mit zu Boden, hüllt sie ein und macht sie so leichter filtrierbar. Aus dem abfiltrierten Rückstand werden die darin enthaltenen Metalle wiedergewonnen. Die Lsg. von Zinkchlorid wird der Einw. von Magnesiumcarbonat oder Magnesia unterworfen. Es bildet sich l. Chlor-magnesium und unl. Zinkcarbonat oder Zinkoxyd.

Kl. 12<sup>n</sup>. Nr. 275704 vom 22/7. 1913. [25/6. 1914].

Hugo Grauert, Berlin-Halensee, *Verfahren zur Darstellung kolloidaler Lösungen von Edelmetallen*. Es wurde gefunden, daß Serumalbumin ein ideales Schutzkolloid für kolloidale Edelmetalle darstellt. Eine haltbare Lsg. von kolloidalem Silber erhält man leicht, wenn man Silbernitrat bei Ggw. von Blutserum reduzierenden Einflüssen unterwirft. Ein Zusatz von Alkali ist nicht notwendig, auch erübrigt sich bei Verwendung geeigneter Reduktionsmittel die Dialyse. Ähnlich wie Silber lassen sich auch Gold, Platin, Iridium usw. bei Ggw. von Serumalbumin in haltbare kolloidale Lsg. überführen. — Die Präparate sollen zu pharmazeutischen Zwecken verwendet werden.

Kl. 12<sup>o</sup>. Nr. 275199 vom 12/6. 1912. [11/6. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Isopren* aus wesentlich Pentane enthaltenden Fraktionen von Petrolbenzin, darin bestehend, daß man das durch Chlorierung u. nachfolgende Destillation erhaltene Gemisch der Monochlorderivate mit Halogenwasserstoff abspaltenden Mitteln behandelt, auf das Olefingemisch Chlorwasserstoff einwirken läßt, den vom hierbei entstandenen 2-Chlorisopentan getrennten Rest der Olefine — event. wiederholt — isomerisiert und wieder mit Salzsäure behandelt, u. schließlich das 2-Chlorisopentan durch Chlorierung in Dichlorpentane u. diese durch Salzsäureabspaltung in Isopren überführt. Man kann auch das 2-Chlorisopentan, statt es direkt zu chlorieren, durch Salzsäureabspaltung in Trimethyläthylen überführen u. an dieses Chlor addieren, worauf man durch Chlorwasserstoffabspaltung in Isopren überführt. Das Trimethyläthylen wird entweder durch Sulfurylchlorid oder auch durch Chlor unter vermindertem Druck chloriert. Dabei entsteht hauptsächlich 2,3-Dichlor-2-methylbutan, event. zugleich die Verb.  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ , die bei der Salzsäureabspaltung ebenfalls Isopren liefert.

Kl. 12<sup>o</sup>. Nr. 275200 vom 27/7. 1912. [10/6. 1914].

Knoll & Co., Chemische Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von  $\alpha$ -Bromisovalerylharnstoff*, dadurch gekennzeichnet, daß man Metallcyanat in Ggw. indifferenten Verdünnungsmittel durch Einw. von  $\alpha$ -Bromisovalerylh-alogenid in  $\alpha$ -Bromisovalerylcyanat überführt u. dieses mit Ammoniak behandelt. Bei Anwendung von Verdünnungsmitteln, wie Bzn, gibt Mercurocyanat (weißes bis hellgraues Pulver, aus Kaliumcyanat und Mercuronitrat in verd. Lsg.) ebenso wie

Silbercyanat das  $\alpha$ -Bromisovalerylcyanat,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{CO}$ , in quantitativer Ausbeute. Die Lsg. wird ohne Isolierung des Cyanats mit Ammoniak behandelt.

Kl. 12o. Nr. 275215 vom 1/7. 1913. [11/6. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines Acylisocyanats*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß man glatt Diäthylacetylisocyanat dadurch erhält, daß man cyansaure Schwermetallsalze in einem indifferenten Verdünnungsmittel auf Diäthylacetylhalogenide einwirken läßt. Diäthylacetylisocyanat (aus Mercurisocyanat oder aus Silbercyanat) ist eine farblose, mit indifferenten organischen Lösungsmitteln gut mischbare Fl. Kp.<sub>50</sub> 67—72°. Es reagiert lebhaft mit W. unter B. von Diäthylacetamid; mit Ammoniak entsteht Diäthylacetylharnstoff.

Kl. 12o. Nr. 275248 vom 4/5. 1913. [13/6. 1914].

Michael Kardos, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Anthracen-derivaten*. Es wurde gefunden, daß durch Kondensation von Malonylchlorid mit Anthracen oder seinen Derivaten bei Anwesenheit von die Kondensation befördernden Mitteln, wie z. B. Aluminiumchlorid, neue gefärbte Verbb. entstehen, die wertvolle Ausgangsmaterialien für die Herst. von Farbstoffen darstellen. Ihrer chemischen Natur nach stellen diese Körper vermutlich 1,9-Malonylanthracen, bzw. dessen Derivate dar. Dieses wird auch dadurch wahrscheinlich, daß man durch Oxydation mit milden Oxydationsmitteln, wie z. B. Kaliumpermanganat, in alkal. Lsg., Anthrachinon-1-carbonsäure, bezw. deren Derivate erhalten kann. Das Prod. aus Anthracen und Malonylchlorid ist in verd. Sodalsg. mit orangeroter Farbe l., es wird aus der Lsg. durch S. als roter Nd. gefällt, l. in Natriumbisulfitsg. mit bräunlichgelber Farbe; in Eg. u. in A. zwl., swl. in Bzl. Lsg. in konz. Schwefelsäure carminrot mit starker Fluorescenz. Aus konz. Sodalsg. kristallisiert ein Na-Salz in kleinen, roten, glänzenden Blättchen. — Malonylmethylanthracen (aus 2-Methylanthracen) ist ein rotbraunes Pulver, Lsg. in Schwefelsäure bordeauxrot, durch W. fällbar.

Kl. 12o. Nr. 275441 vom 1/3. 1913. [7/6. 1914].

Julius Sander, Hofgeismar, *Verfahren zur Darstellung von organischen Jodpräparaten*. Es werden Saponine mit Jod in Ggw. von W. erhitzt. Beim Eindampfen der wss. Lsg. erhält man feste Prodd., in W. ll. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung des Saponins der Quillayarinde.

Kl. 12o. Nr. 275442 vom 5/3. 1913. [17/6. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 259502; früheres Zus.-Pat. 273073; C. 1914. I. 1716.)

August Albert, München, *Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Cyanhydrine von Aldehyden und Ketonen*. Wenn man auf die Cyanhydrine nach erfolgter Acylierung Selenwasserstoff bei Gegenwart von Alkoholen einwirken läßt, so findet neben der normalen Anlagerung von Selenwasserstoff eine Äthylierung statt. — Aus Acetylacetoncyanhydrin entsteht Acetoxyisobutyroimidosenäthyläther,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{C} \begin{matrix} \diagup \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{Se} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ , weiße Nadeln, schmilzt beim Erhitzen im Capillarrohr zwischen 99 und 100° unter schwacher Violettfärbung.

Kl. 12o. Nr. 275517 vom 23/3. 1913. [18/6. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 271790; C. 1914. I. 1383.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur*



*Darstellung von Anthrachinonnitrilen.* Es wurde gefunden, daß sich die  $\alpha$ -Halogenanthrachinone durch  $\beta$ -Halogenanthrachinone ersetzen lassen; die so erhaltenen Anthrachinon- $\beta$ -nitrile dienen als Ausgangsstoffe zur Darst. von Farbstoffen. Das aus 2-Bromanthrachinon dargestellte *Anthrachinon-2-nitril* bildet farblose Blättchen (aus Nitrobenzol), die beim Verseifen *Anthrachinon-2-carbonsäure* liefern. — *1-Aminoanthrachinon-2-nitril* (aus 1-Amino-2-bromanthrachinon oder aus 1-Amino-2-chloranthrachinon, erhältlich durch Reduktion von 2,4-Dichlor-1-aminoanthrachinon), braunrote, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit roter, in konz. Schwefelsäure mit schwach braungelber Farbe l. Krystalle. Durch Verseifen mit warmer starker Schwefelsäure erhält man die *1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure*, F. 284—287°.

Kl. 12o. Nr. 275518 vom 30/3. 1913. [18/6. 1914].

*Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Ausführung von Oxydationsreaktionen.* Es wurde gefunden, daß man Ruthenium und seine Verb. in ausgezeichneter Weise als Beschleuniger für Oxydationsreaktionen verwenden kann. Es genügen vielfach schon äußerst geringe Mengen, um selbst ungewöhnlich starke Oxydationswrkkg. herbeizuführen, wobei die verschiedensten Oxydationsmittel verwendet werden können. Das Ruthenium kann auch in Form von Halogenverb. oder Oxyden oder als Ruthenat u. dgl. entweder direkt oder nach besonderer Behandlung, z. B. durch Einw. von alkalischen, sauren oder reduzierenden Mitteln usw., benutzt werden; auch kann es noch mit anderen Stoffen gemischt sein. Es gelingt auf diese Weise, Oxydationswrkkg. hervorzurufen, die mit anderen Sauerstoffüberträgern, u. zwar auch denjenigen der Platingruppe, nicht oder nur sehr schwer erzielt werden können. Die Verwendung für Oxydation gasförmiger Kohlenwasserstoffe mittels Luftsauerstoffes wird ausgenommen. — Bei Anwendung von Rutheniumasbest, hergestellt durch Aufbringen von Alkaliruthenat auf Asbest, findet die Oxydation von Methylalkohol durch Luft zu *Formaldehyd* schon bei 120° statt. — Phenanthren liefert mit Natriumchloratlg., angesäuert mit Essigsäure, nach Zusatz einer Spur Rutheniumchlorid oder Kaliumruthenat *Phenanthrenchinon*.

Kl. 12o. Nr. 275794 vom 14/8. 1913. [25/6. 1914].

J. D. Biedel, Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Verfahren zur Darstellung sedativ wirkender Santalolpräparate.* Es wird Santalol in Ester  $\alpha$ -bromierter Fettsäuren übergeführt. Der aus Sandelöl, Pyridin und Bromvalerylbromid dargestellte *Bromvaleriansäureester* ist ein Öl von ganz schwachem, angenehmem Geruch, l. in Sandelöl und in Copaivabalsam.

Kl. 12p. Nr. 276135 vom 1/2. 1913. [6/7. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 276134; C. 1914. II. 183.)

*Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von salzartigen Doppelverbindungen aus organischen Basen,* darin bestehend, daß man die Aurothiosulfosäure oder deren Salze mit organischen Basen oder deren Salzen umsetzt. *Äthylendiaminaurothiosulfat*,  $3[\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{NH}_2)_2] \cdot 2[\text{AuH}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ , aus salzsaurem Äthylendiamin und Natriumaurothiosulfat und fällen mit A., weißes Krystallmehl, färbt sich bei ca. 150° gelb, u. zers. sich bei höherem Erhitzen, sl. in W., wl. in A. — *Piperazinaurothiosulfat*,  $3[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2]\text{H}_2\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ , aus Piperazinsulfat und Bariumaurothiosulfat in W., filtrieren und fällen mit A., farbloses Krystallmehl aus W. durch fällen mit Aceton, färbt sich bei 160° dunkel und zers. sich bei höherem Erhitzen. — *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolonaurothiosulfat*,  $3[\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}]\text{H}_2\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ , farblose Krystalle, F. 105—107°, sl. in W. — *Cholinaurothiosulfat*, pulverige weiße M., äußerst hygroskopisch.

Kl. 12 q. Nr. 276273 vom 3/6. 1913. [7/7. 1914].

**Saccharin-Fabrik, Akt.-Ges., vorm. Fahlberg, List & Co., Magdeburg-Südost, Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dioxybenzol-4,6-disulfosäure**, darin bestehend, daß man Phenoldisulfosäure ( $\text{OH}:\text{SO}_3\text{H}:\text{SO}_3\text{H} = 1:2:4$ ) in saurer Lösung mit Chlor oder Brom behandelt und die so erhaltene 2-Monohalogen-1-oxybenzol-4,6-disulfosäure bei Temp. unterhalb  $200^\circ$  mit verd. Ätzalkalien unter Druck erhitzt. Beim Ansäuern der alkal. Lsg. fällt das 1,2-dioxybenzol-4,6-disulfosaure Natrium, Krystalle, aus, das beim Erhitzen seiner wss. Lsg. auf  $220^\circ$  Brenzcatechin liefert. Die 2-Chlor-1-oxybenzol-4,6-disulfosäure bildet ein dreibasisches Na-Salz, feine Nadeln mit  $6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; die 2-Brom-1-oxybenzol-4,6-disulfosäure liefert ein dreibasisches Na-Salz, feine Nadeln mit  $6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , ll. in W. Ba-Salz (dreibasisch), Krystalle, wl. in W.

Kl. 12 q. Nr. 276331 vom 18/2. 1913. [7/7. 1914].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln, Verfahren zur Darstellung von Sulfophenol-o-carbonsäurereste enthaltenden Verbindungen**, darin bestehend, daß man o-Oxycarbonsäuresulfochloride mit Ammoniak, Aminen, Aminophenolen, Aminoxy-naphthalinen, ihren Sulfo- oder Carbonsäuren, bezw. anderen Derivaten oder Substitutionsprodd. der genannten Verbb. kondensiert. *Salicylsulfamid*, aus Salicyl-p-sulfochlorid und wss.  $\text{NH}_3$ , weiße Tafeln, F.  $253-255^\circ$  (unter Aufschäumen). — *Salicylsulfodimethylamid*, aus Salicyl-p-sulfochlorid und wss. Dimethylamin, Prismen aus A., F.  $192-193^\circ$ . — *Salicylsulfamid*, aus Salicyl-p-sulfochlorid, einer wss. Emulsion von Anilin und Natriumacetat, Nadeln aus verd. A., F.  $218-220^\circ$  (Gasentw.). — *Salicylsulf-p-phenetidid*, aus Salicyl-p-sulfochlorid und p-Phenetidin, Krystalle, F.  $211-212^\circ$ . — *Salicylsulfo-m-nitranilid*, aus Salicyl-p-sulfochlorid und m-Nitranilin in Toluol beim Erhitzen in 20 Stdn., Krystalle aus verd. Eg., F.  $223^\circ$  (Zers.). Na-Salz, l. in W., durch Kochsalz abscheidbar. Durch Reduktion mit Fe u. HCl entsteht *Salicylsulfo-m-aminoanilid*, F.  $237-238^\circ$  (Zers.), Hydrochlorid, rhombische Kryställchen aus h. W., wl. in k. W. — *2-Salicylsulf-amido-7-oxynaphthalin*, aus Salicyl-p-sulfochlorid und 2-Amino-7-oxynaphthalin in verd. A. bei Ggw. von Natriumacetat beim Erwärmen auf  $75^\circ$ , Nadeln aus verd. Eg., F.  $217-218^\circ$  (Zers.). — *1-Salicylsulfamido-7-oxynaphthalin*, aus Salicylsulfochlorid u. 1-Amino-7-oxynaphthalin, weiße Kügelchen aus Eg., F.  $257-258^\circ$  (Zers.). — *2-Salicylsulfamido-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure*, aus Salicyl-p-sulfochlorid u. dem Na-Salz der 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure in W. bei Ggw. von Natriumacetat, feste M. aus der wss. Lsg. auf Zusatz von Kochsalz. — *1-Salicylsulfamido-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure*, aus Salicyl-p-sulfochlorid und dem Na-Salz der 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure in Ggw. von Natriumacetat bei  $70-80^\circ$ , weiße Krusten aus der wss. Lsg. auf Zusatz von Kochsalz. Die neuen Verbb. sind wertvolle Zwischenprodd. zur Herst. von Farbstoffen.

Kl. 12 r. Nr. 275516 vom 8/2. 1913. [19/6. 1914].

**Richard Dittmer, Stettin, Anlage für Holzverkohlung**, enthaltend Retorten mit unterem Ablaufrohr, gekennzeichnet durch eine derartige Verschiebbarkeit der Retorten oder der Feuerungen in ihrer Höhenlage, daß damit eine von oben nach unten fortschreitende Verkohlung des Retorteninhaltes erreicht werden kann.

Kl. 16. Nr. 274865 vom 13/9. 1912. [30/5. 1914].

**Thomas Leopold Willson, Ottawa, Canada, Verfahren zur Herstellung eines Phosphor und Stickstoff enthaltenden Düngemittels**. Es wird ein durch Behandlung von Rohphosphatgestein mit Phosphorsäure hergestelltes Superphosphat mit Ammoniakgas behandelt.



**Kl. 16. Nr. 275167** vom 18/11. 1913. [10/6. 1914].

Thomas Leopold Willson, Ottawa, Canada, *Verfahren zur Herstellung von Doppelsuperphosphaten aus Phosphat und Phosphorsäure*. Es werden Rohphosphate mit Pyrophosphorsäure behandelt.

**Kl. 22a. Nr. 275157** vom 10/12. 1910. [11/6. 1914].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Orthoxyazofarbstoffen*. Man gelangt zu bordeauxrote Töne liefernden Orthoxyazofarbstoffen, die namentlich dem Pottingprozeß widerstehen, wenn man die *Chlor-1-diazo-2-oxynaphthalin-* oder die *-2-diazo-1-oxynaphthalinsulfosäuren* mit Pyrazolonen kuppelt. Die *Chlor-1-diazo-2-oxynaphthalin-* oder die *-2-diazo-1-oxynaphthalinsulfosäuren* können durch Chlorierung der entsprechenden Diazooxynaphthalinsulfosäuren in Ggw. anhydridhaltiger Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure, gegebenenfalls unter Anwendung von die Chlorierung befördernden Mitteln, erhalten werden. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Kombination von *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* mit der durch Chlorierung von *1-Diazo-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure* erhältlichen Diazoverb.

**Kl. 22a. Nr. 275835** vom 21/4. 1912. [25/6. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß man zu klaren, sich durch Chlor- u. Seifenechtheit auszeichnenden Farbstoffen dadurch gelangen kann, daß man *p-Aminosalicylsäure*, ihre Homologen und Substitutionsprodd. mit *Acidylaminonaphtholen* oder ihren Sulfosäuren kombiniert. Die erhaltenen Prodd. färben je nach Art der Komponenten bordeaux, violett bis blau. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *Acetyl-1,8-aminonaphthol-3,6-disulfosäure* u. von *Acetyl-1,5-aminonaphthol-7-sulfosäure*.

**Kl. 22e. Nr. 275290** vom 8/8. 1912. [13/6. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 272223; C. 1914. I. 1388.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von fein verteiltem Indigosulfat und gegebenenfalls von fein verteiltem Indigo daraus*. Es läßt sich ein den kolloiden Indigo lieferndes Indigosulfat technisch herstellen, wenn man Indigo und Schwefelsäure oder eine auf andere Weise hergestellte Indigosulfat-Schwefelsäuremischung — tunlichst kontinuierlich — durch Apparate laufen läßt, in denen dieselben einem Druck, insbesondere einem schiebenden Druck, ausgesetzt werden. Bei der Einw. von W. auf das so behandelte Indigosulfat entsteht fein verteilter Indigo.

**Kl. 22e. Nr. 275449** vom 8/6. 1913. [15/6. 1914].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffes aus 1-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfosäure durch Verschmelzen mit alkalischen Schwefelverbindungen*. Die Ausbeute an Farbstoff (vgl. Pat. 194094; C. 1908. I. 1015) wird erhöht, wenn man die beim Ansäuern frei werdenden Gase zeitig beseitigt oder aus der alkal. oder neutralen Lsg., worin sie noch mit Alkali verbunden sind, durch geeignete Fällungsmittel entfernt. Dies kann z. B. in der Weise geschehen, daß man die saure Lsg. durch Einblasen von Luft von den vorhandenen, reduzierend wirkenden Gasen befreit, oder aber die mit W. verd. Schmelze vor dem Ansäuern mit geeigneten Fällungsmitteln versetzt, welche die reduzierend wirkenden Gase aus ihren l. Verbb. in unl. überführen.

**Kl. 23e. Nr. 275171** vom 24/11. 1912. [10/6. 1914].

Walther Schrauth, Berlin-Halensee, *Verfahren zur Herstellung von dauernd*

*haltbaren, medikamentösen Seifen.* Es wurde gefunden, daß die Kreosole im Seifenkörper auch bei geringem Zusatz eine Verminderung ihrer Wirksamkeit in praktisch in Betracht kommender Weise nicht mehr erfahren, wenn man als Grundseifenkörper eine mit Ricinolsäure oder ihren sauren Derivaten angesäuerte, vorzugsweise aus Talg oder talgähnlichen Fetten gesottene Seife verwendet.

**Kl. 23c. Nr. 275172** vom 8/2. 1913. [10/6. 1914].

**Walther Schrauth**, Berlin-Halensee, *Verfahren zur Herstellung von dauernd wirksam bleibenden Phenolseifen o. dgl.*, dadurch gekennzeichnet, daß man vor Beimischung des Medikamentes die Reduktionskraft der vorzugsweise aus Talg oder talgähnlichen Fetten gesottene Grundseife durch den Zusatz oxydierter (geblasener) oder sulfurierter freier Fettsäuren aufhebt.

**Kl. 26a. Nr. 275354** vom 3/9. 1912. [18/6. 1914].

**Bernhard Ludwig**, München, *Verfahren und Ofen zur trockenen Destillation von Kohle oder sonstigen gashaltigen Stoffen.* Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß das zu destillierende Gut in dünner Schicht in den Destillationsraum gebracht wird u. nach völliger Entgasung mittels einer Stoßvorrichtung in kurzen Zeitabschnitten zweckmäßig selbsttätig u. doch zwangsweise ausgestoßen wird, um einer neuen Füllung Platz zu machen.

**Kl. 28a. Nr. 275304** vom 16/7. 1913. [13/6. 1914].

**Richard Friedrich**, Glösa b. Chemnitz i. Sa., *Verfahren zum Entfärben von Leder.* Es wird die mit beliebigen vegetabilischen Gerbstoffen behandelte Blöße mit einer verd. Lsg. von doppeltschwefligsaurer Tonerde oder an deren Stelle mit einem Gemenge von Tonerdesulfat und Natriumbisulfid getränkt, wobei das Leder gegebenenfalls vor der Einw. der doppeltschwefligsauren Tonerde noch mit einer verd. Alkalicarbonatlsg. behandelt werden kann.

**Kl. 28a. Nr. 275454** vom 18/2. 1913. [17/6. 1914].

**Giacomo Durio**, Turin, *Verfahren zum Schnellgerben von Häuten.* Es wurde gefunden, daß man nicht nötig hat, die Häute in der Gerbfl. während der Gerbung, selbst bei Verwendung konz. Gerbextrakte, zu bewegen, wenn man nur die Vorsicht gebraucht, die geäscherten u. entkalkten Häute in vollkommen neutralem Zustande zu gerben.

**Kl. 30h. Nr. 275590** vom 20/5. 1913. [20/6. 1914].

**Abraham Pieter Lamprecht van Langeraad**, Haag, Holland, *Verfahren zur Gewinnung eines Krebsheilserums*, dadurch gekennzeichnet, daß man irgendeiner artfremden Mamma entnommene Epithelzellen in bei Körpertemp. koaguliertes, art-eigenes Normals Serum einbettet und sodann Tieren einverleibt, worauf in üblicher Weise das Serum gewonnen wird.

**Kl. 39b. Nr. 275463** vom 18/5. 1913. [17/6. 1914].

**Paul Braun**, Berlin-Schöneberg, *Verfahren zur Herstellung eines Lederersatzes*, dadurch gekennzeichnet, daß man einerseits Celluloidkitt mit gelöstem Kautschuk, Fischtran oder Glycerin und Metallfeile, andererseits Dextrin mit gepulvertem Altgummi und Faserstoffen, wie Sehnenwolle und Lederabfällen vermischt und beide Massen zusammenknetet.

**Kl. 39b. Nr. 275716** vom 1/11. 1912. [24/6. 1914].

**C. H. Boehringer Sohn**, Nieder-Ingelheim a/Rh., *Verfahren zur Koagulierung von Kautschukmilch*, gekennzeichnet durch die Verwendung von Lsgg. der milch-



sauren Salze des Aluminiums, insbesondere des normalen Aluminiumlaktats. Das mit Aluminiumlactat erhaltene Prod. zeichnet sich insbesondere durch eine helle Färbung aus.

**Kl. 40a. Nr. 275204** vom 24/3. 1911. [10/6. 1914].

**Noak Victor Hybinette**, Kristiansand, Norwegen, *Verfahren zur Behandlung von sulfidischen Kupfererzen durch teilweises Rösten*, Auslaugen und Elektrolysieren, wo das im gerösteten Material enthaltene Kupfer jedenfalls teilweise in Form von Sulfid vorhanden ist und wo das Sulfid mittels bei der elektrolytischen Ausscheidung des Kupfers gewonnener Eisenoxysalze aufgelöst wird. Dem zu röstenden Material wird vor dem Rösten eine geringe Menge von Natriumsulfat zugefügt, um die B. von harten, unl. Kernen zu verhindern.

**Kl. 40a. Nr. 275308** vom 25/4. 1912. [16/6. 1914].

**Edgar Arthur Ashcroft**, Sogn, Norwegen, *Verfahren der Behandlung von sulfidischen Erzen oder metallhaltigen Lösungen zum Zwecke der Zinkgewinnung*. Zu einer Lsg. der Metalle wird ein Metalcyanid oder -cyanamid hinzugefügt und darauf die Mischung vorzugsweise unter Anwendung von Druck erhitzt, wodurch das Zink in Form einer unl. Verb., beispielsweise als Oxyd, Hydrat oder Carbonat, erhalten wird, während die Base des zugesetzten Cyanids oder Cyanamids als l. Chlorid und der Stickstoff als Ammoniak oder Cyanverb. gewonnen wird.

**Kl. 40a. Nr. 275503** vom 2/5. 1912. [18/6. 1914].

**Hermann Charles Woltereck**, London, *Verfahren zur Abtrennung von Zink und anderen bei erhöhter Temperatur durch Wasserdampf oxydierbaren Metallen aus Erzen*. Die Erfindung betrifft die Abtrennung des Zinks von Blei, Kupfer, Silber oder anderen Metallen aus Erzen. Leitet man einen Strom eines reduzierenden Gases oder Dampfes, beispielsweise Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffdampf, über entschwefeltes, auf Rotglut erhitztes Bleierz, so findet eine Reduktion der metallischen Bestandteile statt, in gleicher Weise, wie dies durch Kohlenstoff bewirkt wird. Ist jedoch eine kleine Menge von Wasserdampf zugegen, so bewirkt dieser sofort die Oxydation des vorhandenen Zinks im Augenblick, wo es durch die Einw. des Kohlenwasserstoffs reduziert wird, und das entstandene spezifisch sehr leichte Zinkoxyd wird vom Dampfstrom fortgeführt und setzt sich in einem kälteren Teil der zur Behandlung benutzten Retorte o. dgl. ab oder kann auch in geeigneten Staubkammern gesammelt werden.

**Kl. 40b. Nr. 275205** vom 15/2. 1913. [10/6. 1914].

**The British Cyanides Company, Limited**, London, *Verfahren zur Herstellung von Natriumlegierungen*. Das bei der Erhitzung von Ätznatron mit Kohlenstoff oder einer kohlenstoffabgebenden Verb. entstehende metallische Natrium wird während oder unmittelbar nach der Entstehung mit dem betreffenden geschmolzenen Legierungsmetall, z. B. Blei, durchgerührt.

**Kl. 42i. Nr. 275225** vom 7/6. 1913. [12/6. 1914].

(Die Priorität der belgischen Anmeldung vom 22/6. 1912 ist beansprucht.)

**Robert Drostén**, Brüssel, *Schmiermittelprüfapparat*. Bei dem App. wird ein Dampfölgemisch innerhalb eines hermetisch abgeschlossenen Gebäudes zwischen einer festen und einer sich drehenden Fläche verrieben.

**Kl. 48a. Nr. 275493** vom 26/11. 1911. [20/6. 1914].

**Pierre Roger Jourdain** und **Alexandre René Bernard**, Paris, *Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Kobalt aus einer Lösung von Koballammonium-*

*doppelsalz*. Das Kobalt wird als festhaftender, dichter Nd. abgeschieden, wenn das nahezu neutral gehaltene Bad mit Kohlensäure gesättigt und während der Elektrolyse in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre gesättigt gehalten wird.

Kl. 48b. Nr. 275231 vom 2/8. 1912. [12/6. 1914].

Vittorio Carbone, Genua, *Verfahren zum Überziehen von Aluminium mit Kupfer oder Kupferoxyd*. Der in Ggw. von Tartraten ausfallende Kupferüberzug haftet sehr fest an dem Aluminium. Die Wrkg. der Ferroalkalitartrate übertrifft hierbei die Wrkg. der Alkalitartrate. Man kann auch so verfahren, daß man die gereinigten Aluminiumgegenstände zunächst mit einer salzsauren Zinnchlorürlsg. u. dann mit einer ammoniakalischen Kupfersalzlsg. behandelt. An Stelle der letztgenannten Lsg. wird mit Vorteil eine solche benutzt, welche neben reduzierbarem Kupfersalz noch Alkalitartrat enthält, welches auch in diesem Falle das Ausfallen roten, metallischen Kupfers gewährleistet u. das unerwünschte Ausfallen schwarzen Kupferoxyds verhindert.

Kl. 53e. Nr. 275366 vom 11/10. 1912. [15/6. 1914].

Deutsche Milchwerke, Arthur Sauer, Zwingenberg, Hessen, *Verfahren zur Herstellung eines von Kohlehydraten und Salzen ganz oder teilweise befreiten Milchpräparates*, insbesondere zur Ernährung von Säuglingen, dadurch gekennzeichnet, daß Vollmilch oder Vollmilchersatz auf 80° erhitzt und homogenisiert wird, worauf man die Milch durch SS., z. B. durch Milchsäuregärung, zum Gerinnen bringt und ganz oder teilweise von der Molke befreit, die durch entsprechende Wassermengen ersetzt werden kann.

Kl. 80b. Nr. 275327 vom 20/2. 1912. [15/6. 1914].

John Radcliffe, East Barnet, England, *Verfahren der Herstellung eines Asphaltersatzes für Bodenbelagzwecke durch Vermischen fein zerteilter organischer Füllstoffe mit pechartigen Stoffen*. Es werden mit dem Pech u. dgl. fein zerteilte organische Stoffe, wie Holzmehl, Cellulose, Torf o. dgl., bis zu etwa 20% der Mischung, oder insbesondere Mühlenstaub bis zu etwa 30% der Mischung innig gemischt, so daß die M. bei Erhitzung noch einen Schmelzfluß gibt, wobei etwas Öl zugesetzt werden kann.

## Bibliographie.

- Buchner, G., *Die Metallfärbung und deren Ausführung* (chemische, elektrochemische und mechanische Metallfärbung). 5., vermehrte Auflage. Berlin 1914. gr. 8. XX und 426 SS. Mark 7,50.
- Cumming, A. C., and Kay, S. A., *Textbook of Quantitative Chemical Analysis*. London 1913. 8. 394 pg. cloth. Mark 7,80.
- Who's Who in Science, International, 1914. Edited by H. H. Stephenson. Braunschweig 1914. 8. XX and 662 pg. with 1 plate (4 portraits). cloth. Mark 10.
- Wohryzek, O., *Chemie der Zuckerindustrie*. Lehr- u. Handbuch für Theoretiker und Praktiker. Berlin 1914. gr. 8. XVI u. 676 SS. mit 17 Figuren. Leinenband. Mark 20.
- Wöhler, L., *Kurzes Lehrbuch der Anorganischen Chemie mit einer Skizzierung der Organischen Chemie als Anhang*. Leipzig 1914. gr. 8. VIII u. 203 SS. mit 8 Figuren. Mark 4,60.