

Apparate.

Ernst Beckmann und Otto Liesche, *Druckregulatoren. II.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 79. 565; C. 1913. I. 1943.) Der früher beschriebene Manostat wurde wesentlich verbessert; die Einzelheiten der Versuchsanordnung werden durch zahlreiche Abbildungen genau beschrieben; die Gesamtanordnung wird durch die Fig. 10

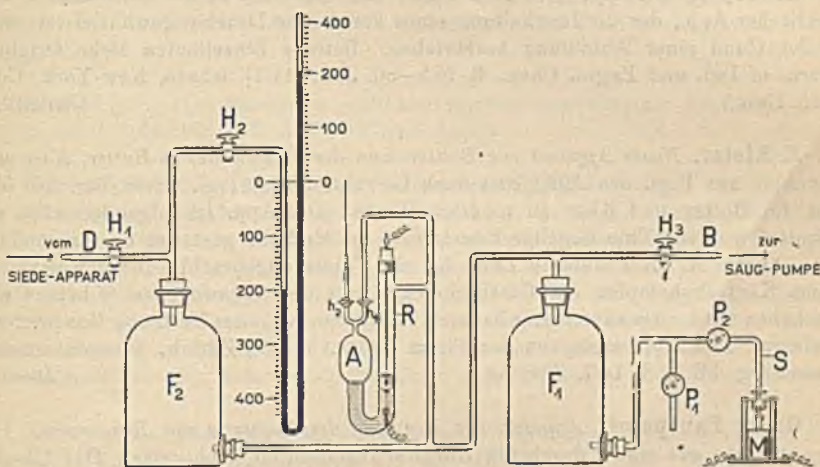


Fig. 10.

erläutert. F_1 und F_2 sind Puffervolumina, $R-A$ ist der Regulator, S ist eine Capillare, die der Elektromagnet M mittels einer Platte aus schwarzem Paragummi abschließt. P_1 , P_2 , H_1 , H_2 , h_1 und h_2 sind Hähne. Der Druckregulator eignet sich nunmehr nicht nur für ebullioskopische Zwecke, sondern besonders auch für die Herstellung konstanter Temperaturbäder in unter beliebigem Unterdruck siedenden Dämpfen. (Ztschr. f. physik. Ch. 88. 13—21. 23/6. [16/3.] Berlin-Dahlem. Kaiser-WILHELM-Inst. für Chemie.) SACKUR.

Ernst Beckmann, Otto Liesche und Julius von Bosse, *Ebullioskopisches Verhalten von Lösungsmitteln bei verschiedenen Drucken. I.* (Benzol, Chloroform, Äthylalkohol.) (Vgl. vorst. Referat.) Zur Prüfung der Apparatur wurden zunächst die drei in der Überschrift genannten, schon von DRUCKER benutzten Lösungsmittel ebullioskopisch untersucht (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 612; C. 1910. II. 1436). Die Vers. erstrecken sich bei Bzl. auf Temperaturen von 18—100°, bei Chlf. von 18—70°, bei A. von 18—90°. Als gelöste Stoffe dienen Campher und Benzil. Die Übereinstimmung mit den DRUCKERSchen Werten ist befriedigend; die ebullioskopischen Konstanten zeigen durchweg ein Ansteigen mit wachsender Temperatur,

das der Theorie gemäß in der Reihenfolge A., Bzl., Chlf. wächst. (Ztsch. f. physik. Ch. 88. 23—34. 23/6. [16/3.] Berlin-Dahlem. Kaiser-WILHELM-Inst. für Chemie. SACKUR.

A. Dietzel, *Über zwei angeblich neue Wagenkonstruktionen für galvanotechnische und elektrochemische Zwecke*. Die von LÖB (Deutsche Goldschmiedezeitung, April 1914) angegebenen Wagenkonstruktionen, bei denen die Stromleitung von einer schwingenden Elektrode direkt nach einem feststehenden Hg-Napf bewerkstelligt wird, sind vom Vf. schon vor mehreren Jahren erfunden worden und auch in der Industrie seit langem im Gebrauch. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 463—64. 15/7. [April.] Pforzheim.) SACKUR.

Gregory Paul Baxter und Fred Leslie Grover, *Die Widerstandsfähigkeit von Platingefäßen gegen heiße Salpetersäure*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 87. 353—56. 23/6. Cambridge. — C. 1914. II. 373.) SCHÖNFELD.

Harvey N. Gilbert, *Ein Druckregler zum Gebrauch in der Gasanalyse*. Ein praktischer App., der die Innehaltung eines konstanten Druckes gewährleistet, wird an der Hand einer Abbildung beschrieben. Betreffe Einzelheiten siehe Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 585—86. Juli. [14/4.] Ithaca, New-York. CORNELL Univ.) GRIMME.

E. Rieter, *Neuer Apparat zur Bestimmung des Fettgehaltes in Butter, Käse usw.* Der App. zur Best. des *Milchfettes* nach GOTTLIEB-RÖSE (vgl. Chem.-Ztg. 30. 531) gibt für Butter und Käse zu niedrige Werte. Der App. ist folgendermaßen abgeändert worden: Eine kugelige Erweiterung im Meßrohr gestattet die Anwendung von 100 ccm Ä. Am unteren Ende ist ein Tubus angebracht, durch welchen in einem Kautschukstopfen ein Glasbecherchen mit der abgewogenen Substanz eingeschoben wird. Als zuverlässig hat sich bei diesem App. das Verf. von BONDZYNSKI erwiesen. Der App. kann von der Firma NIGGLI & Co., Zürich, bezogen werden. (Chem.-Ztg. 38. 898. 14/7. Zürich.) JUNG.

Georg Panopulos, *Apparat zur Regelung des Zuflusses von Reagenzien*. Der App. besteht aus einem durch ein Uhrglas abgedeckten Becherglas. Das Uhrglas ist in der Mitte konisch durchbohrt. Durch diese Öffnung führt ein ebenfalls konisch geformter Glasstab mit Bund. Nachdem der Glasstab eingeführt ist, wird das Reagens auf das Uhrglas gebracht und hierauf der Glasstab angehoben. Man kann auch den Bund des Glasstabes mit einem Schlitz versehen, so daß der Zufluß von Reagens selbsttätig erfolgt. Durch eine zweite Öffnung im Uhrglas können Dämpfe entweichen. Sollen abgemessene Mengen von Reagens zufließen, so verwendet man einen unten konisch verlaufenden Meßzylinder, dessen Öffnung durch einen konisch geschliffenen Glasstab geschlossen wird. Hierauf führt man den Meßzylinder in das Loch des Uhrglases ein u. bewirkt durch Aufheben des Glasstabes das Zufließen von Reagens. Der App. wird von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N 39, hergestellt. (Chem.-Ztg. 38. 922. 18/7. Chem. Inst. Techn. Hochsch. Berlin.) JUNG.

William Mason, *Apparate für Glover- und Gay-Lussac-Türme*. Der Vf. beschreibt einen Säureverteiler, dessen Anordnung außerordentlich regelmäßig arbeitet und nur geringer Wartung bedarf. Der App. ist eine Modifikation des Spinnradtypes ist aber bedeutend größer, wirksamer und weniger dem Versagen ausgesetzt s. Abbildungen im Original. Außerdem wird eine neue Kühlerform beschrieben mit Innen- und Außenkühlung. (Chem.-Ztg. 38. 800—1. 23/6.) SCHÖNFELD.

Lorin H. Bailey, *Die Ungleichmäßigkeit der Temperaturen in Trockenöfen*. Vf. führt den experimentellen Nachweis, daß in fast allen Trockenöfen, einerlei mit welcher Heizquelle, die Temp. an verschiedenen Stellen des Ofenraumes variieren. Eine Ausnahme bilden nur die Vakuumöfen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 585. Juli. [13/4.] Washington. W. S. Dept. of Agriculture, Lab. of Plant Chemistry.) GRIMME.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Max Planck, *Neue Wege der physikalischen Forschung*. Ansprache bei der Übernahme des Rektorats der Berliner Universität, übersetzt von FOURNIER D'ALBE. (Philos. Magazine [6] 28. 60—71. Juli 1914. [15/10.* 1913.]) BUGGE.

Sir E. Rutherford, *Über die Struktur des Atoms*. Zusammenfassender Vortrag, gehalten am 19/3. 1914 vor der Royal Society. In der daran anschließenden Diskussion äußern sich zum gleichen Thema H. MOSELEY, F. SODDY, J. W. NICHOLSON, W. M. HICKS, SILVANUS P. THOMPSON und H. S. ALLEN. (19 Seiten. Sep. [19/3.*]) BUGGE.

O. Lehmann, *Die Saugkraft quellbarer myelinartiger flüssiger Krystalle*. (Ann. der Physik [4] 44. 969—76. — C. 1914. I. 1987.) BYK.

Raphael Ed. Liesegang, *Über einige Schrumpfungsvorgänge*. Vf. diskutiert die B. allseitig geschlossener, sowie nach außen kommunizierender Hohlräume (z. B. in Leim, Gelatine, Cellit, Wasserglas) durch „Innenschrumpfung“ (infolge des Elastizitätsverlustes der peripheren Gallerteile), das Altern der Kieselsäuregallerte (auch die Hohlräume in Achaten usw. sind Zeichen einer Innenschrumpfung), die Bedeutung der Innenschrumpfung für die Geologie, das Altern von Kieselsäuremembranen u. die B. regelmäßiger Runzeln an Oberflächenhäuten. (Kolloid-Zeitschrift 15. 18—23. Juli. [24/3.] Frankfurt a. M. Neurolog. Inst.) GROSCHUFF.

Gervaise Le Bas, *Die Theorie der Molekularvolumina. III. Theorie der Partialringe*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 27. 740; C. 1914. I. 2132.) Bei den Substitutionsverbindungen der Paraffinreihe folgt das Molekularvolumen der additiven Regel, wenn die Substituenten alle an einem einzigen Kohlenstoffatom sitzen; andernfalls tritt Kontraktion ein, die um so größer ist, je entfernter die Substituenten voneinander sind. Bei aromatischen Verbb. ist das Volumen der p-Verbb. normal, bei m-Verbb. tritt kleine, bei o-Verbb. größere Kontraktion ein. Ganz allgemein nimmt bei ringförmigen Verbb. die Kontraktion um so mehr ab, je weiter die Substituenten voneinander abstehen. Daher muß man annehmen, daß in offenen Ketten Partialvalenzen vorhanden sind, die zwischen den entfernt stehenden Substituenten wirken und eine Verringerung des Volumens hervorrufen. Auch im Hexachlorbenzol sind solche Kräfte wirksam, die je zwei in Parastellung befindlichen Cl-Atome miteinander verbinden. (Philos. Magazine [6] 27. 976—90. Jani.) SACKUR.

Th. Wereide, *Das Soret'sche Phänomen*. Wie zuerst SORET beobachtet hat, diffundiert aus einer gleichmäßig konz. Lsg. der gelöste Stoff von Orten höherer Temp. zu Orten niederer Temp. Nach der Theorie des osmotischen Druckes (VAN'T HOFF) muß schließlich das Konzentrationsverhältnis gleich dem reziproken Verhältnis der abs. Temp. sein, da nur dann Gleichheit des osmotischen Druckes vorhanden ist. Zur Prüfung dieses Satzes hat der Vf. neue Verss. angestellt, die sich von früheren vor allem dadurch unterscheiden, daß das zur Verwendung kom-

mende Rohr, das die ungleichmäßig temperierte Lsg. enthielt, sehr klein war, bei den meisten Verss. nur 15 mm lang. Der App. kann im Referat nicht ausführlich beschrieben werden. Von der heißesten und der kältesten Stelle wurden mittels einer Pipette einige Tropfen der Lsg. nach verschiedenen Zeiten entnommen und refraktometrisch analysiert. Die untersuchten Stoffe zerfallen in zwei Gruppen, solche, welche das SORETSche Phänomen zeigen, und solche, welche durch Temperaturdifferenzen nicht zur Diffusion gebracht werden. Zur ersteren gehören Elektrolyte, Rohrzucker, Glycerin, Gummi arabicum, Antipyrin, zur letzteren dagegen Alkohol, Aceton, Anilin und Borsäure. In der ersten Gruppe ist das Konzentrationsverhältnis meist größer, als es die VAN'T HOFFsche Theorie verlangt, scheint sich aber in verdünnten Lsgg. diesem Werte zu nähern. Die Geschwindigkeit, mit der die Thermodiffusion verläuft, ist nicht der gewöhnlichen Diffusionsgeschwindigkeit proportional, doch scheint ein Parallelismus zu bestehen. (Annales de Physique [9] 2. 55—66. Juli.) SACKUR.

Th. Werside, *Die Diffusion einer Lösung, deren Temperatur und Konzentration variabel sind.* Die Diffusion einer Lsg. konstanter Temp. und variabler Konzentration wird durch die osmotische Theorie (NERNST), nach welcher auf die gelösten Molekeln eine gerichtete Kraft wirkt, befriedigend dargestellt. Für die Diffusion bei konstanter Konzentration und variabler Temp. ist dies jedoch nicht der Fall, wie die Verss. des Vf. gezeigt haben (vgl. vorst. Referat). Um alle Diffusionserscheinungen einheitlich zu erklären, muß man daher eine neue Hypothese einführen. Zu diesem Zwecke nimmt der Vf. an, daß sowohl die Bewegung der Lösungsmittel-, wie die der gelösten Molekeln ungeordnet ist, und gelangt dann auf theoretischem Wege zu einer Gleichung, die zwei extreme Grenzfälle zuläßt: 1. Die Molekeln des gelösten Stoffes sind groß gegen die des Lösungsmittels. Dann tritt Thermodiffusion ein, und das Konzentrationsverhältnis im Gleichgewicht wird bestimmt durch die Quadratwurzel aus dem Verhältnis der Diffusionskoeffizienten bei den beiden Temp. Diese Gleichung stimmt mit den höchsten beobachteten Werten überein. 2. Die Molekeln von Lösungsmittel und gelöstem Stoff sind von der gleichen Größenordnung; dann tritt das SORETSche Phänomen überhaupt nicht auf. Diese Stoffe (Alkohol, Aceton etc.) sind dann als nicht hydratisiert zu betrachten, während die Elektrolyte hydratisiert zu sein scheinen. (Annales de Physique [9] 2. 67—83. Juli.) SACKUR.

René Constantin, *Konzentrationschwankungen in einer kolloidalen Emulsion.* (Vgl. S. 107.) Die Versuche wurden auf konz. Lsgg. bis $\frac{1}{15}$ -n. ausgedehnt. Die dem einfachen Gasgesetz entsprechende Formel für die mittlere Schwankung versagte in diesem Gebiet, dagegen wurde eine von SMOLUCHOWSKI angegebene Formel gut bestätigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1341—43. [11/5.*]) SACKUR.

G. Gouré de Villemontée, *Fortpflanzung der Elektrizität durch Paraffinöl.* Vf. ergänzt seine früheren Ausführungen (S. 289) durch nähere Angaben über die von ihm eingehaltenen experimentellen Bedingungen. Es wird die Entwicklung der Ladung der inneren Kondensatorplatte zu Beginn der Ladung der äußeren verfolgt und der Einfluß der Dicke des Dielektrikums untersucht. (C. r. d. l'Acad. 158. 1571—72. [2/6.*]) BUGGE.

Erich Müller, *Das Potential der Ferricyanid-Ferrocyanidelektrode.* Der Theorie gemäß sollte das Potential einer Ferrocyan-Ferricyanidelektrode in verd. Lsgg. nur von dem Verhältnis der Ferricyan-Ferrocyanankonzentrationen abhängen. Dies ist jedoch besonders in konz. Lsgg. durchaus nicht der Fall. Das Potential einer sol-

chen Elektrode hängt auch von den Gesamtkonzentrationen, ferner von einem Gehalt der Lsg. an K-Salzen und von SS. ab. Die Ursache hierfür liegt in der mangelhaften Dissoziation der beiden Salze. Ausführliche Tabellen beweisen dies. (Ztschr. f. physik. Ch. 88. 46—51. 23/6. [28/3.] Dresden.) SACKUR.

Günther Schulze, *Die elektrolytische Metallabscheidung in Ventilzellen*. Schickt man Wechselstrom durch eine Ventilzelle, die eine Pt- und eine Tantalelektrode und eine Lsg. von CuSO_4 enthält, so formiert sich die Zelle wider Erwarten, gerade so, als ob sie Na_2SO_4 enthielten. Das Ta bleibt fast völlig blank, gleichzeitig fällt jedoch ein Cu-Nd. zu Boden. Die nähere Untersuchung ergab folgendes: Der kathodische Stromstoß scheidet an der Ta-Elektrode Kupfer ab; dieses löst sich jedoch beim entgegengesetzten Stromstoß nur zum Teil wieder auf und rollt zum größeren Teil ab. Der elektrodisch wirksam abgeschiedene Prozentsatz des Cu ist nahezu unabhängig von der Formierungsspannung oder der Dicke der als Ventil wirksamen Schicht, von der Stromdichte und der Konzentration des Elektrolyten; er steigt mit der Temp. an und mit abnehmender Stärke der Säure des benutzten Cu-Salzes. Aluminium zeigt die gleiche Erscheinung wie Tantal, nur in unvollkommener Weise, weil es in den in Frage kommenden Elektrolyten nur unvollständige Ventilwirkung besitzt. (Ann. der Physik [4] 44. 1106—20. 17/7. [21/3.] Charlottenburg. Physik.-Techn. Reichsanstalt.) SACKUR.

James William Mc Bain und Frederick Charles Coleman, *Eine Kritik der Hypothese, daß Neutralsalze die Dissoziation schwacher Säuren und Basen erhöhen*. Die von ARRHENIUS beobachtete Tatsache, daß die Rohrzuckerinversion in Ggw. von schwachen SS. durch Neutralsalze beschleunigt wird, kann besser als durch die von ARRHENIUS aufgestellte Hypothese durch die Annahme von BREDIG und SNETHLAGE (vgl. TAYLOR, Ztschr. f. Elektrochem. 20. 201; C. 1914. I. 1629) erklärt werden. Berücksichtigt man noch, daß viel von dem zur Stütze der ARRHENIUS-schen Hypothese beigebrachten experimentellen Material der Kritik nicht standhält, beispielsweise sind die Unters. über den Einfluß von Neutralsalzen auf die Farbe von Indicatoren ohne Beweiskraft, da letztere elektrolytische Kolloide sind, so kommt man zu dem Schluß, daß kein experimenteller Beweis für die Erhöhung der Dissoziation schwacher SS. und Basen durch neutrale Salze vorliegt. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1517—29. Juni. Bristol. Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

G.-A. Dima, *Über die Anfangsgeschwindigkeiten der photoelektrischen Elektronen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 590; C. 1913. II. 1951.) Eine mit ultravioletem Licht bestrahlte Metallplatte *A* emittiert im Vakuum Elektronen; diese Elektronen können durch eine gegenüber von *A* befindliche Metallplatte *B* abgefangen werden. Die Intensität des negativen Stroms, die mit einem mit *B* verbundenen Elektrometer gemessen wird, ändert sich mit dem Potential von *A*. Das Potential *V*, das imstande ist, alle von *A* emittierten Elektronen zurückzuhalten, ist ein Maß für die „Anfangsgeschwindigkeit“, d. h. für die normale Komponente der maximalen Geschwindigkeit der photoelektrischen Elektronen ($eV = \frac{1}{2} m v^2$). Die bisher für die Anfangsgeschwindigkeiten gefundenen Werte weichen infolge experimenteller Schwierigkeiten untereinander beträchtlich ab. Vf. beschreibt eine Methode zur Best. der Anfangsgeschwindigkeiten, welche gleichzeitig gestattet, das Berührungspotential zu messen, und die auf Licht- und Elektronenreflexion zurückzuführenden störenden Einflüsse zu beseitigen. Die Verss. wurden mit Zinn, Zink, Aluminium und Magnesium ausgeführt. Ihre Ergebnisse stehen im Einklang mit den Resultaten von RICHARDSON u. COMPTON (Philos. Magazine [6] 24. 575; C. 1913. I. 137). So betragen z. B. die maximalen Geschwindigkeiten für Zinn und für die Wellen-

längen 280, 265, 254 und 238 $\mu\mu$ 0,6, 0,9, 1,18 und 1,4 Volt. Diese Geschwindigkeiten nehmen mit der Lichtfrequenz zu und sind um so größer, je elektropositiver das Metall ist. Trägt man die wahren Geschwindigkeiten (Potentiale) als Abszissen und die entsprechenden Ströme als Ordinaten ab, so findet man, daß für jede Wellenlänge der Strom sein Maximum beim Potential Null erreicht, d. h. in Abwesenheit eines extrahierenden Feldes. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1573 bis 1575. [2/6.*])

BUGGE.

Claire Bernard, *Spontane Wiedermagnetisierung von zwei Stahlkugeln, die sich in einem gleichförmigen, zu ihrer Zentrallinie parallelen magnetischen Felde befinden.* Zwei derartig aufgestellte Stahlkugeln wirken aufeinander durch Influenz. Die Wiedergabe der diesbezüglichen Verss. ist im Referat nicht möglich; es muß auf das Original verwiesen werden. (Ann. de Physique [9] 2. 84—96. Juli.) SACKUR.

C. Lübben, *Dispersion wässeriger Salzlösungen im Ultraviolett* (vgl. HEYDWEILLER, Ann. der Physik [4] 41. 499; C. 1913. II. 566). Nach der früher beschriebenen Methode wurde noch die Dispersion der wss. Lsgg. von Natriumjodid, Ammoniumfluorid, Thalliumfluorid, Natriumchlorat und Natriumperchlorat im Ultraviolett bestimmt. Wiederum ergab sich, daß die Dispersion im wesentlichen von der Natur des Anions abhängt. Bei allen Lsgg. setzt sich der Dispersionszuwachs der Lsg. linear aus den Wirkungen der ungespaltenen Molekeln und der Ionen zusammen. Die Dispersion im sichtbaren und ultravioletten Gebiet läßt sich quantitativ auf eine einzige ultraviolette Eigenschwingung des Anions zurückführen, die in der folgenden Tabelle angegeben ist:

Anion	ν	Anion	ν
Cl	1,82 · 10 ¹⁵	F	3,00 · 10 ¹⁵
Br	1,61 · 10 ¹⁵	ClO ₃	1,71 · 10 ¹⁵
J	1,45 · 10 ¹⁵	ClO ₄	sehr groß

Berechnet man nach der HABERSchen Beziehung aus der Wärmetönung die Frequenzänderung während der Dissoziation, so ergibt sich nur eine sehr kleine Größe; dagegen muß bei der Auflösung des festen Salzes eine erhebliche Frequenzänderung eintreten. (Ann. der Physik [4] 44. 977—1010. 17/7. [1/4.] Rostock-Berlin.) SACKUR.

Maurice de Broglie, *Über die direkte Spektralanalyse durch die Sekundärstrahlen der Röntgenstrahlen.* (Vgl. S. 292.) Die vom Vf. ausgearbeitete Methode (Photographieren der Spektren sekundärer X-Strahlen, die von einer Substanz emittiert werden, welche selbst von Primärstrahlen getroffen wird) erweist sich als wichtiges analytisches Hilfsmittel, insbesondere in Fällen, in denen es darauf ankommt, daß die zu untersuchende Substanz in keiner Weise verändert wird. Die so erhaltenen Linien der Elemente sind annähernd unabhängig von der Art der chemischen Bindung des betreffenden Elements. Sie können bei relativ kurzer Exponierung erzeugt werden, wenn man als Strahlungsquelle eine Verb. des zu untersuchenden Elements wählt, die als Sekundärstrahler unter dem Einfluß primärer X-Strahlen dient (4—5 Milliampère, Antikathode Pt oder Wo). Vf. gibt die Resultate an, die er mit folgenden Elementen erhalten hat: Arsen, Selen, Brom, Rubidium, Strontium, Cadmium, Jod, Tellur, Caesium, Barium, Quecksilber, Thallium, Blei, Wismut, Thor, Uran. Als Beispiel einer wertvollen Anwendung der neuen Methode wird angeführt, daß die auf derselben Platte registrierten sekundären Spektren von Zinkjodid und telluriger Säure erkennen lassen, daß das Tellur ein etwas weicheres Spektrum hat als Jod. Berechnet man nach der Formel von MOSELEY die Reihenfolge dieser Elemente im periodischen System, so findet man

daß das Tellur vor dem Jod einzuordnen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1785—88. [15/6.*])
BUGGE.

W. W. Loebe, *Über die Intensitätsverteilung von Röntgenstrahlen, die von einer Graphitantikathode ausgehen.* Die von einer Graphitantikathode ausgehenden Röntgenstrahlen hängen ihrer Intensität nach von dem Winkel ab, der die Kathodenstrahlen mit den Röntgenstrahlen bilden. Mit zunehmender Härte verschiebt sich das Maximum der Intensität nach abnehmendem Winkel, und zwar in nahezu quantitativer Übereinstimmung mit der Theorie von SOMMERFELD. Durchdringen die Röntgenstrahlen eine Metallschicht, so verschiebt sich das Maximum nach größeren Winkeln, bei Durchdringung von Glas dagegen in entgegengesetzter Richtung, was auf die Verschiedenheit der Sekundärstrahlen zurückgeführt wird. (Ann. der Physik [4] 44. 1033—52. 17/7. [10/4.]; Greifswald, Physik. Inst. d. Univ.)
SACKUR.

S. A. Shorter, *Beitrag zur thermodynamischen Theorie ternärer Mischungen.* Die früher vom Vf. angestellten theoretischen Erörterungen (Philos. Mag. [6] 25. 31; C. 1913. I. 991) werden auf zweiphasige ternäre Systeme ausgedehnt. (Philos. Mag. [6] 27. 942—63. Juni 1914. [18/9. 1913]. Leeds, Univ.)
SACKUR.

Dietrich Lohmann, *Beitrag zur Änderung der Siedepunkte mit der Höhenlage.* Die Kpp. von *Benzin*, *Kerosin* und anderen organischen Substanzen sind in verschiedenen Höhen über dem Meeresspiegel festgestellt worden. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. (Chem.-Ztg. 38. 897—98. 14/7. Tampico, Mexiko.)
JUNG.

P. Sabatier, *Über die Katalyse.* (Forts. von S. 454.) Weiterhin behandelt Vf. die Dehydrierung unter dem Einfluß der fein verteilten Metalle, die katalytische Spaltung der Alkohole, Aldehyde, Ketone u. SS., sowie die B. der Petrole. Hieran schließen sich Betrachtungen über die katalytische Wrkg. der Oxyde, so die B. der Aldehyde, Ketone, KW-stoffe, Äther, Amine, Ester und Bemerkungen über die Hydrierung durch Überleiten der Dämpfe von Methylalkohol zusammen mit denjenigen der zu reduzierenden Substanz über ein Metalloxyd, z. B. Titanoxyd. — Noch nicht a. a. O. veröffentlicht ist folgende Beobachtung. Zinkoxyd, Titanoxyd und vor allem Kupferpulver spalten *Benzoessäure* leicht in Bzl. u. CO_2 , während die Katalyse der *Benzoessäure* durch Li_2CO_3 oder CaCO_3 zur B. einer beträchtlichen Menge von *Benzophenon* führt. (Revue générale de Chimie pure et appl. 17. 221 bis 227. 19/7.)
DÜSTERBEHN.

Heinrich Wieland, *Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. III.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3327; C. 1913. II. 2055.) Die Abhandlung befaßt sich eingehender mit den enzymatisch beschleunigten Umsetzungen der Aldehyde, im besonderen des *Salicylaldehyds*. Am Beispiel einer typischen Dehydrase, an dem SCHARDINGERSchen Enzym der Milch, wird der Beweis erbracht, daß entgegen allen herrschenden Annahmen *Oxydase*, *Reduktase* u. *Mutase* ein und dasselbe Ferment, eine *Dehydrase* sind. Die Oxydasenatur des SCHARDINGERSchen Enzyms wurde durch Wiederholung früherer Verss. bewiesen. Der noch fehlende Beweis für die Mutasefunktion des Milchferments, daß neben *Salicylsäure* aus *Salicylaldehyd* auch *Saligenin* entsteht, wurde durch die Unters. erbracht. Es ist mit Sicherheitargetan, daß in der Milch 3 typische Aldehydrkk., die an sich unmeßbar verlaufen, stark beschleunigt werden, nämlich 1. Reduktion chinoider Farbstoffe (*Methylenblau*) und auch von Nitraten u. Nitrobenzol (aus *Nitrobenzol* wurde

Anilin erhalten), 2. Oxydation der *Aldehyde* zu SS. durch molekularen O, 3. intramolekulare Zerteilung zweier Mol. Aldehyd in S. und A. (CANNIZZAROSCHE Rkk.); die 3 katalytischen Funktionen wurden durch *Dehydrase* geleistet. Zur *quantitativen Best.* der *Salicylsäure*, *Salicylaldehyd* u. *Saligenin* aus *Milch* wurde folgendes Verf. angewendet: Ausfällen des Caseins aus der h. Milch mit 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 (auf 100 Milch), Absitzenlassen und Filtrieren; Ausschütteln einer abgemessenen Menge Filtrat mit \ddot{A} .; Trocknen der äth. Lsg., Einengen auf 5 ccm und zur Entfernung des Salicylaldehyds mit Bisulfitslg. schütteln während 15 Stdn., schütteln der Bisulfitslg. mit \ddot{A} . Aus den äth. Auszügen wird mit Na_2CO_3 die Salicylsäure ausgezogen. Die Salicylsäure wird mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 in Freiheit gesetzt und in \ddot{A} . gel. Die Best. erfolgt durch Wägung oder Titration (p-Nitrophenol als Indicator). Das Saligenin wird der äth. Lsg. mit NaOH entzogen; ansäuern mit H_2SO_4 , filtrieren des Nd., lösen in \ddot{A} ., trocknen mit Na_2SO_4 , verdampfen des \ddot{A} ., trocknen über H_2SO_4 und KOH, Wägung.

Zur *Best. des Saligenins im Rohsaligenin* (ausgearbeitet von Böhm) wird die 0,4%ig. wss. Lsg. mit Bromwasser versetzt, gibt einige Tropfen KJ-Lsg. zu und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Thioisulfat. Die Salicylsäure wird jedoch zu 65%, das Saligenin zu 90% in der Milch zurückgehalten. Aus den Verss. ergibt sich, daß bei Ggw. von Luft oder O mehr Salicylsäure gebildet wird, als in Stickstoff, daß also neben der Mutasewrkg. die einer Oxydase in der Milch besteht, und daß Mutase und Oxydase ein und dasselbe Ferment sind. Das gleiche gilt für die Mutation und Reduktaserkk. (Oxydation durch Methylenblau). Der Verlauf der 3 Rkk. wurde kinetisch studiert; dabei spielen die Fermentschädigungen eine große Rolle. Sie gehen hauptsächlich vom Aldehyd, vom O und vom Methylenblau aus. Es zeigt sich eine vollkommene Übereinstimmung bei der progressiven Inaktivierung des Ferments gegenüber allen 3 studierten Funktionen. Das Sinken des Entfärbungsvermögens nimmt den gleichen Weg, wie die Abnahme der Aktivität in der Mutase- und Oxydasefunktion. Erhöhung der Aldehydkonzentration steigert den Umsatz unter N erheblich, unter O viel weniger. Diese Steigerung der Salicylsäureausbeute ist nur auf die gesteigerte Konzentration des Aldehyds in seinem Amt als Wasserstoffacceptor zurückzuführen: der Aldehyd ist in der Lsg. in der Hauptmenge als echter Aldehyd, in geringem Betrage als Hydrat enthalten. Das Dehydraseferment der Milch verbindet sich mit dem Hydrat, wobei 2 H-Atome aktiviert werden. Beim Methylenblau tritt der Einfluß der Aldehydkonzentration mit großer Deutlichkeit hervor. Bei O als Acceptor war nur ein geringer Einfluß der Aldehydkonzentration wahrzunehmen. Beim Methylenblau findet aber die Wasserstoffaufnahme mit etwa achtmal größerer Geschwindigkeit statt als beim O. — Anhang: *Erwiderung* an BACH und BREDIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3864; 47. 546; C. 1914. I. 220. 1163). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2085—2111. 27/6. [13/6.] Chem. Lab. Kgl. Akad. d. Wissensch. München.) SCHÖNFELD.

Anorganische Chemie.

G. Tammann, *Neue Eisarten*. BRIDGMANS Einwände (Ztschr. f. physik. Ch. 86. 513; C. 1914. I. 1148) gegen die vom Vf. angenommenen Eisarten beruhen nicht auf einer Wiederholung der betr. Verss., sondern nur auf einer Kritik der Versuchsanordnung. Es wird jedoch gezeigt, daß diese Kritik ungerechtfertigt ist, der Vf. hält daher seinen Standpunkt aufrecht, solange seine Beobachtungen nicht einwandfrei widerlegt sind. (Ztschr. f. physik. Ch. 88. 57—62. 23/6. [29/4.] Göttingen.) SACKUR.

Marcel Guichard, *Über eine neue Methode zur Bestimmung des Atomgewichtes des Jods*. Das neue Verfahren besteht darin, eine bestimmte Gewichtsmenge von Jodsäureanhydrid, J_2O_5 , durch Erhitzen in seine Bestandteile, J u. O, zu zers. und jeden derselben zur Wägung zu bringen. Die erhaltenen Werte führten, wenn $O = 16$ gesetzt wird, im Mittel zum At.-Gew. von 126,915 für Jod. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 185—88. [13/7.*]) DÜSTERBEHN.

Massol und Faucon, *Über das ultraviolette Spektrum der wässerigen Lösungen der Salpetersäure, der Metallnitate und insbesondere des Kupfernitrats*. Nach den Beobachtungen der Vf. bildet das Kupfernitrat entgegen den Angaben von MARTLEY keine Ausnahme; es zeigt das Absorptionsband der HNO_3 , jedoch weniger deutlich, weil es für die ultravioletten Strahlen durchlässiger ist, als die anderen Nitate. Man kann daher annehmen, daß sich das Kupfernitrat in verd. wss. Lsg. wie die übrigen Nitate vollständig ionisiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 174—75. [13/7.*]) DÜSTERBEHN.

A. Gutbier, *Über kolloides Silicium. Ein Beitrag zur Kenntnis der mechanisch-chemischen Dispersionsmethoden*. (Nach Verss. von R. Astfalk.) (Vgl. ASTFALK, Diss. Stuttgart 1913.) Beim Silicium beobachtet man ähnliche Erscheinungen wie bei Bor (vgl. GUTBIER, Kolloid-Zeitschrift 13. 137; C. 1913. II. 1846). Die erhaltenen Prodd. sind auch bei Si Gemenge (mit Siliciden u. anderen Stoffen). Es ist nicht möglich, die Bedingungen so zu halten, daß stets gleiche Prodd. erhalten werden.

Experimenteller Teil. 1. *Die Reduktion von Siliciumdioxid durch Magnesiumpulver* nach GATTERMANN, WINKLER, VIGOUROUX gab ein grau-bis kastanienbraunes Prod., das nach dem Pulvern ausgiebig erst mit verd. HCl, dann mit konz. k., zuletzt h. HCl behandelt wurde. Erst auf Zusatz von Natronlauge konnten dunkelbraune Sole erhalten werden, welche aber sehr unbeständig waren. Unter Lichtabschluß ist die Beständigkeit etwas größer. — 2. *Die Reduktion von Siliciumdioxid durch Kalium* nach REINITZER ergab eine grauschwarze M., welche bei mehrmaligem Dekantieren mit W. in den mittleren Fraktionen gelbe bis dunkelbraune kolloide Lsgg. von ähnlichen Eigenschaften wie bei 1. bildete. — 3. Bei der *Reduktion von Siliciumdioxid mit Natrium* mit nachfolgender Digestion mit W. erbielt man gelbe Sole von etwas größerer Beständigkeit. Sie ließen sich etwas eindampfen u. im Vakuum über H_2SO_4 ziemlich weitgehend konz., sowie dialysieren, ohne vollständig zerstört zu werden. Elektrolyte bewirkten rasche Abscheidung der dispersen Phase. (Kolloid-Zeitschrift 15. 23—27. Juli. [21/2.] Stuttgart. Lab. für Elektrochemie u. techn. Chemie d. Techn. Hochschule) GROSCHUFF.

Eduard Jordis, *Über kristallisierte Natriumsilicate*. Mit Erdenbrecher hat Vf. *kristallisierte Natriumsilicate*, $Na_2SiO_3 \cdot nH_2O$, dargestellt, deren physikalisch-chemische Messungen Kurven mit deutlichen Haltepunkten bei 31, 37,2, 41,9, 46,9, 47,2, 62,3° ergaben. Hiervon sind die Punkte 62,3, 47,2 und 37,2° die FF. dreier Hydrate mit 6,9 und etwa $10H_2O$, 41,9 der eutektische Punkt $6 + 9H_2O$, 31 derjenige von $9 +$ etwa $10H_2O$. Hydrate mit mehr als $9H_2O$ bestehen sicher, sind aber schwer zu isolieren, solche mit weniger als $6H_2O$ sind noch unsicher, aber wahrscheinlich. Auf 100° längere Zeit erhitzte Präparate enthalten etwa $1,5H_2O$. Am leichtesten entstanden rhombische Krystalle bei dem Salz mit $9H_2O$, besonders gut aus alkal. Lsg. Mit der Alkalinität verändert sich der Habitus der Krystalle. Das Salz mit $6H_2O$ entstand in monoklinen Krystallen, in der Mutterlauge davon entstanden nach 2 Tagen Rhomben des $9H_2O$ -Salzes. Erhitzt man Na_2SiO_3 mit mehr als $9H_2O$ auf 42° , so sintert die M., indem ein fl. Anteil entsteht, und reines

Salz mit $9H_2O$. Läßt man frisch bereitetes $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ im Exsiccator stehen, so findet ebenfalls Spaltung in eine wasserärmere und eine wasserreichere Schicht statt. Diese Erscheinung ist an die Anwesenheit kleiner Mengen von Mutterlauge gebunden. Dieser Zerfall wiederholt sich bei den verschiedenen Hydraten. (Chem.-Ztg. 38. 922. 18/7. Chem. Lab. d. Univ. Erlangen.) JUNG.

Jacques Joannis, *Katalytischer Einfluß des Kupferoxyds auf die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 501—5; C. 1914. I. 1242.) Kompaktes Fe wirkt bei 300° auf Knallgas nicht als Katalysator; es entsteht lediglich ein Oxyd, welches unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht reduzierbar ist. Kupfer wird bei 200 und 300° im Knallgas zunächst oxydiert; das entstehende Oxyd ist für Knallgas ein Katalysator. Das Kupferoxyd ruft bei 300° eine so gut wie vollständige Vereinigung des Knallgases hervor. Die Spannung des gebildeten Wasserdampfes scheint bei der Katalyse eine wesentliche Rolle zu spielen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 64—67. [6/7.*])

DÜSTERBEHN.

R. Ladenburg und F. Reiche, *Über die Verteilung der Energie in den D-Linien des Natriums*. Die von GOUY (C. r. d. l'Acad. des sciences 83. 269) aufgefundenen Gesetze, nach denen die Helligkeit enger Linien mit der Dicke und D. des Dampfes variiert, stehen in Übereinstimmung mit Folgerungen, welche Vff. aus der Elektronentheorie der Dispersion gezogen haben (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 279; C. 1913. II. 1193). Es ist daher, wenigstens für relativ dichte Dämpfe, der Schluß berechtigt, daß die Koeffizienten der Emission u. Absorption dieser Linien, insbesondere der D-Linien des Natriums, von der Frequenz ebenso abhängen wie der Auslöschungskoeffizient in der Dispersionstheorie. Für sehr verd. Dämpfe besteht eine unbeträchtliche Abweichung zwischen den Beobachtungen von GOUY u. der Theorie der Vff., die dadurch erklärt werden kann, daß der Dopplereffekt sich in der Verteilung der Energie der D-Linien nach der Theorie von RAYLEIGH bemerkbar macht. Bei sehr verdünnten Dämpfen gehorchen die Emissions- u. Absorptionskoeffizienten der D-Linien annähernd der RAYLEIGHschen Funktion; mit zunehmender D. tritt die Funktion der Dispersionstheorie in der Verteilung immer mehr zutage, bis sie schließlich vorherrscht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1788—90. [15/6.*])

BUGGE.

Heinrich Clausen, *Temperatureinfluß auf Dichte und Leitfähigkeit wässriger Salzlösungen*. 2. Mitteilung (vergl. Ann. der Physik [4] 37. 51; C. 1912. I. 631). In Fortsetzung der früheren Arbeit wurde die D. und die elektrische Leitfähigkeit der folgenden Salzlösungen bei 6 , 18 und 30° bestimmt: *Rubidiumchlorid*, *-bromid*, *-jodid*, *-nitrat*, *-sulfat*, *Cæsiumchlorid*. Wiederum ergab sich für den Dichtezuwachs der Lsg. gegen W. die lineare Gleichung $\Delta = A \cdot i + B(1 - i)$, wenn i den Dissoziationsgrad und A , und B , Konstanten sind, die sich auf die Ionen und die ungespaltenen Molekeln beziehen. Wie bei den K-Salzen, so besitzt auch bei den Rh- und Cs-Salzen die Temperatur einen verkleinernden Einfluß auf A und einen vergrößernden auf B . Daraus kann man schließen, daß die Hydratation der Ionen mit steigender Temp. abnimmt, und daß die nichtionisierten Molekeln sich unter Volumvermehrung auflösen. (Ann. der Physik [4] 44. 1067—76. 17/7. [1/4.] Rostock.)

SACKUR.

Wilhelm Eichholz, *Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Aluminium*. (Vgl. Mediz. Klinik 1913; C. 1914. I. 908.) Verss. ergaben, daß von den H_2O_2 -Präparaten allein das Perhydrol in 1% lg. Verdünnung auf Al keine schädigende Wrkg. ausübt. (Deutsche Zahnärztl. Zeitung 13. 1—2. 24/5. Sep. vom Vf.) SCHÖNFELD.

R. Phillips Rose, *Einige reversible, vom Aluminiumhydroxyd abstammende Hydrosole*. Vf. beobachtete, daß Lsgg. von Tonerde in Essig auf Zusatz von HCl gelatinierten u. beim Stehen einen Nd. absetzten, der beim Auswaschen wieder in Lsg. ging. Statt Essig kann man auch Propion- u. Buttersäure, ferner HCl, HBr, HJ, HNO₃ zur Herst. des Hydrosols, sowie statt HCl auch HBr, HNO₃ als koagulierendes Agens nehmen. Die Koagulation erfolgt durch die Aluminiumsalze, welche sich auf Zusatz der koagulierenden Einfluß äüßernden S. bilden, infolge der teilweisen Ionisierung des Hydrosols und der Geltung des Massenwirkungsgesetzes. Zusatz von Kalium- u. Natriumsulfat liefern ein irreversibles Hydrosol infolge des Auftretens von Gruppen in den Solteilchen. (Kolloid-Zeitschrift 15. 1—7. Juli. [20/6.] Pittsburg, Pennsylvania, U. S. A. MELLON-Inst. of Ind. Research, Univ.)

GROSCHUFF.

S. Boguslawski, *Über optische Eigenschaften von Yttriumplatincyanür*. Einige photographische Aufnahmen HAUSWALDTS (Magdeburg) von Interferenzerscheinungen an Krystallplatten von Yttriumplatincyanür sind bisher theoretisch noch nicht gedeutet worden. Zu diesem Zwecke entwickelt der Vf. die Gesetze der Lichtbrechung in schwach absorbierenden Medien auf Grund der Theorie VOIGTS und gelangt so zu einer befriedigenden Erklärung dieser Erscheinungen, sofern man geeignete Annahmen über die optischen Konstanten des Yttriumplatincyanürs macht. Die direkte Best. dieser Konstanten nach bekannten Methoden ergab die völlige Bestätigung der Theorie. Die optischen Konstanten werden am Schluß tabellarisch mitgeteilt. (Ann. der Physik [4] 44. 1077—1105. 17/7. [7/5.] Göttingen, Inst. f. theoret. Physik.)

SACKUR.

E. Wedekind und H. Rheinboldt, *Adsorption durch Zirkonoxydhydrat*. Das Zirkonoxydhydrat wurde gewonnen durch Fällen einer k. gesättigten Lsg. von reinem Zirkonoxychlorid mit NH₃ in der Kälte; die letzten Reste NH₃ können nur durch Dialyse entfernt werden. Den Gehalt der feuchten Paste an Oxyd ermittelte man durch Trocknen und Verglühen zu Dioxyd; für jede Versuchsreihe wurde frische Paste bereitet. — Adsorption von Jod. Es wurde eine bestimmte Menge Paste mit wechselnden Mengen J-K-J-Lsg. von bestimmtem Gehalt mehrere Stunden geschüttelt; alsdann läßt man absitzen und bestimmt den Jodgehalt der Fl. durch Rücktitrieren mit $\frac{1}{100}$ -n. Natriumthiosulfat. Im Original sind die Resultate in einer Tabelle zusammengestellt und durch eine Kurve erläutert. Sämtliche Versuchsreihen zeigen ungefähr das gleiche Bild. Der absol. Gehalt an adsorbiertem Jod nimmt mit der Konzentration der Lsg. zu; eine Annäherung an einen konstanten Wert läßt sich aber selbst bei großem Überschuß nicht beobachten. Demnach folgt die Adsorption von Jod an Zirkonhydroxyd nicht der allgemeinen Adsorptionsgleichung. Sie erinnert durchaus an das Verhalten des basischen Lanthanacetats. Die Ähnlichkeit der in beiden Fällen entstehenden Adsorptionsverb. macht sich bis zu einem gewissen Grade auch in der Farbe bemerkbar. Zwar erscheint die Verb. des Zirkonhydroxyds zunächst hellbraun, doch zeigt sich bei vorsichtigem Waschen mit W. vorübergehend eine violette Farbe. Durch andauerndes Waschen läßt sich sämtliches Jod entfernen. — Brom wird aus wss. Lsg. durch Zirkonhydroxyd gleichfalls beträchtlich adsorbiert.

Zwecks Feststellung der Adsorption von Ammoniak wurde Zirkonhydroxydpaste mit NH₃-Wasser mehrere Stunden geschüttelt und dann der Überschuß mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl zurücktitriert (Tabelle im Original). Das Diagramm ergibt eine der Jodkurve ähnliche Kurve, die der allgemeinen Adsorptionsgleichung nicht folgt. Die Adsorption des NH₃ durch Zirkonoxydhydrat ist ziemlich stark; in verd. Lsg. wird fast die Hälfte des vorhandenen NH₃ festgehalten. Hieraus erklärt sich die Schwierigkeit, mit NH₃ gefälltes Hydroxyd vom Überschuß des Fällungsmittels

vollständig zu befreien. — Aus den über die Adsorption von *Borsäure* angestellten Versuchsreihen ergibt sich eine normale Adsorptionskurve; als Konstante der Adsorptionsformel ergibt sich im Mittel etwa 1,72. Die Rücktitration geschah mit $\frac{1}{10}$ -n. Barytwasser unter Zusatz von Mannit. — Das Ergebnis der Adsorptionsverss. mit *Phosphorsäure* ist gleichfalls eine normale Adsorptionskurve; die Konstante der Adsorptionsformel ergab sich im Mittel zu 3,01.

Bei den beiden SS., *Borsäure* und *Phosphorsäure*, entsteht die Frage, ob die auf anderem Wege sich bildenden Salze, Borat, bezw. Phosphate, mit den Adsorptionsverb. identisch sind, bezw. ob letztere in die Salze übergehen können. — Nach einer Privatmitteilung von L. WEISS scheint ein wirkliches Salz, das *sekundäre Zirkonphosphat*, $Zr(H_2P_2O_7)_2$, zu existieren, welches durch Fällung in stark saurer Lsg. mit sek. Na-, bezw. NH_4 -Phosphat oder auch mit freier Orthophosphorsäure entsteht. Dieses Salz geht durch Glühen in das n. Pyrophosphat, ZrP_2O_7 , über. Das sek. Phosphat gibt auch bei andauerndem Waschen mit w. W. keine H_2PO_4 , ab im Gegensatz zu der Adsorptionsverb. *Phosphorsäure* vermag also mit Zirkonhydroxyd sowohl Adsorptionsverb. wie wirkliche Salze zu bilden. Die Entstehung der Salze scheint durch die Ggw. starker SS. begünstigt zu werden, in welchen das Phosphat unl. ist. Auch die Adsorptionsverb. ist in SS. unl. — Kolloidale *Eisenhydroxyd*-Lsg. wird beim Schütteln mit etwas Zirkonhydroxydpaste fast augenblicklich entfärbt unter B. eines hellbraunen gemischten Gels; ähnlich verhalten sich Lsgg. von frisch dargestelltem *Molybdänblau* und von anderen gefärbten Hydrosolen, auch Collargollsg. wird schnell entfärbt. — *Jodstärkelsg.* wird sofort farblos, indem die Paste tiefblau wird. Beim Erwärmen verschwindet diese Farbe, um beim Erkalten wiederzukehren. — *Kongorot* wird als typisch kolloider Farbstoff sehr schnell und kräftig von Zirkonoxydhydrat aufgenommen, während *Safranin* als echtes Salz nicht adsorbiert wird. — Die blaue *Kongosäure* bildet bei Zimmertemp. mit der Zirkonoxydpaste unter Entfärbung der Fl. eine blaue Adsorptionsverb., die beim Erwärmen in das rote Salz der S. übergeht. Hier geht also der Salzbildung eine Adsorption voran. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2142—50. 11/7. [12/6.] Straßburg. Chem. Inst. d. Univ. Anorg. Abt.) JOST.

Ruby Wallach, *Magnetische Untersuchung des Eisensesquioxids*. Untersucht wurde das in der Kälte aus einer verd., frisch bereiteten $FeCl_3$ -Lsg. durch NH_3 gefällte Oxyd (I.), das aus diesem durch Erhitzen in sd. W. erhaltliche Oxyd von PÉAN DE SAINT-GILLES (II.) und das durch Einw. von W. auf Natriumferrit entstehende Oxyd (III.). Studiert wurden die Veränderungen der magnetischen Empfindlichkeit als Funktion des Erhitzungsgrades des Oxyds. Die Resultate waren folgende. Die magnetische Empfindlichkeit des Oxyds I. nimmt mit einem stumpfen Winkel bei 120° mit steigender Temp. zu, erreicht bei 200° ein Maximum, nimmt dann rasch bis 300° ab, um bei 650° ein Minimum zu passieren und sodann langsam wieder anzusteigen. Die magnetische Empfindlichkeit des Oxyds II. nimmt zunächst mit steigender Temp. ab, fällt dann von 200° ab sehr stark u. vereinigt sich bei etwa 350° mit der Kurve des Oxyds I. Die Kurve des Oxyds III. zeigt die gleiche Form wie diejenige des Oxyds I.; ihr Minimum liegt bei 750° .

Um die ev. Umwandlungstemp. dieser 3 Oxyde kennzeichnen zu können, hat Vf. sie der thermischen Analyse mit Hilfe des Galvanometers von LE CHATELIER-SALADIN unterworfen. Die Kurve des Oxyds I. bestätigt die bekannte Tatsache der entzweiten Wärmeentw. bei etwa 400° , die Kurve des Oxyds II. zeigt eine geringere Wärmeentw. bei derselben Temp., während das Oxyd III. sich erst bei 700° umwandelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 49—51. [6/7.*]) DÜSTERBEHN.

A. Werner, *Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. XI. Über Oxalodithylen-diaminkobaltisalz und eine neue Spaltungsmethode für racemische anorga-*

nische Verbindungen. Experimentell bearbeitet von J. Boßhart. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3281; C. 1913. I. 143.) Es hat sich gezeigt, daß beim Bromid der rac. Oxalodiäthylendiaminreihe eine Spaltung in die opt.-akt. Komponenten durch Krystallisation, also auf Grund der verschiedenen Löslichkeiten, möglich ist. Das aktive Bromid ist viel schwerer l. als das rac.; 100 g W. lösen bei 17° 1,05 g d-Bromid, dagegen 1,85 g rac. Durch Krystallisation konnte ganz reines aktives Bromid erhalten werden, das dann als Ausgangsmaterial für die anderen Salze diente. Die Drehung der reinen aktiven Salze ergab sich als größer (C- und D-Linie), als sie früher (l. c.) für weißes Licht bestimmt wurde. Die Drehung ist sehr groß und in merkwürdiger Weise abhängig von der verwendeten Lichtart. — Auch durch Zusatz von A., bezw. A. + Ä. gelingt die Abcheidung des aktiven Salzes, z. B. des d-Salzes, recht gut, wenn die Lsg. einen Überschuß davon enthält. Untersucht man dann die Mutterlauge, so zeigt sie das entgegengesetzte Drehungsvermögen und scheidet bei weiterem Zusatz von A. (+ Ä.) l-Salz ab, das durch nochmaliges Umfällen rein erhalten wird.

Ganz allgemein ergab sich folgendes. Mischt man rac. Salz mit d-, bezw. l-Salz ($\frac{1}{10}$ der Gewichtsmenge) und fällt die Lsg. mit A. + Ä., so wird zuerst d-, bezw. l-Salz erhalten und darauf beim weiteren Ausfällen aus den Mutterlauge das Salz mit entgegengesetztem Drehungsvermögen. Es läßt sich also durch einfache Fällung eines Gemisches von Racemat und aktiver Verb. eine Spaltung des rac. Gemisches erreichen. Genau wie Oxalodiäthylendiaminkobaltbromid verhält sich Dinitrodiäthylendiaminkobaltchlorid. Auch hier gewinnt man zuerst aktives Salz von der Drehungsrichtung des dem rac. zugesetzten aktiven Salzes und aus der Mutterlauge dann die entgegengesetzte Form. Die Erscheinung ist somit allgemein, wenn das Salz der aktiven Form schwerer löslich ist als das entsprechende Salz der rac. Ist dies nicht der Fall, so bleibt die erwähnte Spaltung aus. — Weiter ergab sich, daß bei Zusatz von d-Oxalodiäthylendiaminkobaltchlorid zur Lsg. von rac. Dinitrodiäthylendiaminkobaltchlorid zuerst ein Gemisch von d-Dinitrochlorid und d-Oxalochlorid ausfällt; die Mutterlauge lieferte l-Dinitrochlorid.

Hiernach kann die neue Trennungsmethode auch in der Weise ausgebildet werden, daß man der Lsg. des rac. Salzes als aktives Impfmateriel ein aktives Salz einer anderen Verbindungsreihe zusetzt. — Nach dieser Methode gelang es sogar, rac. Verbb. zu spalten, deren Metall von dem des aktiven Impfmateriels verschieden war. So erzielt man die Spaltung des rac. Oxalodiäthylendiaminchrombromids durch Versetzen der wss. Lsg. mit etwa $\frac{1}{10}$ des Gewichts von aktivem d-Oxalodiäthylendiaminkobaltbromid und Fällern mit A. + Ä. Zuerst scheidet sich rechtsdrehendes Salzgemisch aus, während man aus der Mutterlauge durch einmaliges Umfällen reines l-Chromsalz erhält. Das d-Chromsalz läßt sich, da das Co-Salz schwerer l. ist, leicht isolieren durch Ausziehen des rechtsdrehenden Gemisches mit W. und Fällern mit A. + Ä. — Man kann die inaktive Oxalochromreihe auch durch Zusatz des so gewonnenen aktiven Salzes in beliebiger Menge spalten. — In welcher Weise das Prinzip dieser neuen Methode zur Spaltung rac. anorganischer Verbb. theoretisch gedeutet werden kann, ist noch nicht sicher.

d-Oxalodiäthylendiaminkobaltchlorid, $[C_2O_4Co en_2]Cl$, durch Erwärmen von l-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid und Ammoniumoxalat in W. Für die Best. des Drehvermögens wurde stets eine $\frac{1}{8}$ °ig. Lsg. von 20 cm Schichtlänge verwendet. Das Salz bildet dünne Krystallblättchen aus wenig W. beim Eindunsten; verliert im Exsiccator leicht das Krystallwasser und geht unter Verwitterung in ein hellrotes Pulver über; $[\alpha]_D = +848^\circ$, $[\alpha]_C = +308^\circ$. — l-Chlorid, aus d-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid analog dem d-Salz; dünne Krystallblättchen, die beim Waschen mit A. und Ä. und im Exsiccator in ein hellrotes Krystallpulver über-

gehen; 100 g W. von 17° lösen 3,00 g *i*-Chlorid, bezw. 2,74 g *d*-Chlorid, bezw. 2,69 g *l*-Chlorid; $[\alpha]_D = -840^\circ$, $[\alpha]_C = -304^\circ$. Nach 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade ist $[\alpha]_D = +792$, nach 6-stdg. $= +668^\circ$. — Aus äquimolekularen Mengen der aktiven Chloride konnte das *rac.* Chlorid synthetisiert werden. — *d*-Bromid, $[C_2O_4Co en_2]Br$, aus *d*-Chlorid durch konz. HBr; dünne Krystallblättchen (ähnlich denen des *d*-Chlorids); enthält kein Krystallwasser und verwittert infolgedessen nicht; $[\alpha]_D = +736^\circ$, $[\alpha]_C = +268^\circ$. — *l*-Bromid, aus *l*-Chlorid und HBr; Aussehen wie beim *d*-Bromid; $[\alpha]_D = -728^\circ$, $[\alpha]_C = -269^\circ$. 100 g W. von 17° lösen 1,85 g *i*-Bromid, 1,05 g *d*-Bromid, bezw. 1,01 g *l*-Bromid.

Oxalodiäthylendiaminkobaltperchlorate, $[C_2O_4Co en_2]ClO_4$, aus den Bromiden und *K*-Perchlorat in h. W.; glänzende Krystallblättchen (wasserfrei), bezw. lange Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser aus verd. Lsg. Die aktiven Perchlorate sind leichter *l.* als das *rac.* Dasselbe trifft zu bei den opt.-akt. Nitraten, Rhodanaten und Dithionaten. *d*-Perchlorat, $[\alpha]_D = +688^\circ$, $[\alpha]_C = +240^\circ$. — *l*-Perchlorat, $[\alpha]_D = -696^\circ$, $[\alpha]_C = -248^\circ$. — *Rhodanate*, $[C_2O_4Co en_2]SCN$, aus Bromid und *K*CNS; große Krystallblätter, beim Waschen u. Trocknen unveränderlich. *d*-Salz, $[\alpha]_D = +784^\circ$, $[\alpha]_C = +230^\circ$. — *l*-Salz, $[\alpha]_D = -784^\circ$, $[\alpha]_C = -284^\circ$. Nach 3-stdg. Erwärmen ist $[\alpha]_D = -696^\circ$, nach 20-tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temp. -560° . — *Dithionate*, $[C_2O_4Co en_2]_2S_2O_8$, aus den Bromiden u. Na-Dithionat; kurze, glänzende Nadeln. *d*-Salz, $[\alpha]_D = +600^\circ$, $[\alpha]_C = +216^\circ$. — *l*-Salz, $[\alpha]_D = -596^\circ$, $[\alpha]_C = -212^\circ$. — *Jodide*, $[C_2O_4Co en_2]J$, aus Bromid und NaJ; mattes Krystallpulver; fast unl. in k. W. *d*-Jodid, $[\alpha]_D = +640^\circ$, $[\alpha]_C = +232^\circ$. — *l*-Jodid, $[\alpha]_D = -644^\circ$, $[\alpha]_C = -232^\circ$. — *Nitrate*, $[C_2O_4Co en_2]NO_3$, aus Bromid und AgNO₃; dunkelrote, ziemlich lange Nadeln; wird im Exsiccator unter Wasserverlust sehr schnell hellrot. *d*-Nitrat, $[\alpha]_D = +724^\circ$, $[\alpha]_C = +264^\circ$. — *l*-Nitrat, $[\alpha]_D = -724^\circ$, $[\alpha]_C = -264^\circ$. — Die aktiven Nitrate liefern mit konz. HCl die aktiven Chloride.

Vf. beschreibt eingehend die Ausführung der neuen Spaltungsmethode durch Abscheidung der schwerer *l.* aktiven Komponenten durch Fällen der Lsg. mit A. + Ä. Sie wurde ausgeführt mit dem *rac.* Oxalodiäthylendiaminkobaltbromid, ferner mit dem *rac.* Dinitrodiäthylendiaminkobaltchlorid, $[(O_2N)_2Co en_2]Cl$, das sowohl mit Hilfe von aktivem Dinitrosalz, wie mit Hilfe von aktivem Oxalodiäthylendiaminkobaltchlorid gespalten wurde; *d*-Salz, $[\alpha]_D = +52^\circ$; *l*-Salz, $[\alpha]_D = -42^\circ$. — *rac.* Oxalodiäthylendiaminchrombromid, $i-[Cr en_2C_2O_4]Br$, wurde in die aktiven Komponenten zerlegt durch *d*-Co-Bromid. — *d*-Bromid, $[\alpha]_D = +332^\circ$, $[\alpha]_C = +164^\circ$. — *l*-Bromid, $[\alpha]_D = -316^\circ$, $[\alpha]_C = -156^\circ$. Die aktiven Bromide sind orangefrote Pulver; in W. schwerer *l.* als das Racemat. Die Lsg. zeigt bei gewöhnlicher Temp. nach 1 Stde. $[\alpha]_D = +284^\circ$, nach 4 Stdn. $+136^\circ$; beim Erwärmen ist sie nach 20 Minuten völlig inaktiv. — Auch mit Hilfe des gewonnenen aktiven Oxalochrombromids konnte die Spaltung durchgeführt werden. Bewirkt man die Spaltung abwechselnd mit *l*- und *d*-Bromid, so kann man größere Mengen der aktiven Oxalodiäthylendiaminchrombromide darstellen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2171–82. 11/7. [22/6.] Zürich. Univ.-Lab.)

JOST.

L. Tschugajew und W. I. Chlopin, *Über einige Verbindungen des einwertigen Nickels.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1269; C. 1914. I. 1917.) Mischt man konz. Lsgg. von Na-Hydrosulfit und NaNO₂ in äquimolekularem Verhältnis, so tritt eine lebhaftete Wärmeerzeugung ein, und die Fl. gibt, aber nur für einige Minuten, mit Nickelsalzen der Formel NiX₂, je nach der zugesetzten Menge, eine starke violette oder blaue Färbung. Der violette Körper, $HN(SO_3Ni)(SO_3H) \cdot nH_2O$, ist leichter *l.*, als der blaue; beide ließen sich indessen nicht in völlig reiner Form gewinnen. Diese violette Substanz ist durch folgende Rkk. charakterisiert. Ätzalkalien rufen

in der Lsg. unter gleichzeitiger Entw. von NH_3 und B. von Na_2SO_4 einen blauen Nd. hervor, welcher von demjenigen des Hydrats, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, verschieden ist. KCN verwandelt die violette Farbe in eine rote. NH_3 , Pyridin und Äthylendiamin erzeugen eine tiefblaue Färbung, welche derjenigen der Cuproammoniumverb. ähnlich ist. Ammoniumsulfhydrat ruft einen amorphen, schwarzen, in KCN l. Nd. hervor.

Der durch NaOH in der Lsg. des violetten Körpers erzeugte blaue Nd. ist nichts anderes als das Hydrat, NiOH , welches jedoch nicht vom überschüssigen W. ohne gleichzeitige Zers. befreit werden kann. Das in einer H-Atmosphäre völlig ausgewaschene Hydrat, NiOH , löst sich in KCN mit roter Farbe zu der komplexen PAPAFOGLISCHEN Verb., $\text{K}_3\text{Ni}(\text{CN})_3$. Andererseits gibt das NiOH mit Natriumsulfid einen schwarzen Nd. von *Nickelsubsulfid*, Ni_2S , welches durch Auswaschen unter Luftabschluß gereinigt, aber vorerst nur in feuchtem Zustande erhalten werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 62—64. [6/7.*]) DÜSTERB.

C. Paal und Gustav Brünjes, *Über kolloidales Nickelhydroxydul*. Die Oxyde und Hydroxyde einer Reihe von Schwermetallen lassen sich als fl. und feste beständige Hydrosole gewinnen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1545; C. 1906. II. 97), wenn man wss. Lsgg. von *protalbinsaurem* oder *lysalbinsaurem Na* mit den betreffenden Schwermetallsalzlsgg. versetzt, wodurch die Schwermetallsalze der beiden Eiweißspaltungsprodukte gefällt werden. Fügt man nun NaOH hinzu, so verdrängt das Alkali das Schwermetall als Hydroxyd oder Oxyd unter Rückbildung des betreffenden organischen Na-Salzes, das infolge seiner Schutzwrgk. das entstandene Schwermetallhydroxyd in kolloidaler Lsg. erhält. Die so entstandenen Hydrosole lassen sich nach erfolgter Reinigung durch Dialyse auch in fester, kolloidal in W. l. Form gewinnen. Es lassen sich auf diesem Wege jedoch nur diejenigen Metallhydroxydhydrosole darstellen, die in ätzenden Alkalien unl. sind. — Protalbinsaures und lysalbinsaures Na üben, wie die Verss. ergaben, auf Nickelhydroxydul nur eine relativ geringe Schutzwrgk. aus im Vergleich z. B. mit der gegen Ag_2O oder Quecksilberoxyd, d. h. es gelingt nicht, Prodd. mit hohem Prozentgehalt an $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in fester und zugleich haltbarer Form darzustellen. Nach Überschreitung einer gewissen Grenze beginnt die Fällung von Nickelhydroxydulgel, das etwas Schutzkolloid adsorbiert enthält. Bleibt man unter dieser Grenze, so gelingt es wohl, höherprozentige, fl. Hydrosole darzustellen, die aber häufig schon beim Dialysieren oder beim Eindunsten der Lsg. einen Teil des Hydrosols als irreversibles Gel abscheiden. — Bezüglich der Beschreibung der Verss. sei auf das Original verwiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2200—2. 11/7. [24/6.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Maurice Curie, *Über die Differenzen der Atomgewichte, die man beim Blei erhält, wenn es aus verschiedenen Mineralien stammt*. At.-Gew.-Bestst. von Blei verschiedener Herkunft ergaben folgende Durchschnittswerte (Nitratmethode v. STAS):

<i>Pechblende</i>	<i>Carnotit</i>	<i>Yttriotantalit</i>	<i>Monazit</i>	<i>Bleiglanz</i>
206,64	206,36	206,54	207,03	207,01.

Das mit dem Blei aus Bleiglanz erhaltene At.-Gew. stimmt also gut mit dem heute angenommenen Wert überein, während für Blei aus Uranmineralien kleinere Werte und für Blei aus Monazit ein etwas höherer Wert erhalten wurden. Diese Resultate stehen mit theoretischen Erwägungen im Einklang (Näheres im Original!). (Vgl. FAJANS, S. 603.) (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1676—79. [5/6.*]) BUGGE.

O. Hönigschmid und St.-Horowitz, *Über das Atomgewicht des Bleies der Pechblende*. Das Endprod. der Uranradiumreihe, *Radium G*, muß zum gewöhnlichen

Blei im Verhältnis eines isotopischen Elements stehen und nach theoretischen Überlegungen ein At.-Gew. $225,97 - 5 \times 4,07 = 205,62$ haben. Da die reinste Pechblende (60–100% U_3O_8) auch 2–3% Blei enthält, ist anzunehmen, daß dieses Blei, wenigstens zum Teil, aus Ra G besteht. Das At.-Gew. des aus Pechblende isolierten Bleies müßte also kleiner sein als das des gewöhnlichen Bleies (z. B. aus Bleiglanz), und zwar um einen Betrag, der dem Gehalt der Pechblende an Ra G entspricht. At.-Gew.-Bestst. (Analyse des Chlorids nach BAXTER, gravimetrisch u. nephelometrisch) führten zu folgenden Durchschnittswerten aus sechs u. drei Verss.: 206,732 und 206,741, im Mittel also 206,736 (d. h. 0,4 Einheiten weniger als das At.-Gew. des gewöhnlichen Bleies). Möglicherweise erhält man aus blendefreier Pechblende ein Blei mit noch kleinerem At.-Gew. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1796–98. [15/6.*])

BUGGE.

C. Paal und A. Dexheimer, *Über kolloidales Kupferoxydul*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1550; C. 1906. II. 97.) Verwendet man zur Reduktion des kolloidalen CuO an Stelle von Hydrazinhydrat eine alkal. gemachte Lsg. von salzsaurem Hydroxylamin, so geht die Reduktion nur bis zur Oxydulstufe. Die so erhaltenen, durch protalbinsaures oder lysalbinsaures Na vor der Gelbildung geschützten Kupferoxydulhydrosole, die überschüssiges Alkali, Hydroxylamin u. NaCl beigemischt enthalten, müssen zur Reinigung längere Zeit gegen W. dialysiert werden. Nur bei völligem Luftabschluß erhält man reine Präparate. — Die unter Gasentw. erfolgende Reduktion der CuO-Hydrosole durch Hydroxylamin wird durch schwaches Erwärmen sehr beschleunigt u. quantitativ gestaltet. Beim Nachweis von Zucker im Diabetikerharn mittels FEHLINGScher Lsg. bedarf es bisweilen längeren Kochens, um das Cu_2O -Sol zur Ausflockung zu bringen. Das bei der Reduktion erhaltene Cu_2O zeigt, je nach dem angewandten Überschuß Hydroxylamin, einen auffallenden Unterschied in der Beständigkeit gegen Luftsauerstoff; die einen Überschuß enthaltenden Präparate sind weit beständiger. Die Adsorptionsverb. von Kupferoxydulsol mit protalbinsaurem und lysalbinsaurem Na halten das überschüssige Hydroxylamin sehr fest.

Kolloidales Cu_2O mit protalbinsaurem Na als Schutzkolloid. Als Ausgangsmaterialien dienten feste Präparate von kolloidalem CuO (PAAL, LENZE); sie wurden in W. gel. und mit Hydroxylamin behandelt. Das Rk.-Prod. bildet spröde, gelblichgrüne Lamellen, die sich im W. kolloidal lösen. Über das Aussehen der Lsgg. und deren Rkk. vgl. das Original; hier sind mehrere Verss. beschrieben, bei denen teils die theoretische Menge, teils überschüssiges Hydroxylamin verwendet wurde. — Im Anschluß an diese Verss. wurden solche mit kolloidalem Cu_2O mit lysalbinsaurem Na ausgeführt, über deren Einzelheiten Vff. eingehend berichten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2195—99. 11/7. [24/6.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

JOST.

Paul Sabatier und Léo Espil, *Über die Reduktion der Oxyde des Kupfers, Bleies und Nickels*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 668; C. 1914. I. 1484.) Durch die Mitteilungen von E. BERGER (S. 121) veranlaßt, berichten Vff. über die Ergebnisse ihrer Unterss. — 1. *Kupferoxyd*. Die Reduktion des durch gelindes Glühen von Kupfernitrat erhaltenen CuO durch trocknen H beginnt bei 120°. Die Reduktion verläuft bei dieser Temp. sehr langsam, aber ohne B. eines Suboxyds. — 2. *Bleioxyd*. Die Reduktion des *Bleisuperoxyds*, PbO_2 , durch trocknen H beginnt bei 150° und führt zum Bleioxyd, PbO. Bei 190° beginnt dieses Oxyd in graubraunes *Bleisuboxyd*, Pb_2O , überzugehen; bei 240° ist dieser Übergang wesentlich rascher. Letzteres wird sehr langsam bei 250°, rasch bei 300° zu metallischem Pb reduziert. *Mennige*, Pb_3O_4 , geht bei 250° direkt, ohne intermediäre B. von

PbO, in kastanienbraunes Suboxyd, Pb_2O , über, welches seinerseits sofort langsam weiter zu Pb reduziert wird. — 3. *Nickeloxyd*. Der verzögernde Einfluß der Feuchtigkeit des H-Stromes und der günstige Einfluß eines raschen H-Stromes auf die Reduktion des NiO ist unverkennbar. Es entsteht bei der Reduktion ein zwischen NiO u. Ni liegendes *Suboxyd*, welches bei derselben Temp. wie das NiO, aber langsamer als dieses, weiter zu metallischem Ni reduziert wird. Infolgedessen ist die B. des Suboxyds in allen Fällen von der B. metallischen Nickels begleitet. Die Zus. des Nickelsuboxyds läßt sich aus dem eben erwähnten Grunde nicht mit absoluter Sicherheit ermitteln, indessen glauben Vf. zu der Annahme berechtigt zu sein, daß die Zus. der Formel Ni_4O (l. c.) entspricht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 137—42. [13/7.*])

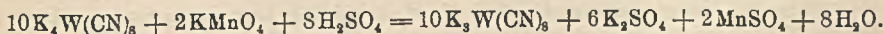
DÜSTERBEHN.

Oscar Olsson, *Komplexe Cyanide vierwertigen Wolframs*. (Über die tieferen Oxydationsstufen des Wolframs. III.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 917; C. 1914. I. 1737.) Die Darstellungsmethode der *dreiwertigen Wolframchloride* wurde derart verbessert, daß die Ausbeute statt 15—20% nun 50—55% beträgt. — $K_3W_2Cl_6$: Eine h. konz. Lsg. von 15 g K_2CO_3 wird mit 20 g $WO_3 \cdot H_2O$ versetzt u. erhitzt, bis letzteres gel. ist. Die Lsg. wird in konz. HCl gel. Die klare Lsg. wird auf 0° abgekühlt u. stehen gelassen. Bei richtiger Ausführung scheidet sich keine Spur Wolframsäure ab; darauf wird durch Asbest filtriert. Zur Reduktion werden 500 ccm dieser Lsg. mit 50 g Sn versetzt. Die Fl. färbt sich zunächst blau u. nach 20—25 Min. plötzlich rotviolett, darauf (bei 40—45°) blutrot u. zuletzt gelbrot; jetzt beginnt die Krystallisation; man läßt die Reduktion noch 1 Stde. dauern, befreit das Gemisch durch Schlämmen vom Sn, kühlt mit Eis-NaCl, sättigt mit HCl-Gas u. läßt 2 Tage stehen. Jetzt wird filtriert, mit konz. HCl, h. A. u. Ä. gewaschen u. im CO_2 -Strom getrocknet. Zur Reinigung wird $K_3W_2Cl_6$ in verd. HCl gel. u. mit HCl-Gas gefällt, bezw. wird aus der wss. Lsg. mit KSCN-Lsg. das Salz gefällt.

Komplexe Cyanide $Me_4W(CN)_8 \cdot xH_2O$. Durch Behandeln von *3-Kalium-2-Wolframchlorid*, $K_3W_2Cl_6$, mit KCN bekommt man $K_4W(CN)_8 \cdot 2H_2O$. Von dieser Verb. ausgehend, wurde eine Reihe komplexer Wolframcyanide von der Zus. $Me_4W(CN)_8 \cdot xH_2O$ nach folgenden Methoden dargestellt:

1. Durch direkte Umsetzung der K-Verb. mit Metallsalzen; 2. durch Umsetzung des aus der K-Verb. erhaltenen Ag-Salzes mit Chloriden oder HCl; 3. durch Neutralisation der Säure mit Hydroxyden oder Carbonaten; die Säure wird aus dem Ag-Salz u. HCl dargestellt; 4. die Aminoverbb. wurden durch Lösen des entsprechenden Salzes in konz. NH_3 oder durch Umsetzung einer ammoniakalischen Lsg. mit $K_4W(CN)_8 \cdot 2H_2O$ erhalten.

Von Oxydationsmitteln werden diese komplexen Cyanide zuerst in *komplexe fünfwertige Wolframcyanide* von der Zus. $Me_5W(CN)_8 \cdot xH_2O$ übergeführt nach der Formel:

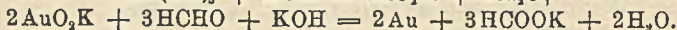
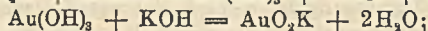
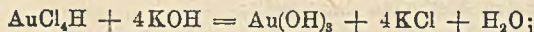


Diese Cyanide sind den Molybdäncyaniden von CHILESOTTI und ROSENHEIM, $[Me_4Mo(CN)_8]$ völlig analog. — $K_4W(CN)_8$ (vgl. l. c.), hellgelbes Krystallpulver durch Fällen der wss. Lsg. mit A., aus KCN-Lsg. erhält man Krystalle mit schwacher Safranfarbe; beim Verdunsten der Lsg. erhält man gelbrote Krystalle. — $Ag_4W(CN)_8$, aus der K-Verb. u. $AgNO_3$; unl. in W. u. SS.; l. in NH_3 unter B. eines Amminsalzes; verwandelt sich im Sonnenlicht in ein braunes Pulver. — $[AgNH_3]_4W(CN)_8$, aus der Ag-Verb. u. NH_3 ; hellgelb, färbt sich im Sonnenlicht gelbrot; verliert an der Luft NH_3 , desgl. in W. u. SS. — $Na_4W(CN)_8 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$, gelbe Krystalle, zerfließen in feuchter Luft. — $(NH_4)_4W(CN)_8$, aus der freien S.

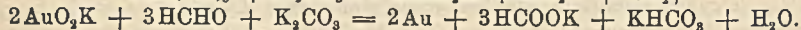
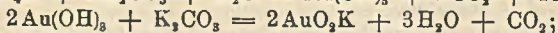
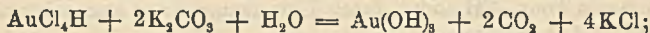
u. NH_3 ; glänzende Krystallschuppen. — $\text{Rb}_4\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, hellgelbe Krystalle. $\text{Cs}_2\text{W}(\text{CN})_8$, aus der S. u. $\text{Cs}_2\text{CO}_3(\text{CsOH})$; hellgelbe Krystalle. — $\text{Ti}_4\text{W}(\text{CN})_8$, gelbe Nadeln, färbt sich am Sonnenlicht gelbrot. — $\text{Mg}_2\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ca}_2\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Sr}_2\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 8$ oder $9\text{H}_2\text{O}$, hellgelbe Tafeln. — $\text{Pb}_2\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, aus dem Ag-Salz u. PbCl_2 , gelbe Nadeln, sternförmig; l. in W. — $\text{Mn}_2\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, gelbe Tafeln, unl. in W. u. SS. — $\text{Cd}_2\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, aus dem K-Salz u. CdSO_4 , hellgelbe Krystalle, wl. in W., zl. in verd. SS. Am Sonnenlicht Rotfärbung. — $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2]_2\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aus dem Cd-Salz u. h. konz. NH_3 , Abkühlen u. Trocknen des Nd. an der Luft. — $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3]_2\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Durch Aufbewahren obiger Verb. in NH_3 -Atmosphäre. — $\text{Zn}_2\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, aus der K-Verb. und ZnSO_4 ; gelbweißer Nd., nach längerem Stehen gelbe dünne Tafeln; unl. in W. u. SS. — $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]_2\text{W}(\text{CN})_8$, aus dem Zn-Salz u. NH_3 . — $\text{H}_2\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, unl. in Bzl. und Ä., ziemlich starke S., löst Carbonate unter CO_2 -Entw. etc. — *Rkk. des $\text{W}(\text{CN})_8$ -Ions*: Su^{\cdot} , Al^{\cdot} u. Bi^{\cdot} geben mit $\text{K}_4\text{W}(\text{CN})_8$ keinen Nd.; Ferrosalze: gelbweißer Nd. Mercurio- u. Mercurisalze: gelbe amorphe Ndd.; Cuprisalze: blauviolette amorphe Fällung, l. in NH_3 mit grüner Farbe; beim Köhlen grüne glänzende Nadeln eines unbeständigen Amminsalzes. Kobaltsalze: roter Nd. Nickelalze: grüne Fällung, l. in NH_3 ; aus der Lsg. erhält man gelbe unbeständige Krystalle. (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 49—73. 10/7. [20/5.] Lab. d. Univ. Upsala.)

SCHÖNFELD.

W. Naumow, *Über die Reaktion bei der Darstellung kolloider Goldlösungen nach der Formaldehydmethode und über den Einfluß von Kohlensäure auf die Bildung dieser Lösungen.* Aus den Beobachtungen von ZSIGMONDY (LIEBIGS Ann. 301. 29; C. 98. II. 471) und MENZ (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 129; C. 1909. I. 1487) geht hervor, daß die B. hochroter Goldlsgg. durch CO_2 ungünstig beeinflußt wird. Wird die Darst. *kolloider Goldlsgg.* (aus AuCl_4H in W. und K_2CO_3) so ausgeführt, daß CO_2 vor dem Hinzufügen des Reduktionsmittels (HCHO) entfernt wird, so gelangt man zu hochroten Lsgg.; andernfalls erhält man violett gefärbte und trübe Lsgg. von geringerer Haltbarkeit. Was die Theorie der hier bei Verwendung von K_2CO_3 , bzw. KOH stattfindenden Vorgänge betrifft, so finden wahrscheinlich folgende Rkk. statt:



Die Reduktion des Goldes in Ggw. von K_2CO_3 erscheint wie folgt:



Zusammenfassend ergab sich aus den Verss., daß die Kohlensäure, falls sie in genügender Menge angewandt wird, die B. kolloidaler Lsg. völlig hemmen kann. Dieser Einfluß macht sich besonders bemerkbar, wenn die Lsg. in der Kälte reduziert wird. Nach der MENZschen Methode kann man nur dann hochrote Lsgg. herstellen, wenn man vor der Reduktion CO_2 entfernt. 5—10 Min. langes Sieden vor der Reduktion zwecks Entfernung von CO_2 begünstigt die B. hochroter Lsgg. Kolloide Goldlsgg. können von Auraten ausgehend dargestellt werden (diese wurden dargestellt durch Auflösen des Hydroxyds in KOH). (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 38—48. 10/7. [13/6.] Moskau. Kommerz.-Inst.)

SCHÖNFELD.

L. Tschugajew, *Über eine Methode zur Darstellung der komplexen Verbindungen des zweiwertigen Platins.* Ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial zur Darst. kom-

plexer Platinoverbb. ist das *Tripropylammoniumchlorplatinit*, $[N(C_3H_7)_3H]_2PtCl_4$, welches man durch doppelte Umsetzung des Chlorhydrats, $(C_3H_7)_3N \cdot HCl$, mit Ammoniumchlorplatinit in konz. h. Lsg. u. Umkrystallisieren des beim Erkalten der Fl. entstehenden Nd. aus A. oder Aceton erhält. Bräunlichrote Nadeln oder Prismen, ll. in Chlf., etwas weniger in Äthylenbromid, l. in den Alkoholen u. Ketonen, unl. in den KW-stoffen. So erhält man auf Zusatz von 2 Mol. Methylcarbylamin zur Lsg. von 1 Mol. des obigen Chlorplatinit in Chlf. einen fleischfarbenen, kristallinischen Nd. der Verb. $[Pt(CH_3NC)_4]PtCl_4$; Ausbeute über 90%. Ebenso entsteht auf Zusatz von Hydrazin zu der Chloroformlg. des obigen Chlorplatinit die Verb. $[Pt \cdot 4(N_2H_4)]Cl_2$. Das gleiche Chlorplatinit liefert ferner in W. unl. Platinoverbb. der aromatischen Phosphine, Arsine u. Stibine. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 188—89. [13/7.*])

DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

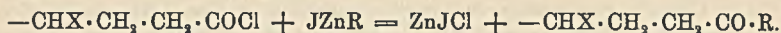
Anton Kailan, *Über die durch Chlorwasserstoff katalysierte Esterbildung in Lösungsmittelgemischen*. Es ist bekannt, daß kleine Zusätze von W. die Esterbildung in alkoh. HCl hemmen. Es sollte nunmehr untersucht werden, ob auch Zusatz von anderen Fl. zum A. die gleiche Wrkg. ausüben. Als Zusätze dienen *Benzol*, *Äther* und *Tetrachlorkohlenstoff*, als zu veresternde SS. *Benzoessäure*, *Bernsteinsäure*, *Weinsäure*, *Äpfelsäure*. Die Lösungsgemische wurden in wasserfreiem und wasserhaltigem Zustande benutzt. Es ergab sich, daß die Veresterung stets wie in reinem A. als Rk. erster Ordnung verläuft, so daß man auch für die zueisenbasischen SS. eine stufenweise Veresterung annehmen muß. Die organischen Zusätze üben ebenso wie das W. einen verzögernden Einfluß aus, und zwar in der Reihenfolge Ä., Bzl., CCl_4 , der am wenigsten wirkt. Auch das Äquivalentleitvermögen der alkoh. Salzsäure wird durch diese Zusätze vermindert. Würde man annehmen, daß die katalytische Wrkg. der H⁺-Ionen wesentlich größer ist als die der HCl-Molekeln, so würde sich ergeben, daß der spezifische Einfluß der Zusätze auf die Veresterung ein günstiger ist. Nimmt man dagegen das Umgekehrte an, so ergibt sich eine derartige Beschleunigung nur in vereinzelt Lsgg. Eine beschleunigende Wrkg. der Zusätze wäre an und für sich glaubhaft, da durch die Zusätze der Assoziationsgrad des A. vermindert und daher die Konzentration der Monomolekeln des A., die zur Veresterung dienen, vergrößert wird. (Ztschr. f. physik. Ch. 88. 65—102. 23/6. [6/4.] Wien)

SACKUR.

André Brochet und Maurice Baner, *Hydrierung der Verbindungen mit aliphatischen Äthylenbindungen in Gegenwart von Nickel unter mäßigem Druck*. (Vgl. S. 19 u. 388.) Die Hydrierung wurde unter einem Druck von 15 kg pro qcm ausgeführt. *Octen-1* liefert in Ggw. der gleichen Menge A. und 20% Ni bei gewöhnlicher Temp. n. *Octan*, Kp.₇₆₄ 122—124°. *Zimtsäure* wird, in der doppelten Menge Amylalkohol gel., durch 10% Ni bei 100°, zimtsaures Na in Ggw. der vierfachen Menge W. u. 10% Ni bei gewöhnlicher Temp. zu *Phenylpropionsäure*, F. 47°, reduziert. Die Reduktion des Zimtsäuremethylesters geht in Ggw. der doppelten Menge Methylalkohol und 20% Ni bei gewöhnlicher Temp. (B. von Phenylpropionsäuremethylester, Kp. 237—238°) vor sich. *Piperonylacrylsäure*, $CH_2O_2 : C_8H_7 : CH : CH \cdot COOH$, liefert in Ggw. der achtfachen Menge W., der berechneten Menge NaOH u. 20% Ni bei gewöhnlicher Temp. *Piperonylpropionsäure*, Kp.₁₁₋₁₂ 171 bis 172°. Aus *Anethol* erhält man in Ggw. von 10% Ni bei 60—80° *p-Methoxypropylbenzol*, Kp.₇₃₁ 209—211°, aus *Eugenol* u. *Safrol* unter den gleichen Bedingungen, aus *Isoeugenol* bei gewöhnlicher Temp. die entsprechenden Dihydroverbb. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 190—92. [13/7.*])

DÜSTERBEHN.

Henri Wohlgemuth, *Synthesen mit Hilfe der gemischten Organozinkverbindungen. γ -Chlorketone und entsprechende Spaltungsprodukte.* (Vgl. S. 210.) Die Chloride der γ -Halogensäuren reagieren mit den gemischten Organozinkverb. unter B. von γ -Chlorketonen in folgendem Sinne:



Ausgeführt wurde die Rk. mit γ -Chlorbutyrylchlorid, γ -Chlor- und γ -Brom-n.-valerylchlorid. Die Kondensation dieser γ -Chlorsäure mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ}$ bei 0° liefert die zu erwartenden Chlorketone nur in einer Ausbeute von 10–15%; es bilden sich neben teerigen Prodd. γ -Chlorestertertiärer Alkohole, wie z. B. die Verb. $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, Fl., Kp.₁₇ 172–174°. Dagegen entstehen die γ -Chlorketone in einer Ausbeute von mindestens 70%, wenn man die Kondensation bei -20 bis -15° vornimmt. γ -Chlor-n.-butyläthylketon, Kp.₁₃ 79°; Semicarbazon, F. 129–129,5°. — γ -Chlorpropyläthylketon, Kp.₁₇ 80–80,5°; Semicarbazon, F. 118°; p-Nitrophenylhydrazon, F. 106–107°, sehr zersetzlich. — γ -Brom-n.-butyläthylketon, Kp.₁₁ 88–89°; Semicarbazon, F. 142° unter Zers. Diese Ketone nehmen häufig zu Beginn und am Ende der Dest., anscheinend ohne eine Zers. zu erleiden, eine ziemlich intensive Färbung an.

Die aus den obigen γ -Chlorsäuren und Zinkarylbromid bei 0° resultierenden Ketone sind nur auf dem Wege über die Semicarbazone rein zu erhalten. — γ -Chlor-n.-butylphenylketon, Fl., Kp.₁₈ 155–156°; Semicarbazon, Blättchen, F. 123°. — γ -Chlorpropyl-p-tolylketon, weiße Blättchen, F. 33,5°; Semicarbazon, F. 186°. — Die acyclischen γ -Chlorketone lassen sich durch Kochen mit der zehnfachen Menge W. leicht in die korrespondierenden γ -Oxyketone verwandeln. Diese γ -Oxyketone spalten äußerst leicht, z. B. bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck, W. ab unter B. von α, β -Dihydrofuranderivaten. Diese Alkyldihydrofurane, deren B. auch bei der Dest. der γ -Oxyketone im Vakuum nicht verhindert werden kann, verändern sich, anscheinend infolge eintretender Polymerisation, sehr rasch. — γ -Oxy-n.-butyläthylketon, farblose, ölige Fl., Kp.₁₁ 86,5°; Anhydrid, Kp. 122–123°; Semicarbazon, F. 91°; Phenylurethan, F. 79°. — γ -Oxypropyläthylketon, Kp.₁₁ 115–116°; Anhydrid, Kp. 109–110°; Phenylurethan, F. 84°.

Durch Reduktion der γ -Oxyketone mittels 4%ig. Na-Amalgams gelangt man zu den korrespondierenden γ -Glykolen, farblose, ölige, bei -20° noch nicht erstarrende Fll., die unter dem Einfluß sd. 33%ig. H_2SO_4 in Alkyltetrahydrofurane übergehen. — Hexandiol-1,4, Kp._{18,5} 134–135°; Diacetat, bewegliche Fl., Kp.₁₄ 122°; Diphenylurethan, F. 82°; α -Äthyltetrahydrofuran, Kp.₁₇₀ 107–108°. — Heptandiol-2,5, Kp._{18,4} 132°; Diphenylurethan, F. 147°; α -Äthyl α' -methyltetrahydrofuran, Kp. 117–118°.

γ -Oxy-n.-butyläthylketon bildet mit Phenylhydrazin in der Kälte ein normales fl. Phenylhydrazon, mit Hydroxylamin in der Kälte ein normales Oxim, farbloses Öl, Kp.₁₃ 149–150° ohne Wasserabspaltung. Dagegen liefern die γ -Chlorketone unter den gleichen Bedingungen cyclische Reaktionsprodd. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 80–82. [6/7.*])

DÜSTERBEHN.

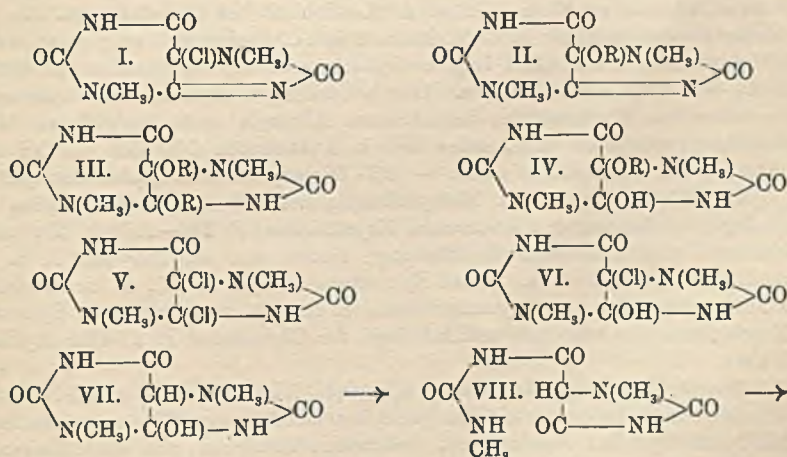
James Fletcher und William Jacob Jones, *Das Gleichgewicht in dem System Äthylalkohol, Essigsäure, Essigsäureäthylester und Wasser und seine scheinbare Verschiebung durch Metallchloride.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 99. 1427; C. 1911. II. 851.) Nimmt man an, daß die Konstante des genannten Gleichgewichts durch unbeteiligte Stoffe nicht verändert, u. W. allein durch ein Chlorid als Hydratwasser gebunden wird, so erhält man als Hydratationszahl des Salzes das molekulare Verhältnis, in welchem W. und Salz zu einem gegebenen Gleichgewicht hinzugefügt werden müssen, so daß beide ohne Wrkg. bleiben. Dieser scheinbare Hydratations-

grad hängt von der Konzentration ab; er wächst für HCl von 2,52 auf 6,11, wenn das molekulare Verhältnis: Gesamtwasser/Chlorwasserstoff von 4,61 auf 21,65 wächst; ebenso für *Lithiumchlorid* von 15,7 auf 22,5, wenn das Mengenverhältnis 70,78—130,6 beträgt, und für *Calciumchlorid* von 25,7 auf 27,3 bei dem Wert des Mengenverhältnisses zwischen 81,3 u. 236,1. Die Kritik von WORLEY (Proc. Royal Soc. London 87. Serie A. 582; C. 1913. I. 898) wird, soweit sie auf einem Mißverständnis beruht, durch die Resultate dieser Arbeit widerlegt; im übrigen widerspricht sie dem zweiten Wärmesatz. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1542 bis 1547. Juni. Manchester. Univ.)

FRANZ.

Heinrich Biltz und Paul Damm, *Abkömmlinge der 3,7-Dimethylharnsäure*. In vorliegender Arbeit werden die den früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3553; C. 1911. I. 299) beschriebenen, dem Kaffein entsprechenden, aus 1,3,7-Trimethylharnsäure erhaltenen Isoharnsäureverbb. analogen, dem Theobromin zugehörigen Verbb. aus 3,7-Dimethylharnsäure, die 3,7-Dimethyl-5-chlor- $\Delta^{4,6}$ -isoharnsäure (I.) und die 3,7-Dimethyl-5-alkoxy- $\Delta^{4,6}$ -isoharnsäure (II.) und ihre Umsetzungen beschrieben. Die Eigenschaften dieser neuen Dimethylderivate entsprechen weitgehend denen der Trimethylreihe. Die der Formel IV. entsprechenden Glykolhalbäther zeigen eine bemerkenswerte Beständigkeit; sie bilden sich unter vielerlei Bedingungen u. werden durch rauchende HNO_3 zu Methylparabansäure, durch HJ zu 1-Methylhydantoin abgebaut. — Im weiteren Verlaufe der Unters. wurden noch einige, bisher vereinzelt dastehende Stoffe gefunden (V.—VII.), deren B. und Eigenschaften im experimentellen Teil beschrieben werden.

Am Schluß der Einleitung weisen Vff. darauf hin, daß sich bei der Regelung der Entnahme des Cl aus den Stahlflaschen die *Drosselventile* der Aktien-Ges. für Kohlensäureindustrie, Berlin NW. 6, bewährten; sie ermöglichen mit größter Sicherheit den Austritt einzelner Gasblasen oder eines stürmischen Gasstromes.



IX. $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C—N(CH}_3\text{)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OC} \quad \text{NH} \end{array} > \text{CO}$ Experimenteller Teil. 3,7-Dimethylharnsäure, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_4$. B. aus 50 g 8-Chlortheobromin mit 700 ccm n. KOH (3 Mol.) im sd. Wasserbade (6 Stdn.) und Ansäuern mit sd. Eg.; flache, nicht sehr deutlich ausgebildete Rhomboeder, aus $\text{NH}_3 + \text{HCl}$, F. 398—400° (nicht korr.) unter Zers.; färbt sich vorher bräunlich. — 3,7-Dimethyl-5-chlor- $\Delta^{4,6}$ -isoharnsäure, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_4\text{Cl}$ (I.), B. durch Einleiten von

Cl in ein Gemisch von 10 g, bei 120° getrockneter 3,7-Dimethylharnsäure und 50 cem wasserfreiem Chlf.; durchsichtige, rechteckige Tafelchen, aus w. Eg. oder Chlf., F. ca. 168—169° (k. Th.) unter Zers.; verändert sich schon bei längerem Erhitzen auf 140° unter Abgabe von HCl und Rotfärbung; hält sich im trockenen Raume längere Zeit, zerfließt bald an feuchter Luft; ll. in w. Eg. Essigester, wl. in Chlf., kaum l. in den sämtlichen üblichen Lösungsmitteln; sl. in W. und A., aber unter Umsetzung; das Cl wird in wss. Lsg. + Ä. durch AgNO₃ quantitativ gefällt. Beim Übergießen mit starker KJ-Lsg. wird sofort J frei gemacht, indem der der B. des Stoffes aus Dimethylharnsäure entgegengesetzte Vorgang eintritt. Löst man aber die Dimethylchlorisoharnsäure in W. und versetzt die Lsg. mit KJ, so wird kein J frei, weil Dimethylchlorisoharnsäure mit W. in Dimethylharnsäureglykol und HCl übergeht. Dies Verhalten beweist, daß das Halogen nicht am N steht. — 3,7-Dimethylharnsäureglykol, C₇H₁₀O₆N₄. B. aus 3,7-Dimethylchlorisoharnsäure beim Lösen in W. oder aus 3,7-Dimethylharnsäure mit Chlorwasser. — 3,7-Dimethylchlorisoharnsäure gibt beim Kochen in Eg. mit Zn-Staub oder mit HJ 3,7-Dimethylharnsäure. — Die 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure erhält man auch direkt aus Theobromin, wenn man Cl in ein Gemisch von Theobromin und Eg. leitet; das so erhaltene Präparat enthält 1 Mol. Eg., das es bei längerem Aufbewahren im Vakuumexsiccator zum Teil abgibt. Beim Eintragen von 50 g der Eg.-haltigen Verb. in eine mit Eiswasser gekühlte Lsg. von 66 g krystallisiertem SnCl₄ (ber. 39 g = 1 Mol.) in 100 cem konz. HCl unterhalb 10° erhält man 3,7-Dimethylharnsäure. Da man zur Reduktion der Chlorisoverb. diese nicht zu isolieren braucht, kann man aus Theobromin direkt in einer Operation 3,7-Dimethylharnsäure herstellen.

3,7-Dimethylharnsäureglykoldimethyläther, C₁₁H₁₅O₆N₄ (III), B. aus krystalleisessighaltiger 3,7-Dimethylchlorisoharnsäure (50 g) beim Eintragen in 300 cem entwässerten A. unter Eis-NaCl-Kühlung; weißes Krystallpulver, meist tafelig, im monosymmetrischen (S. RIEDEL) System ausgebildet, aus W., F. 220—221° (k. Th.) unter Aufschäumen; reichlich l. in w. A. (Löslichkeit bei Siedehitze ca. 12). W., Eg., Methylalkohol, weniger in Chlf., kaum l. in Ä., Essigester usw.; kann weder durch Methylsulfat in wss.-alkal. Lsg. methyliert, noch mit Silberammoniumsulfid in ein Ag-Salz übergeführt werden. Der in Stellung 9 stehende Iminowasserstoff ist also unter dem Einflusse des benachbarten Alkoxyls nicht in gleichem Maße reaktionsfähig, wie wenn ihm, außer dem in 8 stehenden CO, noch ein OH oder ein zweites CO benachbart steht. — 3,7-Dimethylharnsäureglykoldimethyläther, C₉H₁₄O₆N₄ (III), B. ebenso mit Methylalkohol; bei schneller Krystallisation aus W. spießige, bei langsamer flächenreiche Kryställchen, F. 216—217° (k. Th.) unter Aufschäumen und schwacher Gelbfärbung; sintert von ca. 195° ab; ll. in A., Methylalkohol (Löslichkeit ca. 7) und Eg.; etwas weniger in W., wl. in Essigester und Chlf.; gehört dem monosymmetrischen (S. RIEDEL) System an. — Reduktion mit Natriumamalgam oder mit wss. HJ führt die Glykoläther in 3,7-Dimethylharnsäure über.

3,7-Dimethyl-5-äthoxyisoharnsäure, C₉H₁₂O₆N₄ (II), B. aus 5 g 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure in einem mit Eis gekühlten Gemisch von 20 cem wasserfreiem A. und 2 cem Pyridin; regelmäßige, rechteckige Tafelchen, aus wasserfreiem A., F. 191° (k. Th.) unter Zers. zu einer klaren Schmelze; sehr reichlich l. in Eg., ll. in A., W., etwas weniger l. in Essigester, unl. in Aceton, Ä., sl. in konz. HCl unter Aufnahme von 1 Mol. W., das sich an die Doppelbindung 4,9 anlagert (vgl. Formel IV.); ganz entsprechend verhält es sich gegen HCl-haltigen A.; der dabei gebildete 3,7-Dimethylharnsäureglykoläther wurde aber nicht als solcher gefaßt, da er unter den Versuchsbedingungen, besonders der erhöhten Temp. eine Umsetzung erleidet, die in der folgenden Arbeit eingehend beschrieben ist. 3,7-Dimethyl-

5-äthoxyisoharnsäure ist viel weniger beständig, bezw. viel reaktionsfähiger als die ihr sonst entsprechende 1,3,7-Trimethyl-5-äthoxyisoharnsäure (l. c.); dadurch erklärt es sich, daß sie nicht in gleicher Weise wie diese aus dem Glykolvolläther durch Abspaltung eines Mol. A. erhalten werden kann. — 3,7-Dimethyl-5-methoxyisoharnsäure, $C_8H_{10}O_5N_4$ (II.), B. ebenso mit Methylalkohol bei -5° ; flächenreiche Kristalle, deren Grundform ein Rhomboeder ist, aus A., F. 205—206° (k. Th.) ohne Zers. und Färbung.

3,7-Dimethyl-4-oxy-5-äthoxy-4,5-dihydroharnsäure (3,7-Dimethylharnsäureglykoläthylhalbäther), $C_9H_{14}O_6N_4$ (IV.), B. beim Einleiten von Cl in ein Gemisch von 5 g 3,7-Dimethylharnsäure und 50 ccm wasserfreiem A. bei 60—70°; daneben entsteht 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäureäthylesterchlorhydrat (vgl. folgende Arbeit); sechs- bis achtseitige Blättchen, aus A., F. 228—229° (k. Th.); sintert von 215° ab. Der Halbäther entsteht auch beim Einleiten von Cl in ein Gemisch von 5 g Theobromin, 70 ccm Chlf. und 20 ccm entwässertem A. unter Kühlen mit W., Eindampfen der Lsg. bei Unterdruck auf dem Wasserbade und Umkrystallisieren aus sd. A. neben dem oben erwähnten Prod.; bei dieser Darst. kann das Chlf. fortgelassen werden. Wenn man bei der oben beschriebenen Darst. des 3,7-Dimethylharnsäureglykolläthers aus 3,7-Dimethylchlorisoharnsäure weniger gut kühlt und erst nach 12—24 Stdn. abfiltriert, erhält man statt des Volläthers den Halbäther; letzteren erhält man auch, wenn man 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure in ca. der 10-fachen Gewichtsmenge A. unter Zugabe einiger Tropfen konz. HCl unter Erhitzen bis zum Aufkochen löst. Auch aus einer bei Zimmertemp. bereiteten Lsg. des 3,7-Dimethylharnsäureglykoldiäthyläthers in möglichst wenig konz. HCl oder H_2SO_4 scheidet sich, namentlich bei Verdünnung mit W., der Halbäther ab. — Der 3,7-Dimethylharnsäureglykoläthylhalbäther ist ll. in Eg., weniger in A., W. (Löslichkeit bei 100° ca. 2), Aceton, Chlf., kaum l. in Essigester, Bzl., Ä.; ist sehr beständig, verändert sich nicht bei 6-stünd. Erhitzen mit Eg. auf dem Wasserbade, desgleichen nicht beim Einleiten von HCl in seine sd. Eg.-Lösung etc. Er verändert sich bei längerem Kochen mit alkoholischer oder wässriger HCl oder bei 10-stündigem Kochen seiner wässrigen Lösung. Bei der Reduktion mit rauchender HJ (D. 1,96) entsteht 1-Methylhydantoin, beim Abrauchen mit rauchender HNO_3 auf dem Wasserbade entsteht Methylparabansäure, desgleichen bei der Oxydation mit Chromsäure; eine Verätherung zum Glykoldialkyläther gelang nicht, dagegen konnte die Verseifung zum 3,7-Dimethylharnsäureglykol mit konz. H_2SO_4 bei 80—90° durchgeführt werden. — Acetylverbindung des 3,7-Dimethylharnsäureglykoläthylhalbäthers, $C_{11}H_{16}O_6N_4$, B. aus dem Äthylhalbäther mit Essigsäureanhydrid bei Siedetemp.; sechsseitige Tafeln, aus wasserfreiem Essigester F. 165° (k. Th.) ohne Zers.; ll. in Eg., Aceton, etwas weniger in Essigester, A., Chlf., Bzl., swl. in Ä.; wird durch Kochen mit W. quantitativ verseift.

3,7-Dimethyl-4-oxy-5-methoxy-4,5-dihydroharnsäure (3,7-Dimethylharnsäureglykolmethylhalbäther), $C_8H_{12}O_5N_4$ (IV.), B. analog dem Äthyläther aus 3,7-Dimethylharnsäure, Theobromin oder 3,7-Dimethylharnsäureglykoldimethyläther, Rhomboeder, aus Methylalkohol, F. 247—248° (k. Th.) sintert von 230° ab; Löslichkeitsverhältnisse wie die des Äthylhalbäthers; läßt sich durch rauchende HJ ebenso leicht wie der Äthylhalbäther zu 1-Methylhydantoin reduzieren. — 3,7-Dimethyl-4-oxy-5-n-propoxy-4,5-dihydroharnsäure (3,7-Dimethylharnsäureglykol-n-propylhalbäther), $C_{10}H_{16}O_5N_4$ (IV.), B. aus 5 g 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure in 20 ccm n-Propylalkohol unter Aufkochen; Blättchen von rhombischem Umrisse, aus A., F. 203 bis 204° (k. Th.) unter geringer Zers. Löslichkeitsverhältnisse etwa die gleichen wie beim Äthylhalbäther.

3,7-Dimethylharnsäure-4,5-dichlorid, $C_7H_8O_3N_4Cl_2$ (V.), B. (nach Versuchen von Myron Heyn) beim Einleiten von Cl in ein Gemisch von 20 g 3,7-Dimethylharn-

säure und 80 ccm Eg. unter Kühlung mit Eiswasser; flache Nadeln oder beiderseits dachförmig endigende, langgestreckte Blättchen, sintert gegen 150° unter schwacher Rotfärbung zusammen, wird bei weiterem Erhitzen braun und verkohlet oberhalb 300°; enthält 1 Mol. Krystalleisessig; swl. in Eg.; geht beim Erwärmen mit Eg. unter Zers. in Lsg. Verhält sich Lösungsmitteln gegenüber wie die 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure; zerfließt an der Luft schnell unter Aufnahme von W.; verliert beim Schütteln mit wasserfreiem Ä. langsam einen Teil seines Krystalleisessigs, der aber nicht ganz entfernt werden konnte. Verhält sich in seinen Umsetzungen ganz wie 3,7-Dimethylchlorisoharnsäure: gibt beim Lösen in wenig W. 3,7-Dimethylharnsäureglykol, mit gekühltem A. 3,7-Dimethylharnsäureglykoldiäthyläther mit gekühltem A. + etwas Pyridin 3,7-Dimethyl-5-äthoxyisoharnsäure, beim Aufkochen mit A. 3,7-Dimethylharnsäureglykoläthylhalbäther, bei der Reduktion mit salzsaurer SnCl_2 -Lsg. 3,7-Dimethylharnsäure.

3,7-Dimethyl-4-oxy-5-chlor-4,5-dihydroharnsäure, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}$ (VI.), B. aus 20 g 3,7-Dimethylharnsäure, 80 ccm Eg. und 2 g W. beim Einleiten von Cl unter Kühlung mit Eiswasser; vierseitige Prismen, die beiderseits in parallel gestellten Dächern endigen, beginnt unterhalb 100° zu sintern, wird dann unter Fortgehen von Eg. wieder fest und schm. scharf bei 180° (k. Th.) unter Bläschenbildung, aber ohne Färbung; letzteres und das Fehlen einer Murexidrk. spricht gegen die Auffassung des Körpers als Pseudoharnsäure; enthält 1 Mol. Krystalleisessig, der sich nicht glatt abspalten ließ; wl. in W., A., Eg., bei Zimmertemp., reichlich bei erhöhter Temp.; kaum l. in Essigester, Aceton, Chlf., Bzl., Ä.; ist nicht hygroskopisch, verändert sich auch bei längerem Stehen an der Luft nicht. Sein Verhalten gegen W., A., KJ und Reduktionsmittel charakterisiert es als ein Mittelprod. zwischen einem Harnsäureglykol u. einem in Stellung 5 chlorierten Harnsäurederivat. Gibt mit W., ohne in Lsg. zu gehen, 3,7-Dimethylharnsäureglykol; mit A. in gleicher Weise 3,7-Dimethylharnsäureglykoläthylhalbäther, mit konz., wss. KJ-Lsg. unter Lsg. und Abscheidung von J, desgleichen mit wss. HJ-Lsg. oder einer Lsg. von SnCl_2 in HCl 3,7-Dimethyl-4-oxy-4,5-dihydroharnsäure (VII.).

3,7-Dimethyl-4-oxy-4,5-dihydroharnsäure, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$ (VII.), B. aus 15 g 3,7-Dimethyl-4-oxy-5-chlor-4,5-dihydroharnsäure mit 75 g einer gesättigten Lsg. von HJ in Eg., Rhomboeder, aus W., F. 220° (k. Th.) unter Aufschäumen; reichlich l. in h. W., Eg., etwas weniger in A., kaum l. in Essigester, Chlf., unl. in Ä.; reichlich l. in NaOH; l. in konz. H_2SO_4 , fällt nach Verd. mit W. wieder aus. Konnte nicht durch W.-Abspaltung in 3,7-Dimethylharnsäure übergeführt werden; diese Beständigkeit führt zu der Annahme, daß Hydroxyl in Stellung 4 und H in Stellung 5 auf verschiedenen Seiten der Ringebene stehen. Gibt beim Einleiten von Cl in sein Gemisch mit Eg. 3,7-Dimethyl-4-oxy-5-chlor-4,5-dihydroharnsäure, in sein Gemisch mit A. 3,7-Dimethyl-4-oxy-5-äthoxy-4,5-dihydroharnsäure, in sein Gemisch mit wenig W. 3,7-Dimethylharnsäureglykol. — NH_4 -Salz $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_4 \cdot \text{NH}_4$: haarförmige Nadelchen, aus A., F. 174–175° (k. Th.) unter Aufschäumen; sl. in Wasser, auch bei Zimmertemp.; swl. in A.; seine wss. Lsg. reagierte alkal. Die saure Natur der 3,7-Dimethyl-4-oxydihydroharnsäure beruht auf der Reaktionsfähigkeit des in Stellung 9 stehenden H-Atoms. — Beim Eindampfen einer Lsg. von 1 g 3,7-Dimethyl-4-oxy-4,5-dihydroharnsäure in 10 ccm sd. HCl erfolgt, vermutlich nach dem oben wiedergegebenen Schema VII–IX, Spaltung unter B. von 1-Methylhydantoin. Es findet also ein dem Kaffolidabbau der Harnsäureglykole vergleichbarer Abbau statt, durch den die Stellung des OH in 4 bewiesen wird. — Dieser Reaktionsverlauf klärt zugleich die Reduktion der Harnsäureglykole mit HJ zu Hydantoinen auf (vgl. BILTZ, HEYN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1666; C. 1912. II. 425), wobei ersichtlich zunächst das in Stellung 5 stehende OH durch H ersetzt wird, wobei ein der 3,7-Dimethyl-4-oxydihydroharnsäure entsprechendes Prod. entsteht, das unter

säureäthylesterchlorhydrat, $C_{11}H_{18}O_5N_4$, HCl (I.), B. aus 150 ccm gesättigter alkoh. HCl-Lsg. mit 10 g 3,7-Dimethylharnsäureglykoldiäthyläther bei Wasserbadtemp. u. Fällen mit Ä. oder durch Einleiten von Cl in ein Gemisch von 50 g Theobromin, 400 ccm Chlf. und 150 ccm entwässertem A. und Einkochen auf dem Wasserbade bei Unterdruck neben 3,7-Dimethylharnsäureglykoldiäthyläther oder beim Einleiten von Cl in ein Gemisch von 5 g 3,7-Dimethylharnsäure u. 50 ccm entwässertem A. neben dem Halbäther; undurchsichtige Blättchen von rhombischem Umriß, aus wenig A., F. 191—192° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbrotfärbung; läßt sich im Vakuumexsiccator ohne Abspaltung von HCl aufbewahren; sl. in W. (Löslichkeit bei Zimmertemp. über 50); ll. in A., Eg., Chlf.; kaum oder unl. in Essigester, Bzl., Ä.; l. in konz. H_2SO_4 unter reichlicher Abgabe von HCl; verliert schon bei vorsichtigem Umkrystallisieren aus W. ein Mol. HCl, die zugrunde liegende Base ist also nur sehr schwach. Wird durch Kochen seiner wss. Lsg. in 1-Methyl-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäureäthylester, durch Kochen mit alkoh. NH_3 in 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxyhydantoylamid, durch Kochen mit wss. HCl in 1-Methyl-5-äthoxyhydantoylamid übergeführt; gibt mit $2\frac{1}{2}\%$ ig. Natriumamalgam beim Schütteln mit W. unter Wiederbildung des Pyrimidinringes 3,7-Dimethylharnsäure, $C_7H_8O_5N_4$, Prismen, tafelig ausgebildete Rhomboeder etc., aus W., bei mäßig schneller, bei schneller Krystallbildung ausgezackte Blättchen mit gekrümmten Kanten, F. gegen 400° (Zers.). — 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylcarbaminsäuremethylesterchlorhydrat, $C_9H_{14}O_5N_4$, HCl (analog I.). B. aus 10 g 3,7-Dimethylharnsäureglykoldimethyläther und 100 ccm gesättigter methylalkoh. HCl bei Siedtemp.; oder aus Theobromin oder 3,7-Dimethylharnsäure, wie oben; undeutliche Kryställchen, aus Methylalkohol, F. 204—205° (k. Th.) unter Aufschäumen zu einer gelbrotten Schmelze; sl. in W., ll. in A., Eg., Chlf., kaum oder unl. in Essigester, Bzl., Ä. — 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäuremethylesterchlorhydrat, $C_{10}H_{16}O_5N_4$, HCl (analog I.), B. aus 10 g 3,7-Dimethylharnsäureglykoldiäthyläther und 150 ccm Methylalkohol beim Einleiten von HCl; schiefe, vierseitige Prismen mit parallel gestellten Dächern an beiden Enden, aus A. + Ä., F. 190—191° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbrotfärbung; ll. in k. W., A., Eg., weniger in Chlf., kaum oder unl. in Ä., Essigester, Bzl. Gibt mit Natriumamalgam 3,7-Dimethylharnsäure, reagiert mit W., NaOH und alkoh. NH_3 -Lsg. wie die beiden vorhergehenden Stoffe. — 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylcarbaminsäureäthylesterchlorhydrat, $C_{10}H_{16}O_5N_4$, HCl (analog I.), B. aus 3,7-Dimethylharnsäure-4,5-glykoldimethyläther und 150 ccm A. beim Einleiten von HCl; unregelmäßig ausgebildete rechteckige Täfelchen, F. 179—180° (k. Th.) unter Aufschäumen und schwacher Gelbrotfärbung; sl. in k. W., A., Eg., etwas weniger in Chlf., unl. in Ä.

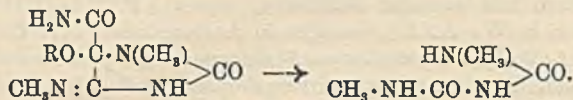
1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäureäthylester, $C_{11}H_{18}O_5N_4$ (analog I.), isomer dem 3,7-Dimethylharnsäureglykoldiäthyläther, B. aus dem oben beschriebenen Chlorhydrat beim Lösen in W.; vierseitige Prismen mit rechteckig angesetzter Endfläche, aus A., F. 204—205° (k. Th.); ll. in W. (Löslichkeit bei Siedehitze ca. 6), A., etwas weniger in Eg., wl. in Chlf., unl. in Essigester, Bzl., Ä. Entsteht auch aus 5 g Chlorhydrat mit 5 ccm 2-n. NaOH und Zutropfen derselben NaOH, bis die Lsg. eben alkal. reagiert. Läßt sich leicht in das Chlorhydrat wieder überführen. Gibt mit Natriumamalgam 3,7-Dimethylharnsäure und reagiert auch sonst analog dem Chlorhydrat. — 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylcarbaminsäuremethylester, $C_9H_{14}O_5N_4$ (analog I.), isomer dem 3,7-Dimethylharnsäureglykoldimethyläther, B. aus dem Chlorhydrat mit 2-n. NaOH; Nadeln, oder bei langsamer Krystallabscheidung vierseitige Prismen, die beiderseits in parallel gestellten Dächern endigen, aus entwässertem A., F. 188—189° (k. Th.) ohne Zers. Löslichkeit und sonstiges Verhalten ganz entsprechend der Diäthylverb.; in W. aber viel leichter l. Löslichkeit bei Siedtemp. ca. 40). — *Acetyl-*

verbindung $C_{11}H_{16}O_6N_4$, B. in Essigsäureanhydrid bei Siedetemp., Täfelchen von rhombischem Umriß, Rhomboeder, aus W., sintert leicht von ca. 160° ab, schm. bei $184\text{--}185^\circ$ (k. Th.) zu einer klaren, gelbbraunlichen Schmelze; sll. in W., Eg., A., swl. in Essigester; beim Aufkochen seiner wss. Lsg. mit wenig HCl erfolgt Abspaltung des Acetyls und Methylamins, unter B. von 1-Methyl-5-methoxyhydantoylcarbaminsäuremethylestermonohydrat, Abrauchen mit konz., wss. NH_3 -Lsg. führt zum 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylamid. — 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäuremethylester, $C_{10}H_{16}O_6N_4$ (analog I), B. mit 2-n. NaOH; vierseitige Prismen mit schräger Endfläche, aus A., F. $210\text{--}211^\circ$ (k. Th.) ohne Zers.; reichlich l. in W., A., Eg., weniger in Aceton; kaum l. in Chlf., unl. in Ä., Essigester. — 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylcarbaminsäureäthylester, $C_{10}H_{16}O_6N_4$ (analog I), isomer dem vorhergehenden Stoffe; feine, oft haarförmige Nadeln, aus A., F. $198\text{--}199^\circ$ (k. Th.) ohne Zers.

1-Methyl-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäureäthylester, $C_{10}H_{16}O_6N_3$ (II), B. aus dem Chlorhydrat von I. in sd. W.; sechsseitige Tafeln mit verschieden langen Kanten, wobei je die gegenüberliegenden Kanten gleichlang ausgebildet waren, aus W. oder A., F. 170° (k. Th.) ohne Zers.; reichlich l. in W. (Löslichkeit ca. 16), A., Eg., etwas weniger in Chlf., Aceton, Essigester, kaum oder unl. in Ä. etc. Entsteht auch aus dem freien Ester I. beim kurzen Kochen in verd. HCl. Gibt mit Kaliumpyrochromat, konz. H_2SO_4 u. W. bei Siedetemp. Methylparabansäure. Gibt mit rauch. HJ (D. 1,96) und etwas Phosphoniumjodid bei ca. 80° und Eindampfen auf dem Wasserbad bei Unterdruck 1-Methylhydantoin, $C_8H_8O_2N_2$; dieses läßt sich in kleinen Mengen fast ohne Zers. dest., Kp. $323\text{--}324^\circ$ (Th. i. D.). — 1-Methyl-5-methoxyhydantoylcarbaminsäuremethylester, $C_8H_{11}O_6N_3$ (analog II), B. analog II.; vierseitige Prismen mit rechteckig angesetzter Endfläche, aus W., manchmal würfelförmige Krystalle; beginnen schon beim Stehen an der Luft zu verwittern; schneller im Vakuumexsiccator; schm. nach vorherigem Sintern bei $110\text{--}120^\circ$ im Krystallwasser, wird wieder fest u. schm. dann bei ca. 165° (k. Th.) ohne sichtbare Zers.; enthält 1 Mol. Krystallwasser, das durch Umkrystallisieren aus A. abgespalten werden konnte; krystallwasserfrei: Blättchen von sechsseitigem Umriß, bei langsamer Abscheidung flächenreiche Krystalle, bei denen ein Prisma mit rhombischem Querschnitte und steilen Abdachungen am Ende vorherrscht, F. $177\text{--}178^\circ$ (k. Th.) ohne sichtbare Zers., sintert schwach von 160° ab; sehr reichlich l. in W. (Löslichkeit bei Siedebitze ca. 44), A., Eg. Aceton, wl. in Essigester, Chlf., kaum l. in Bzl., Ä. Gibt mit HJ (D. 1,5) und etwas Phosphoniumjodid bei 80° 1-Methylhydantoin. — 3-Acetylverbindung $C_{10}H_{13}O_7N_3$, B. bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid; Rhomboeder, aus A., sintern von ca. 145° ab, F. $165\text{--}166^\circ$ (k. Th.) zu einer klaren Schmelze. Durch kurzes Kochen der wss. Lsg. wird Acetyl wieder abgespalten. — 1-Methyl-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäuremethylester, $C_9H_{13}O_6N_3$ (analog II), B. analog; flächenreiche Doppelpyramiden, aus A., F. $186\text{--}187^\circ$ (k. Th.) ohne Zers.; reichlich l. in W., A., Eg., etwas weniger in Chlf., unl. in Ä. — 1-Methyl-5-methoxyhydantoylcarbaminsäureäthylester, $C_9H_{13}O_6N_3$ (analog II), B. ebenso; flächenreiche Kryställchen, aus W., F. $170\text{--}171^\circ$ (k. Th.) ohne Zers.; Löslichkeiten wie die der vorhergehenden Verb.

1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxyhydantoylamid, $C_8H_{14}O_3N_4$ (IV), B. beim Einleiten von NH_3 in ein Gemisch von 3 g 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxycarbaminsäureäthylester und 50 ccm A. und Einkochen; Blättchen von rhombischem Umriß, aus A., sechsseitige Tafeln, deren Kanten nicht alle gleich lang waren, aus W., F. 240 bis 241° (k. Th.) unter Aufschäumen und geringer Bräunung; sll. in W., ll. in A., unl. in Essigester, Aceton. Entsteht ebenso auch aus dem Carbaminsäuremethylester. — 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylamid, $C_7H_{13}O_3N_4$ (analog IV), B. beim Einleiten von NH_3 in ein Gemisch von 5 g 1-Methyl-4-methylimino-5-

methoxyhydantoylcarbaminsäuremethyl- oder -äthylesterchlorhydrat u. 50 ccm Methylalkohol und Einkochen; vierseitige Prismen mit rechteckig ansetzender Endfläche, aus A. oder W., F. 254—255° (k. Th.); sl. in W., weniger in A., unl. in Aceton, Essigester. — Während sich bei den 1-Methyl-4-methylimino-5-alkoxyhydantoylcarbaminsäureestern die Methylimino-Gruppe leicht durch O ersetzen ließ, war dies bei den 1-Methyl-4-methylimino-5-alkoxyhydantoylamiden nicht der Fall; die Lsgg. letzterer in verd. NaOH gaben mit wenig Cuprisulfat starke Biuretreaktion, wobei nach Ansicht der Vf. folgender Abbau stattfindet:

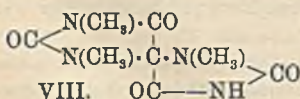


Acetylverb. des 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylamids, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$, B. mit sd. Essigsäureanhydrid; längliche Rhomboeder, aus W., sintert von 173° ab, schäumt bei 184° (k. Th.) auf; reichlich l. in W., A., Essigsäure, kaum l. in den übrigen üblichen Lösungsmitteln; das Acetyl konnte durch zweimaliges Abrauchen mit starker, wss. NH_3 -Lsg. auf dem Wasserbade abgespalten werden; beim Lösen von 1,5 g Acetylverb. in 10 ccm sd. W. und Aufkochen mit einigen Tropfen konz. HCl wurde Acetyl und Methylimino abgespalten unter B. von 1-Methyl-5-methoxyhydantoylamid (s. u.). Das Acetyl steht zweifellos in Stellung 3.

1-Methyl-5-äthoxyhydantoylamid, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$ (III), B. aus 5 g 1-Methyl-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäureäthyl- oder -methyl-ester in 10 ccm konz., wss. NH_3 -Lsg. beim Eindampfen auf dem Wasserbade; Rhomboeder oder Blättchen von rhombischem Umriß, aus A., F. 206—207° (k. Th.) ohne Zers.; ll. in h. W., A., weniger in Essigester, Aceton. Entsteht auch durch Aufkochen des Carbaminsäureesters mit 2n-HCl. — *1-Methyl-5-methoxyhydantoylamid*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$ (analog III.), B. in gleicher Weise; sechsseitige Prismen mit schräger Endfläche, aus A., F. 225° (k. Th.) ohne Zers.; ll. in W., A., Eg., weniger in Essigester, Aceton, unl. in Ä.; l. in wenig konz. H_2SO_4 ohne Veränderung; ist gegen NaOH recht beständig; erst bei Siedehitze setzt langsam Abspaltung von NH_3 ein. Entsteht auch aus 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylcarbaminsäuremethylester durch Abrauchen mit verd. HCl. — *3-Acetylverbindung* $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$, B. durch Kochen ($\frac{3}{4}$ Stdn.) mit Essigsäureanhydrid; Täfelchen von rhombischem Umriß, aus Essigester + Ä., sintert von ca. 85° an, schm. bei 110° ohne Zers.; wird durch Kochen seiner wss. Lsg. verseift.

1-Methyl-5-oxhydantoylamid, B. aus 5 g 3,7-Dimethylharnsäureglykol in 50 ccm W. beim Eindampfen auf dem Wasserbade, Mischen mit 200 ccm Essigester, Sättigen mit HCl-Gas unter Eiskühlung, Einengen auf dem Wasserbad bei Unterdruck auf ca. die Hälfte, Abfiltrieren, Eindampfen und Abdampfen des Rückstandes mit W. (zweimal) auf dem Wasserbad bei Unterdruck. Der so erhaltene Rückstand von 1-Methylkaffolid wurde mit W. unter Rückfluß gekocht und eingengt. — Aus dem so erhaltenen 1-Methyl-5-oxhydantoylamid konnten mit HCl u. A., bezw. Methylalkohol die oben beschriebenen 5-Äthoxy-, bezw. 5-Methoxyverb. erhalten werden. — Durch Verschmelzen von 1-Methyl-5-oxhydantoylamid mit sym. Dimethylharnstoff in Ggw. von HCl entstand 1,7,9-Trimethylspiro-5,5-dihydantoin (*Hypokaffein*) (VIII.) (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 296; C. 1911. I. 876).

Darstellung einiger Derivate des 1,3-Dimethylhydantoins aus einigen im vorstehenden beschriebenen Stoffen. 1,3-Dimethyl-5-äthoxyhydantoylamid, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$, B. aus 2 g 1-Methyl-5-äthoxyhydantoylamid in 2-n. NaOH mit 1 ccm Methylsulfat;



sechsheitige Prismen, aus Aceton, F. 189—190° (k. Th.) ohne Zers.; ll. in W., A., Eg., weniger in Aceton; kaum l. in Essigester, Chlf., unl. in Ä. — *1,3-Dimethyl-5-methoxyhydantoylamid*, $C_7H_{11}O_4N_3$, B. analog; sechsheitige Tüfelchen, aus A., F. 198° (k. Th.) ohne Zers.; in A. und W. erheblich weniger l. als die Äthoxylverb. — *1,3-Dimethyl-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäureäthylester*, $C_{11}H_{17}O_6N_3$, B. aus 1-Methyl-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäureäthylester mit Dimethylsulfat und wenig NaOH; sechsheitige Tafeln, aus A., F. 134° (k. Th.) ohne Zers.; ll. in W., A., Eg., Chlf., Aceton, etwas weniger in Essigester, Bzl., unl. in Ä. Gibt beim Abrauchen mit konz., wss. NH_3 -Lsg. auf dem Wasserbade 1,3-Dimethyl-5-äthoxyhydantoylamid. — *1,3-Dimethyl-5-methoxyhydantoylcarbaminsäuremethylester*, $C_9H_{13}O_6N_3$, B. ebenso; rechteckige Tüfelchen, aus A., F. 161—162° (k. Th.) ohne Zers.; Lösungsverhältnisse wie die des Äthylesters. Gibt mit konz. wss. NH_3 -Lsg. auf dem Wasserbade 1,3-Dimethyl-5-methoxyhydantoylamid. (LIEBIGS Ann. 406. 59—100. 29/7. [2/6.] Breslau. Chem. Inst. der Univ.)

BUSCH.

H. Wichelhaus, *Über Oxydation des Phenols*. Bemerkungen zu PUMMERER und FRANKFURTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1472; C. 1914. I. 2170). Vf. hat schon 1872 Phenol zu Phenoquinon oxydiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2261. 11/7. [22/6.])

SCHÖNFELD.

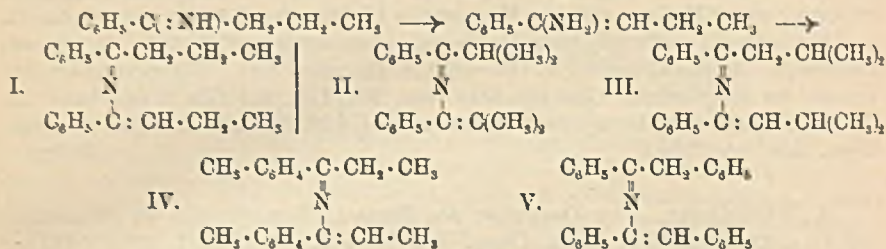
A. Bach, *Empfindlichkeit der Peroxydasereaktion*. Aus Meerrettich wurde ein außerordentlich wirksames Peroxydasepräparat auf folgendem Wege erhalten: 2 kg zerkleinerte Meerrettichwurzeln wurden mit 1 l W. verrieben und 48 Stdn. stehen gelassen. Nach Abpressen wird mit dem gleichen Vol. A. (98%) versetzt u. nach 24 Stdn. filtriert. Das Filtrat wird mit 3 Vol. A. gefällt. Der Nd. wird gewaschen mit A., getrocknet im Vakuum, in 200 ccm W. gel. und die filtrierte Lsg. der Ultrafiltration unterworfen u. mit toluolhaltigem W. nachgewaschen; der Nd. wird in 100 ccm W. gel. Zur Ermittlung der *Empfindlichkeitsgrenze der Peroxydaserk.* wurden je 1 ccm der sehr verd. Lsgg. des Peroxydasepräparates mit je 8 ccm 0,1%ig. *Guajacol*lg. u. 1 ccm 0,1%ig. Hydroperoxydsg. zusammengebracht u. die Färbungen beobachtet. Bei der Verdünnung von 1 Teil Peroxydase in 500 Millionen Teilen W. zeigt sich schon nach 5 Min. eine intensive braunrote Färbung. Läßt man die Proben 24 Stdn. stehen, so kann man 1 Teil Peroxydase in 2 Billionen Teilen W. nachweisen. Die Peroxydase ist hiermit als einer der empfindlichsten Katalysatoren zu bezeichnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2122—24. 11/7. [10/6.] Genf.)

SCHÖNFELD.

A. Bach, *Purpurogallinausbeuten bei der Oxydation des Pyrogallols mittels Peroxydase und Hydroperoxyd*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1342; C. 1904. I. 1572, NIERENSTEIN und SPIESS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3151; C. 1913. II. 1978 und vorst. Ref.) Der Vf. hat die durch Ultrafiltration gereinigte *Peroxydase* auf ihr Verhalten bei der Oxydation des *Pyrogallols* mittels Hydroperoxyd näher geprüft. Es ergab sich, daß der Reinheitsgrad der Peroxydase für die Höhe der *Purpurogallinausbeuten* nicht ausschlaggebend ist. Für die Ausbeuten ist in erster Linie die Geschwindigkeit der Ausscheidung des *Purpurogallins* maßgebend. — Empfindliche Reaktion des *Purpurogallins*: Wird *Purpurogallin* in A. oder Aceton gel., mit dem 3-fachen Vol. W. verd. u. mit Peroxydase u. Hydroperoxyd versetzt, so nimmt das Gemisch eine prachtvolle, violette, allmählich in Braun übergehende Färbung an. Die Rk. gestattet 1 Teil *Purpurogallin* in 500 000 Teilen W. nachzuweisen. Die gleiche Rk. wird durch Phenolase bewirkt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2125—26. 11/7. [10/6.])

SCHÖNFELD.

Charles Mouren und Georges Mignouao, *Über einige Ketisoketimine*. (Forts. von S. 134.) In der l. e. angegebenen Weise — Erhitzen der Ketimine im H-Strom auf 115° während einiger Tage — wurden folgende Ketisoketimine dargestellt. Es sind mehr oder weniger stark grünlichgelb gefärbte, sehr dickliche Öle von sehr unbedeutendem Geruch, die durch verd. HCl in NH₃ und 2 Mol. des betreffenden Ketons gespalten werden. Die B. der Ketisoketimine vollzieht sich in der Weise, daß zunächst eine Tautomerisierung zum Isoketimin eintritt, worauf sich die beiden tautomeren Formen unter Austritt von NH₃ vereinigen:

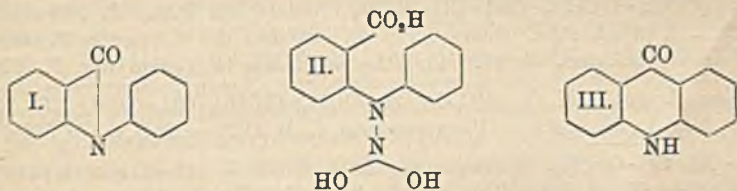


Diphenylpropylpropylidenketisoketimin (I.), Kp_{13,5} 200°, D.^{25,5-29} 0,9958, n_D^{25,5-29} = 1,5809. — *Diphenylisopropylisopropylidenketisoketimin* (II.), Kp₄ 144—145°; *Phenylisopropylketimin*, C₆H₅ · C(NH) · CH(CH₃)₂, Kp₈ 98—100°. — *Diphenylisobutylisobutylidenketisoketimin* (III.), Kp_{7,5} 186—187,5°, D.²⁹ 0,9674, n_D²⁹ = 1,5617. — *Di-p-tolyläthyläthylidenketisoketimin* (IV.), Kp_{2,5} 178—179°; *p-Tolyläthylketimin*, CH₃ · C₆H₄ · C(NH) · CH₂ · CH₃, Kp_{2,5} 94—96°, D.^{16,5} 0,9805, n_D^{16,5} = 1,5448. — *Diphenylbenzylbenzylidenketisoketimin* (V.), Kp₃ 248—250°; *Phenylbenzylketimin*, C₆H₅ · C(NH) · CH₂ · C₆H₅, weiße Krystalle, F. 57°, l. in A., Ä. und Bzl. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 149—52. [13/7.*]) DÜSTERBEHN.

Attilio Purgotti, *Über Diphenylamindicarbonsäuren*. Läßt man o-Chlor-m-dinitrobenzoesäure auf die drei Aminobenzoensäuren einwirken, so gelangt man zu Prodd., die Vf. als Dinitroderivate der drei isomeren Diphenylamindicarbonsäuren, HN(C₆H₄ · COOH)₂, auffaßt (vgl. PURGOTTI, LUNINI, Gazz. chim. ital. 33. II. 324; C. 1904. I. 277). Die direkte Darst. der Muttersubstanzen ist Vf. jetzt erst gelungen, und zwar durch mehrstünd. Kochen von je 1 Mol. der Na-Salze der entsprechenden Chlorbenzoensäure und Aminobenzoensäure in amyalkoh. Suspension mit 1 Mol. Natriumbicarbonat in Ggw. von etwas Cu-Pulver. Und zwar reagierten alle drei stellungsisomeren SS. (o-, m- u. p-) mit derselben Leichtigkeit. — *o,o-Diphenylamindicarbonsäure*, HN(C₆H₄ · CO₂H)₂. Leicht gelbliche Nadeln aus A., F. 296—297° unter Zers. und Gasentw.; wl. in Ä., Chlf. und Essigsäure, swl. in Bzl. — *o,m-Diphenylamindicarbonsäure*, aus o-Chlor- und m-Aminobenzoensäure, farblose Krystalle aus A., F. 275°; wl. in k., ll. in w. A., wl. in Ä., Chlf., Bzl. und Essigsäure. — *o,p-Diphenylamindicarbonsäure*, aus o-Chlor- und p-Aminobenzoensäure; Plättchen aus A., F. 253—254°, sl. in A., Essigsäure, wl. in Chlf. und Bzl.

Analog wie die vorhergehenden, aber unter Ersetzung des Na-Salzes der Chlorbenzoensäure durch das der o-Chlor-m-nitrobenzoensäure-(1,2,5), wurden die drei isomeren m-Nitrodiphenylamindicarbonsäuren erhalten. — *o,o,m-Nitrodiphenylamindicarbonsäure*, HO₂C · C₆H₄ · (NO₂) · NH · C₆H₄ · CO₂H, mit o-Aminobenzoensäure erhalten, cederngelbes, krystallinisches Pulver aus A., F. ca. 300°, wl. in A., swl. in Ä., Bzl. und Essigsäure. Ähnlich der vorhergehenden in Aussehen und Löslichkeit sind die beiden anderen Isomeren, die *o,m,m-Nitrodiphenylamindicarbonsäure* vom F. ca. 320° und die *o,p,m-Nitrodiphenylamindicarbonsäure* vom F. ca. 314°. (Gazz. chim. ital. 44. I. 386—88. 18/3. Portici. Kgl. Höhere Agrikulturschule.) CZSENSNY.

Karl Drechsler, *Über eine bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf o-Nitrobenzylchlorid und Benzol entstehende Base* $C_{13}H_9ON$. Bei der Einw. von $AlCl_3$ auf Bzl. und o-Nitrobenzylchlorid erhielt FREUND (Monatshefte f. Chemie 17. 395; C. 96. II. 734) neben o-Nitrodiphenylmethan (eine farblose Base und eine gelbe Base, $(C_{13}H_9ON)_x$, vom F. 169°. Vf. hat die Unters. dieser gelben Base wieder aufgenommen u. ist zu der Ansicht gelangt, daß in ihr wahrscheinlich das bisher nicht bekannte *N-Phenylantranil* (I.) vorliegen dürfte. Die gelbe Base, welche bestenfalls in der Ausbeute von 1,2 g aus 20 g o-Nitrobenzylchlorid erhalten wurde, besitzt das einfache Mol.-Gew. $C_{13}H_9ON$. Sie ist kaum l. in k. W., wl. in h. W., ll. in A., Ä., Bzl., Essigester, Aceton; die Lsgg. zeigen grünblaue Fluorescenz. Mit Sublimat bildet sie die Verb. $C_{13}H_9ON \cdot HgCl_2$, goldgelbe Blättchen, F. 225 bis 232° (Zers.). Verzetzt man die gekühlte Lsg. der Base $C_{13}H_9ON$ in Eg. mit überschüssiger Nitritlsg., so fällt bei Zusatz von W. die Base unverändert wieder aus. Erwärmt man hingegen nach dem Hinzufügen der Nitritlösung, so tritt von 65° an Gasentw. ein, und auf Zusatz von W. fällt ein schon von FREUND erhaltener gelber Körper aus, der sich in Alkalien mit blutroter Farbe löst. Er kristallisiert in gelben Nadeln vom F. 365°, ist wl. in Nitrobenzol, Essigester, Aceton, Ä., Bzl., Chlf., mäßig l. in A., sl. in letzterem auf Zusatz von etwas Alkali. Die Analyse dieses Körpers lieferte annähernd auf die Formel $C_{13}H_{11}O_4N_2$ stimmende Werte. Bei der Reduktion (nach verschiedenen Methoden) wurde daraus stets Acridin oder Dihydroacridin, bezw. ein Gemisch dieser beiden erhalten. Die Konstitution der Verb. $C_{13}H_{11}O_4N_2$ dürfte nach Vf. durch die Formel II. auszudrücken sein.



Auch die ursprüngliche gelbe Base $C_{13}H_9ON$ liefert bei der Reduktion Acridin. Behandelt man die gelbe Base mit Essigsäureanhydrid, so erhält man kein Acetyl-derivat, sondern Acridon (III.). Leitet man gasförmige, salpetrige Säure in die sd. alkoh. Lsg. der gelben Base, so entsteht eine in gelben Nadeln vom F. 223 bis 233° kristallisierende Verb. $C_{13}H_9O_2N$, die vielleicht mit dem von KLIEGL und FEHRLE (Chem.-Ztg. 1913. 1006) dargestellten N-Oxyacridon identisch ist.

Bei der Kondensation von o-Nitrobenzylchlorid und Bzl. durch $AlCl_3$ soll nach FREUND neben o-Nitrodiphenylmethan und der gelben Base $C_{13}H_9ON$ noch eine farblose Base vom F. 185—190° entstehen. Diesen Körper hat Vf. nicht gefunden, wohl aber ein anderes farbloses Reaktionsprod. vom F. 83°. Stieg nämlich nach beendeter Kondensation beim Übertreiben des o-Nitrodiphenylmethans mit gespanntem Dampf die Temp. über 170°, so wurde beim Extrahieren des harzigen Rückstandes mit verd. HCl statt des Chlorhydrats der gelben Base das Chlorhydrat einer bei 83° schm. farblosen Base erhalten. Die Zus. dieser Base scheint der Formel $C_{13}H_{11}N$ zu entsprechen. Sie kristallisiert aus h. W. in farblosen Nadeln; ihr Chlorhydrat schm. bei 205—208°; mit $HgCl_2$ entsteht eine gelbe Doppelverb., mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat vom F. 212—213°. Diese Base $C_{13}H_{11}N$ konnte mit keinem bekannten Körper identifiziert werden. (Monatshefte f. Chemie 35. 533 bis 560. 12/6. [22/1.] Wien. II. Univ.-Lab.)

PRAGER.

A. Haller und Ramart-Lucas, *Synthesen mit Hilfe von Natriumamid. Über das Propylendimethylacetophenonoxyd und einige seiner Derivate. Neue Methode*

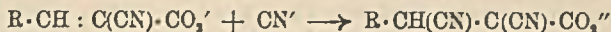
zur Darstellung der γ -Ketosäuren. (Vgl. S. 28 u. MEYERING u. HALLER, S. 565.) Propylendimethylacetophenonoxyd wird durch eine 1 Atom O entsprechende Menge CrO_3 in Eg.-Lsg. zum 2-Benzoyl-2-methyl-4,5-pentandiol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, F. 100°, oxydiert. Das Dimere des obigen Oxyds, F. 214°, liefert, freilich in etwas schlechterer Ausbeute, das gleiche Ketonglykol. Wird dagegen die Oxydation mit einer 4 Atomen O entsprechenden Menge von CrO_3 durchgeführt, so entsteht aus dem Propylendimethylacetophenonoxyd und seinem Dimeren die 3-Benzoyl-3-methylbuttersäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, große, durchscheinende Krystalle aus Ä., F. 100°, l. in sd. W., A. und Ä., wl. in PAe. Die gleiche S. entsteht auch bei der Oxydation des Allyldimethylacetophenons mittels CrO_3 .

Während Chloressigester sich mit Isopropylphenylketon in Ggw. von Na-Amid und Ä. zum Isopropylphenylglycidester, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, kondensiert, welcher bei der Verseifung die korrespondierende freie S. vom F. 73° (nicht 63°, wie POINTET angibt) unter teilweiser Zers. in CO_2 und Isopropylphenylacetaldehyd liefert, erhält man aus Jodessigester, weniger gut aus Bromessigester und Isopropylphenylketon in Ggw. von Na-Amid und Bzl. bei 0° den Äthylester der obigen 3-Benzoyl-3-methylbuttersäure, stark lichtbrechendes Öl, Kp_{16} 168—175°, l. in A. und Ä. Diese Rk. ist allgemein anwendbar und kann zur Darstellung der γ -Ketosäuren dienen.

Läßt man $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in Ggw. von Ä. auf Propylendimethylacetophenonoxyd, F. 59°, einwirken, so erhält man 5,4-Oxy-2,2-dimethyl-1,1-diphenylpentanol-1, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$, Nadeln aus PAe., F. 107—108°, wl. in k. PAe., l. in sd. PAe. leichter l. in Ä., aus dem der Körper in Prismen vom F. 122° auskristallisiert, die sich aus PAe. wiederum in Nadeln vom F. 107—108° abscheiden. Acetat, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OCOCH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$, Nadeln, F. 119,5°, l. in Ä., wl. in PAe. Phenylurethan, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OCONHC}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$, Blättchen aus Ä. + PAe., F. 116—117°. Oxydiert man 1 g der obigen Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ mit 0,5 g CrO_3 in Eg.-Lösung in der Kälte, so erhält man das 5,5-Diphenyl-4,4-dimethylpentan-2-ol-4-olid, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_3 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$, harte, sternförmig gruppierte Nadeln aus Ä., F. 155 bis 156°, l. in k. Natronlauge. Führt man jedoch die Oxydation mit 3 g CrO_3 in der Siedehitze durch, so gelangt man zum 4,4-Diphenyl-3,3-dimethyl-4-butanolid, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$, stark lichtbrechende Krystalle aus sd. Ä., F. 146—147°, wl. in k. Ä., unl. in PAe., l. in h. Alkalilauge. Die letztere Verb. entsteht auch bei der Oxydation der obigen Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ u. durch Einw. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ auf den 3-Benzoyl-3-methylbuttersäureester u. Verseifen des resultierenden Esters. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 143—49. [13/7.*]) DÜSTERB.

William Jacob Jones, *Der Mechanismus der Cyanidionkatalysen*. Zwecks Unters. des Verlaufes der HCN -Anlagerung wurde, da die Addition an CO -Gruppen in Ggw. von Cyaniden sehr schnell erfolgt (vgl. das folgende Ref.), die Rk. zwischen HCN und α -cyan- β -piperonylacrylsäurem Kalium, $\text{K} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}$, sowie α -cyanzimtsäurem K und Na bei 25° kinetisch untersucht, indem die zeitweilig noch vorhandene HCN mit AgNO_3 gefällt und dessen Überschuß mit Rhodanid zurücktitriert wurde. Es ergab sich, daß die Geschwindigkeit der scheinbar monomolekularen Rk. von der Natur der addierenden Verb. abhängig, von der Natur des Alkalikations unabhängig ist; das Verschwinden des α -Cyaninnamations ist unabhängig von seiner Anfangskonzentration und der der HCN u. ist proportional der Cyanidkonzentration. Zur Erklärung dieser Tatsachen vom Standpunkt des

Massenwirkungsgesetzes eignet sich LAPWORTHS Theorie der *Cyanidionkatalyse*, nach welcher allein die Rk.:



mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft, während alle anderen Reaktionsstufen vergleichsweise schnell durchlaufen werden. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1547 bis 1560. Juni. Manchester. Univ.)

FRANZ.

William Jacob Jones, *Die Reaktion zwischen Cyanwasserstoff und Aldehyden und Ketonen in verdünnter Lösung.* (Vgl. vorst. Ref.) In Erweiterung der Verss. von ULTÉE (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 248; C. 1909. II. 970) wurde gefunden, daß W. und in geringem Maße auch A. auf *Cyanhydrine* einen dissoziierenden Einfluß ausüben. Denn die in Ggw. von Alkalicyanid sehr schnell verlaufende, unkehrbare Rk. bleibt, wenn die reagierenden Stoffe in 0,1 Mol per l angewendet werden, in W. bei 25° nach Umwandlung von 42,1% Aceton u. 76,6% Acetaldehyd und in A. 52,9% Aceton stehen. In Abwesenheit von CN' verläuft die HCN-Addition sehr langsam. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1560—64. Juni. Manchester. Univ.)

FRANZ.

B. Cornubert, *Über die Allyl- und Methylallylcyclohexanole, die Propyl- und Methylpropylcyclohexanone und -cyclohexanole.* (Forts. von S. 478.) Die Cyclohexanole wurden durch Behandlung der korrespondierenden Ketone mit Na u. A., die Propylcyclohexanone durch katalytische Reduktion der Allylverb. mittels Ni in Ggw. von A. bei etwa 60° unter gewöhnlichem Druck nach BROCHET (S. 19) erhalten. — 1. Allyl- und Methylallylcyclohexanole. *Tetraallylcyclohexanol*, farblose, ziemlich dickliche Fl. von starkem, wenig angenehmem Geruch, Kp.₃₄ 184 bis 185° (korr.), bildet kein Phenylurethan. — *α-Methyl-α'-allylcyclohexanol*, farblose, bewegliche, mentholartig riechende Fl., Kp.₁₆ 105° (korr.); das Phenylurethan ist eine dickliche Fl. — *α-Methyltriallylcyclohexanol*, farblose, sehr dickliche Fl. von ziemlich angenehmem Geruch, Kp.₁₆ 160—161° (korr.), bildet kein Phenylurethan. — *β-Methyl-α-allylcyclohexanol*, farblose, bewegliche, mentholartig riechende Fl., Kp.₁₀ 110—112° (korr.); das Phenylurethan bildet eine sehr dickliche Fl. — *β-Methyltetraallylcyclohexanol*, farblose, ziemlich bewegliche, wenig angenehm riechende Fl., Kp.₃₁ 192—193° (korr.), bildet kein Phenylurethan. — *γ-Methyl-α-allylcyclohexanol*, farblose, etwas dickliche, mentholartig riechende Fl., Kp.₁₇ 108°, (korr.); Phenylurethan, Nadeln, F. 98—99°. — *γ-Methyltetraallylcyclohexanol*, farblose, etwas dickliche, wenig angenehm riechende Fl., Kp.₁₇ 173—174° (korr.), bildet kein Phenylurethan.

2. Propyl- u. Methylpropylcyclohexanone u. -cyclohexanole. *Tetrapropylcyclohexanon*, Prismen, F. 43°, bildet kein Oxim. — *α-Methyl-α'-propylcyclohexanon*, farblose, bewegliche, menthonartig riechende Fl., Kp.₇₆₅ 213,5° (korr.); Oxim, nach wilder Minze riechende Tafeln, F. 70°. — *α-Methyltripropylcyclohexanon*, farblose, bewegliche, wenig angenehm riechende Fl., Kp.₁₄ 152° (korr.), bildet kein Oxim. — *β-Methyl-α-propylcyclohexanon*, farblose, bewegliche, menthonartig riechende Fl., Kp.₇₆₅ 217° (korr.); Oxim, mohnartig riechende Nadeln, F. 78—82°. — *β-Methyltetrapropylcyclohexanon*, farblose, sehr dickliche Fl. von starkem, unangenehmem Geruch, Kp.₁₀ 181° (korr.), bildet kein Oxim. — *γ-Methyl-α-propylcyclohexanon*, farblose, bewegliche, menthonartig riechende Fl., Kp.₇₅₀ 217° (korr.); Oxim, mohnartig riechende Nadeln, F. 67—68°. — *γ-Methyltetrapropylcyclohexanon*, Prismen, F. 49°, bildet kein Oxim.

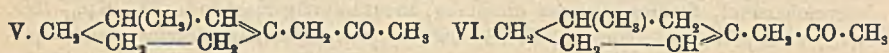
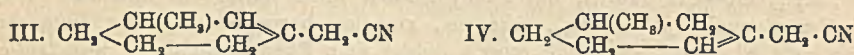
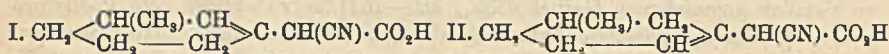
Tetrapropylcyclohexanol, farblose, sehr dickliche, ziemlich angenehm riechende Fl., Kp.₂₅ 188° (korr.), bildet kein Phenylurethan. — *α-Methyl-α'-propylcyclohexanol*,

farblose, bewegliche, mentholartig riechende Fl., Kp.₂₅ 115° (korr.); das Phenylurethan ist eine sehr dickliche Fl. — α -Methyltripropylcyclohexanol, farblose, sehr dickliche, ziemlich angenehm riechende Fl., Kp.₂₇ 173° (korr.), bildet kein Phenylurethan. — β -Methyl- α -propylcyclohexanol, farblose, ziemlich bewegliche, mentholartig riechende Fl., Kp.₁₇ 107–108° (korr.); das Phenylurethan ist eine dickliche Fl. — β -Methyltetrapropylcyclohexanol, farblose, dickliche, wenig angenehm riechende Fl., Kp.₁₈ 185° (korr.), bildet kein Phenylurethan. — γ -Methyl- α -propylcyclohexanol, farblose, etwas dickliche, mentholartig riechende Fl., Kp.₁₈ 112° (korr.); das Phenylurethan ist eine dickliche Fl. — γ -Methyltetrapropylcyclohexanol, farblose, sehr dickliche, wenig angenehm riechende Fl., Kp.₁₈ 178° (korr.), bildet kein Phenylurethan.

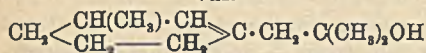
Es hat sich bei diesen Hydrierungen herausgestellt, daß ein gegebener Katalysator die Hydrierung des einen Körpers bewirkt, bei einem anderen aber völlig wirkungslos ist. So ist z. B. das Ni, welches die Hydrierung des β -Methylmonoallyl-, β -Methyltetraallyl- und γ -Methyltetraallylcyclohexanons bewirkt, inaktiv gegenüber dem γ -Methyl- α -allylcyclohexanon. Ferner kommt die Hydrierung des β -Methyltetraallylcyclohexanons zum Stillstand, nachdem 85% hydriert sind, und es muß nach Entfernung des Katalysators ein neuer Katalysator zugesetzt werden, um die Hydrierung zu Ende führen zu können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 75–80. [6/7.*])

DÜSTERBEHN.

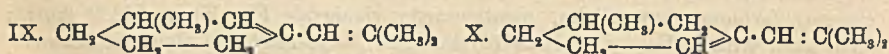
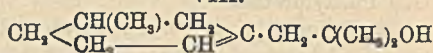
Walter Norman Haworth und Alexander Walker Fyfe, *Synthetische Kohlenwasserstoffe, die mit den Terpenen verwandt sind*. Durch Kondensation von d-1-Methylcyclohexan-3-on mit Natriumcyanessigester kommt man zu einem Gemisch der SS. I. und II., welche bei der Abspaltung von CO₂ ein Gemisch der Nitrile III. und IV. liefern, aus denen mittels CH₃·MgJ (BLAISE, C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 1217; C. 1902. I. 299) die Ketone V. und VI. erhalten werden, die mittels der Semicarbazone getrennt werden können. Diese Ketone geben mit CH₃MgJ die Carbinole VII. und VIII., die bei der Abspaltung von W. mittels Oxalsäure



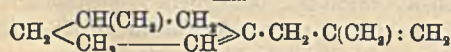
VII.



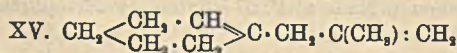
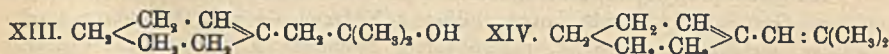
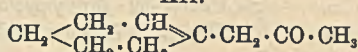
VIII.



XI.



XII.



die opt.-akt. KW-stoffe IX. und X. liefern, bei denen die normale Exaltation der

Refraktion durch mehrfache Störung der Konjugation (AUWERS, EISENLOHR, Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 65; C. 1910. II. 721) erheblich vermindert ist.

Experimentelles. Gemisch von *l*-1-Methyl- Δ^2 - und - Δ^3 -cyclohexen-3-cyanessigsäureäthylester, $C_{12}H_{17}O_2N$, aus molekularen Mengen d-1-Methylcyclohexan-3-on u. Cyanessigester in Ggw. von etwas Piperidin bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen nach längerem Stehen, farbloses Öl, Kp_{75} 174–175°, D_{15}^{20} 1,029, $n_D = 1,4924$, $[\alpha]_D = -58,1^{\circ}$ ($c = 3,3$ in Aceton). — Gemisch von *l*-1-Methyl- Δ^2 - und - Δ^3 -cyclohexen-3-cyanessigsäure, $C_{10}H_{15}O_2N$ (I., II.), aus d-1-Methylcyclohexan-3-on u. Natriumcyanessigester beim Erhitzen in A. neben den Estern, farblose Nadeln aus Bzl., F. 88°, $[\alpha]_D = -68,2^{\circ}$. — Gemisch von *d*-1-Methyl- Δ^2 - und - Δ^3 -cyclohexen-3-acetonitril, $C_9H_{13}N$ (III., IV.), aus dem Gemisch von *l*-1-Methyl- Δ^2 - u. - Δ^3 -cyclohexen-3-cyanessigsäure beim Destillieren unter 90 mm, farbloses Öl, Kp_{60} 151°, D_{15}^{20} 0,9301, $n_D = 1,4760$, $[\alpha]_D = +69,4^{\circ}$ ($c = 3,5$ in Aceton); nebenbei findet man etwas *d*-1-Methyl- Δ^2 oder 3-cyclohexen-3-acetamid, $C_9H_{15}ON$, Nadeln aus Essigester + PAe., F. 150°, $[\alpha]_D = +90,0^{\circ}$ ($c = 0,75$ in Aceton). — Fügt man 8 g der beiden Nitrile in 25 ccm Ä. zu CH_3MgJ (3,5 g Mg, 21 g CH_3J , 100 ccm Ä.) und 100 ccm Toluol, erhitzt dann 1 Stde., zers. mit Eis und destilliert mit Dampf, so erhält man ein Gemisch von Ketonen, deren Semicarbazone durch Digestion mit viel Ä. getrennt werden können. Das wl. Semicarbazon, Krystalle aus verd. A., F. 142–143°, $[\alpha]_D = +70,4^{\circ}$ ($c = 0,75$ in Aceton) (vgl. WALLACH, LIEBIGS Ann. 394. 362; C. 1913. I. 1277), liefert bei der Dest. mit Dampf in Ggw. von Oxalsäure *d*-1-Methyl-3-acetonyl- Δ^2 -cyclohexen (VI.), Öl, Kp_{17} 103–105°, D_{15}^{20} 0,9197, $n_D = 1,4687$, $[\alpha]_D = +32,8^{\circ}$ ($c = 1$ in Aceton). — Das in Ä. l. Semicarbazon, $C_{11}H_{19}ON_2$, Krystalle aus verd. A., F. 132–133°, $[\alpha]_D = +57,8^{\circ}$ in Aceton, liefert *d*-1-Methyl-3-acetonyl- Δ^2 -cyclohexen (V.), Kp_{24} 106–108°, D_{15}^{20} 0,9202, $n_D = 1,4704$, $[\alpha]_D = +60,7^{\circ}$ in Aceton.

d-1-Methyl-3-isobutanol- Δ^2 -cyclohexen, $C_{11}H_{20}O$ (VIII.), aus 12 g d-1-Methyl-3-acetonyl- Δ^2 -cyclohexen und CH_3MgJ (3,8 g Mg, 22,5 g CH_3J) in 250 ccm Ä. bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen, farbloses Öl, Kp_{17} 82°, D_{15}^{20} 0,9128, $n_D = 1,4786$, $[\alpha]_D = +68,2^{\circ}$ ($c = 0,8$ in Aceton); Phenylurethan, $C_{18}H_{25}O_2N$, farblose Nadeln, F. 117 bis 119°. — *d*-1-Methyl-3-isobutanol- Δ^2 -cyclohexen, $C_{11}H_{20}O$ (VII.), analog der Δ^2 -Verb. dargestellt, farbloses Öl, $Kp_{0,56}$ 81°, D_{15}^{20} 0,9109, $n_D = 1,4757$, $[\alpha]_D = +49,5^{\circ}$ in Aceton; Phenylurethan, F. 115–116°. — *d*-1-Methyl-3-dimethylvinyl- Δ^2 -cyclohexen, $C_{11}H_{18}$ (X.), aus d-1-Methyl-3-isobutanol- Δ^2 -cyclohexen beim Digerieren mit wss. Oxalsäure, Öl, $Kp.$ 190–191°, D_{15}^{20} 0,8445, $n_D = 1,4793$, $[\alpha]_D = +63,9^{\circ}$; addiert Br_2 ; $KMnO_4$ oxydiert zu akt. β -Methyladipinsäure. — *d*-1-Methyl-3-dimethylvinyl- Δ^2 -cyclohexen, $C_{11}H_{18}$ (IX.), analog der Δ^2 -Verb. dargestellt, $Kp.$ 192–193°, D_{15}^{20} 0,8531, $n_D = 1,4802$, $[\alpha]_D = +54,8^{\circ}$. — *KW*-stoff, $C_{11}H_{18}$ (XI.), aus d-1-Methyl-3-isobutanol- Δ^2 -cyclohexen beim Erhitzen mit $KHSO_4$ auf 150° in 15 Min., nach Citronen riechendes, farbloses Öl, $Kp.$ 191–192°, D_{15}^{20} 0,846, $n_D = 1,4768$, $[\alpha]_D = +68,8^{\circ}$.

(James Mackay.) 1-Acetonyl- Δ^1 -cyclohexen (XII.), aus Δ^1 -Cyclohexen-1-acetonitril und CH_3MgJ , liefert mit CH_3MgJ 1-Isobutanol- Δ^1 -cyclohexen, $C_{10}H_{18}O$ (XIII.), farbloses Öl, Kp_{17} 106°, D_{15}^{20} 0,9258, $n_D = 1,4804$; Phenylurethan, $C_{17}H_{23}O_2N$, farblose Nadeln, F. 105°. — 1-Dimethylvinyl- Δ^1 -cyclohexen, $C_{10}H_{16}$ (XIV.), aus 1-Isobutanol- Δ^1 -cyclohexen bei 4-stdg. Digerieren mit wss. Oxalsäure, farbloses Öl, $Kp.$ 172–173°, Kp_{13} 88–90°, D_{15}^{20} 0,8537, $n_D = 1,4854$, addiert Br_2 . — *KW*-stoff $C_{10}H_{16}$ (XV.), aus 1-Isobutanol- Δ^1 -cyclohexen und $KHSO_4$ bei 150° in 15 Min., D_{15}^{20} 0,8607, $n_D = 1,4797$. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1659–71. Juni. St. Andrews. Univ. United College of ST. SALVATOR und ST. LEONARD. Chem. Research Lab.)

FRANZ.

brauner *Balsam*, als Harz von *Daniella thurifera* Benn. (Leguminosae) bezeichnet, wurde in Harz und Fl. getrennt. Nach viertägiger Dest. im Wasserdampfstrom konnte noch nicht alles Flüchtige übergetrieben werden. Als Rückstand blieb ein härteres, zwischen den Fingern erweichendes *Harz* (SZ. 64,26, VZ. 146,84, EZ. 82,85). Das aus dem Destillat gewonnene flüchtige Öl enthielt keine Phenole, Spuren Harzsäure, etwas mehr aldehydische Bestandteile und Harz. Fraktionen 120—160° 4 g, 160—258° 6,7 g, 258—263° 159,5 g, 263—270° 72,2 g, 270—275° 34,2 g, 275—290° 8 g, zusammen 52,2% der angewendeten Menge. Das zwischen 259—270° übergegangene farblose Rektifikat zeigte D_{20}^{20} 0,9850 u. $\alpha_D^{20,5} = 67,83^\circ$. Blaugrünes, bei 270—271° übergehendes Rektifikat hatte D_{20}^{20} 0,9845 u. $\alpha_D^{16,5} = 5,89^\circ$. Aus beiden Rektifikaten wurde beim Sättigen der äth. Lsg. mit HCl-Gas reines *Cadinenhydrochlorid* (F. 119° korr.; $[\alpha]_D^{22,5}$ in 3%ig. Chlf.-Lsg. — 39,82°) abgeschieden. Das ist der erste Fund von Cadinen in einer Leguminose. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1989—91. 27/6. [30/5.] Pharmazeut. Inst. Univ. Berlin.)

BLOCH.

J. Aloy und V. Brustier, *Katalyse des Borneols in Gegenwart von Metallen und Metalloxyden*. Leitet man Dämpfe von Borneol bei 300° über fein verteiltes, reduziertes Cu, so tritt Umwandlung in *Campher* ein. Ni u. Fe eignen sich weniger gut. Thorerde liefert bei 350° ein Gemisch von Terpenen, welches in der Hauptsache aus *Pinen* besteht. Bei der Katalyse des Borneols durch Cu entstehen Terpene nur als Nebenprodd. Die bei 400° entstehenden Terpene lassen sich in dicyclische Terpene u. monocyclische KW-stoffe zerlegen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 10. 49—51. 16/7. Toulouse.)

DÜSTERBEHN.

E. Jungfleisch und Ph. Landrien, *Untersuchungen über die sauren Salze der zweibasischen Säuren. I. d-Camphorate der Alkalimetalle*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1914. I. 29. 1273.) Nachzutragen ist folgendes. *Na-Camphorate*. $C_{10}H_{14}O_4Na_2 \cdot 3H_2O$, farblose, prismatische, etwas hygroskopische Nadeln, l. bei 13—14° in etwa dem gleichen Teil W. — $C_{10}H_{14}O_4Na$, krystallisiert aus Lsgg., welche pro 100 Tle. mehr als 30 Tle. Dinatriumsalz u. 2,8—10 Tle. Camphersäure enthalten; farblose Nadeln. — $C_{10}H_{14}O_4Na \cdot 2C_{10}H_{16}O_4 \cdot 2H_2O$, aus einer sd. Lsg., welche auf 100 Tle. 3—10 Tle. Camphersäure u. 10—30 Tle. Dinatriumsalz enthält. Schwach verwitternde, klinorhombische (WYROUBOW) Krystalle, 0,7072 : 1 : 0,6036. — *K-Camphorate*. $C_{10}H_{14}O_4K_2 \cdot 5H_2O$, farblose, hygroskopische Nadeln, die in k. W. etwas löslicher sind, als in h. W.; 100 Tle. W. lösten bei 13—14° 199,9 und 192,6 Tle. neutrales Salz.

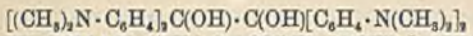
Li-Camphorate. $C_{10}H_{14}O_4Li \cdot 6H_2O$, glänzende Nadeln; 100 Tle. W. lösten bei 14—15° 68,90 Tle. wasserfreies Salz. — $C_{10}H_{14}O_4Li$, krystallisiert aus einer Lsg., die in 100 g 5 g Camphersäure und 44,5 g neutrales Salz enthält, in kleinen, farblosen Nadeln aus. — $C_{10}H_{14}O_4Li \cdot C_{10}H_{16}O_4$, krystallisiert beim Erkalten einer Lsg., die in 100 g 5 g Camphersäure und 30 g neutrales Salz enthält, in flachen Nadeln aus. — $C_{10}H_{14}O_4Li \cdot 3C_{10}H_{16}O_4$, scheidet sich beim Erkalten einer sd. Lsg., die in 100 g 5 g Camphersäure und 16 g neutrales Salz enthält, in farblosen, glänzenden Nadeln aus. — *Ammoniumcamphorate*. $C_{10}H_{14}O_4(NH_4)_2 \cdot 2H_2O$, farblose Nadeln, die an der Luft NH_3 verlieren. — $C_{10}H_{14}O_4 \cdot NH_4 \cdot H_2O$, durch Eindunsten der Mutterlauge des Monoammoniumtricamphorats über KOH, farblose, anscheinend luftbeständige Nadeln. — $C_{10}H_{14}O_4 \cdot NH_4 \cdot 2C_{10}H_{16}O_4 \cdot 3H_2O$, durch Verdunsten einer Lsg., welche die Bestandteile im Verhältnis von 3 Äquivalenten NH_3 zu 4 Äquivalenten Camphersäure enthält, über KOH. Prismatische Krystalle. (Ann. Chim. [9] 2. 5 bis 56. Juli.)

DÜSTERBEHN.

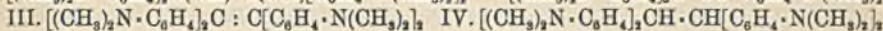
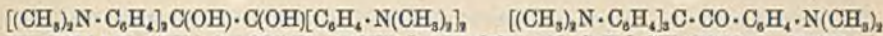
S. Fischl, *Über das Octomethyltetramino- β -benzpinakolin und dessen umgekehrte Pinakolinumlagerung*. Das Octomethyltetraminotetraphenyläthandiol (Pinakon des

MICHLERSchen Ketons) (I.) läßt sich, wie Vf. (Monatshefte f. Chemie 34. 346; C. 1913. I. 1688) mitgeteilt hat, durch Schwefelsäure in ein *Pinakolin*, $C_{34}H_{40}ON_4$, umwandeln. Diesem Pinakolin kommt die Formel II. zu; es wird nämlich durch sd. amylalkoh. Kali in Hexamethyltri-p-aminotriphenylmethan und p-Dimethylamino-benzoessäure gespalten.

I.



II.



Reduziert man das Pinakolin (II.) mit amalgamiertem Zink und HCl, so geht es in eine Base über, welche als *Octomethyltetraminotetraphenyläthylen* (III.) erkannt worden ist. Sie entsteht nämlich auch aus dem Pinakon (I.) durch Reduktion mit Sn + HCl und erwies sich als identisch mit dem Octomethyltetraminotetraphenyläthylen, welches WILLSTÄTER u. GOLDMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3765; C. 1907. I. 44) aus dem MICHLERSchen Keton dargestellt haben. Reduziert man das Äthylenderivat (III.) mit Na + Amylalkohol, so entsteht *Octomethyltetraminotetraphenyläthan* (IV.). Das Pinakolin (II.) liefert bei der gleichen Behandlung Leukokrystallviolett.

Die von SCHOOP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 2196) als *Octomethyltetraminotetraphenyläthan* beschriebene, bei 90° schm. Verb. hat sich als Tetramethyldi-p-aminodiphenylmethan erwiesen.

Zur Darst. von *Octomethyltetraminotetraphenyläthandiol* (I.) trägt man in die Lag. von MICHLERSchem Keton in konz. HCl verkupferten Zinkstaub ein, macht nach 1 Stde. ammoniakalisch, erschöpft mit Chlf. und extrahiert den Rückstand der Chloroformauszüge mit A., bis er farblos ist. Die Umwandlung in das *Pinakolin* (II.) erfolgt durch Kochen des Pinakons (I.) mit H_2SO_4 in benzolisch-alkoholischer Lag. Das Pinakolin bildet das Pt-Salz, $C_{34}H_{40}ON_4 \cdot 2H_2PtCl_6$, orangegelbe, rhombenförmige Täfelchen. — *Octomethyltetraminotetraphenyläthylen* (III.). Sechsseitige, grünlichgelbe Prismen mit schiefer Endfläche; färbt sich gegen 290° dunkel, F. 295 bis 300° (unkorr.). $C_{34}H_{40}N_4 \cdot 2H_2PtCl_6$, orangegelbe Nadeln. — *Octomethyltetraminotetraphenyläthan* (IV.), farblose Nadeln; zers. sich unter Schwarzfärbung oberhalb 300°, zwl. in Bzl., Chlf., leichter in Pyridin, CCl_4 . $C_{34}H_{40}N_4 \cdot 2H_2PtCl_6$, orangegelbe Prismen. (Monatshefte f. Chemie 35. 519—31. 12/6. [5/3.] Prag. Deutsche techn. Hochschule.)

PRAGER.

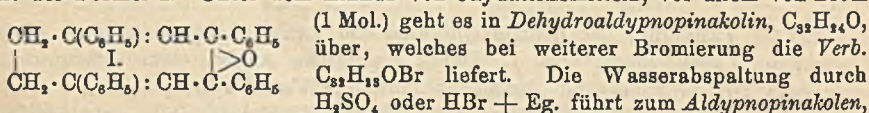
Ernest Vanstone, *Die Reaktionsfähigkeit von Antimonhalogeniden gegen einige aromatische Verbindungen*. Teil I. Durch thermische Analyse wurde festgestellt, daß *symm. Diphenyläthan* mit *Antimontrichlorid* die *Verb.* $4SbCl_5 \cdot C_{14}H_{14}$, F. 77,5°, und $2SbCl_5 \cdot C_{14}H_{14}$, F. 76,0°, bildet; bei 74,2° und 72 Mol.-% $SbCl_5$ geht $4SbCl_5 \cdot C_{14}H_{14}$ in $2SbCl_5 \cdot C_{14}H_{14}$ über; eutektische Punkte liegen bei 66,4° (93,4% $SbCl_5$) und 43,3° (24% $SbCl_5$). Mit *Antimontribromid* vereinigt sich $C_{14}H_{14}$ weniger leicht als mit $SbCl_5$, denn es wurde nur *Verb.* $4SbBr_3 \cdot C_{14}H_{14}$, F. 87°, erhalten; eutektische Punkte: 84,3° (89% $SbBr_3$) u. 42,8° (27% $SbBr_3$). Nimmt man hierzu die Resultate von MENSCHUTKIN (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1805; C. 1912. I. 807), so ergibt sich, daß die Reaktionsfähigkeit gegen Antimonhalogenide in der Reihe C_6H_6 , $C_6H_5 \cdot C_6H_5$, $(C_6H_5)_2CH$ abnimmt, in der Reihe $C_6H_5 \cdot C_6H_5$, $(C_6H_5)_2 \cdot CH_2$, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2$ zunimmt. — *Stilben* bildet mit $SbCl_5$ *Verb.* $2SbCl_5 \cdot C_{14}H_{12}$, F. 98°; eutektische Punkte: 47° (80% $SbCl_5$), 75,5° (55% $SbCl_5$); mit $SbBr_3$ scheint eine unbeständige *Verb.* $2SbBr_3 \cdot C_{14}H_{12}$ zu existieren, doch wurde das Maximum für F. nicht erreicht, auch besteht eine Neigung zu einem einzigen eutektischen Punkt. — *Azobenzol* bildet *Verb.* $4SbCl_5 \cdot C_{12}H_{10}N_2$, F. 81°, eutektische Punkte 66° (95% $SbCl_5$) und 50,5° (44% $SbCl_5$), und *Verb.* $4SbBr_3 \cdot C_{12}H_{10}N_2$, zers. sich unterhalb F.,

eutektische Punkte $72,5^\circ$ (77,5% SbBr_3) und $52,7^\circ$ (40,5% SbBr_3). — Benzil gibt mit SbCl_3 nur einen sehr tief liegenden eutektischen Punkt, mit SbBr_3 einen solchen bei 36° (58,5% SbBr_3). Durch konjugierte Doppelbindungen wird demnach die Reaktionsfähigkeit gegen Antimonhalogenide stark vermindert. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1491—1503. Juni. Birmingham. Edgbaston. Univ. Chem. Labb.) FRANZ.

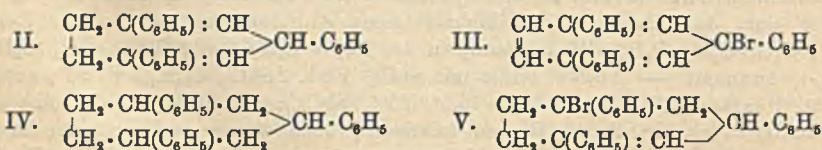
Bernardo Oddo, Über die Konstitution der Bisazophenolphthaleine und der farbigen Salze des Phenolphthaleins. 3. Mitteilung über Phthaleine. (Gazz. chim. ital. 44. I. 389—96. 18/4. Pavia. Univ.-Inst. f. allg. Chemie. — C. 1914. I. 1657.) CZENSNY.

M. Delacre, Untersuchungen über die Konstitution des Dypnopinakons und seiner Derivate. (Kurze Ref. nach Bull. Soc. Chim. Paris s. C. 1911. I. 316; 1912. I. 327.) Nachzutragen ist folgendes. Zur Darst. des Dypnons, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, leitet man in 500 g Acetophenon bei gewöhnlicher Temp. trockenes HCl -Gas ein, verschließt den Kolben, nachdem ca. 70 g HCl absorbiert sind, läßt ihn 36 Stdn. stehen, setzt 50 g Eg. zu und unterwirft die Fl. der Dest. im Vakuum. Der zur Dest. benutzte App. ist im Original abgebildet. Ausbeute ca. 40%. — Zur Darst. des Aldypnopinakolins (= Albodynopinakolin, bisher α -Isodynopinakolin genannt), $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}$, erhitzt man ein Gemisch von 200 g Acetophenon und 300 g fein pulverisiertem NaOH 4 Tage im Ölbad auf $55\text{--}60^\circ$, behandelt die grob pulverisierte M. mit W., dem bis zur stark sauren Rk. des Gemisches H_2SO_4 zugesetzt wird, wäscht das sich abscheidende Harz zuerst mit 500 g k. A., behandelt es sodann mit h. A., läßt das Gemisch erkalten, saugt ab und krystallisiert aus A. um. Ausbeute 73%. F. $135\text{--}136^\circ$; die Löslichkeit des reinen Prod. in sd. A. beträgt 40 : 630. — Zur Darst. des KW-stoffes $\text{C}_{35}\text{H}_{32}$ erhitzt man ein Gemisch von 200 g Acetophenon u. 600 g KOH auf $110\text{--}120^\circ$. Die Rk. vollzieht sich im Sinne der Gleichung: $4\text{C}_8\text{H}_8\text{O} + \text{KOH} = \text{C}_{35}\text{H}_{32} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOK} + 3\text{H}_2\text{O}$. — Zur Überführung des Dypnons in Dypnopinakon verreibt man 300 g Dypnon mit 6 g frisch bereitetem, zuvor im Vakuum bei 180° getrocknetem Na-Äthylat, läßt die Masse 14 Tage stehen, pulverisiert sie, wäscht sie zweimal mit 500 g k. A. und krystallisiert das Prod. aus Bzl. um.

Das Aldypnopinakolin ist das normale Dehydratationsprod. des Dypnopinakons. Die hauptsächlichsten Eigenschaften des Aldypnopinakolins stehen im Einklang mit der Formel I. Unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln, vor allem von Brom



$\text{C}_{32}\text{H}_{24}$, welches ein Bromid, $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{Br}$, liefert, das sich offenbar von einem tertiären Alkohol ableitet. — Das α -Luteodynopinakolin besitzt eine dem Aldypnopinakolin ähnliche Konstitution. Es bildet ebenso leicht ein Dehydroluteodynopinakolin, $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}$, ein Bromid, $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{OBr}$, einen KW-stoff $\text{C}_{32}\text{H}_{24}$. — Das gleiche Verhalten gegenüber Brom und H_2SO_4 zeigen auch die β - u. γ -Luteodynopinakoline.



Der KW-stoff $\text{C}_{35}\text{H}_{32}$ wird als Dihydrumerodynopinakolen (II.) aufgefaßt. Die Eigenschaften dieses KW-stoffs und seiner Derivate stehen mit dieser Formel in

Einklang. Die Bromierung führt zu einem Monobromid, $C_{25}H_{19}Br$ (III.), beständig gegen Reduktionsmittel. Der KW-stoff $C_{25}H_{22}$ geht durch Reduktion, selbst unter Einfluß von alkoh. Kalilauge unter Druck, leicht in *Tetrahydromerodypnopinakolen*, $C_{25}H_{24}$, über. Diese Tetrahydroverb. bildet zwei Formen, von denen die eine bei 115° , die andere bei 145° schmilzt. Die Bromierung führt direkt zum Bromid, $C_{25}H_{21}Br$, welches in zwei Formen zu existieren scheint, aber bisher nicht in Rk. zu bringen war. Das *Hexahydromerodypnopinakolen*, $C_{25}H_{26}$ (IV.), erhält man leicht durch Hydrierung der Tetrahydroverb.; dasselbe bildet ein Bromid, $C_{25}H_{23}Br$, welches sich beim Erhitzen in $C_{25}H_{22}$ und HBr spaltet. — Nach LAMS liefert der KW-stoff $C_{25}H_{22}$ bei der pyrogenen Zers. 84% , der KW-stoff $C_{25}H_{24}$ 47% , der KW-stoff $C_{25}H_{26}$ 62% *Triphenylbenzol*.

Zur Darst. des *Merodypnopinakons* trägt man allmählich 5 g Dypnopinakon in 50 g 66er H_2SO_4 ein, läßt $\frac{1}{4}$ Stde. unter zeitweiligem Umrühren stehen, bringt die halb feste, rotbraune M. in ein Gemisch von 100 ccm W. und 10 g Essigsäure, wäscht das Gefäß mit einem h. Gemisch aus 50 ccm W. und 10 g Essigsäure nach, läßt die goldgelbe Fl. über Nacht stehen und versetzt sie tropfenweise mit einem Gemisch aus 90 ccm NH_3 und 90 ccm W., wobei sich die Fl. allmählich entfärbt. Man erhitzt die Fl. auf dem Wasserbade, läßt erkalten und kristallisiert das Prod. aus 94% ig. A., nachher aus Bzl. + Lg. um. In der Mutterlauge befindet sich Dibenzyl. — Die Darst. des *Merodypnopinakolins* vollzieht sich in derselben Weise wie diejenige des *Merodypnopinakons*, mit dem Unterschied, daß hier die Hydrolyse in reinem W. und nicht in verd. Essigsäure stattfindet. Das aus A. erhaltene, kristallinische Prod. ist ein Gemisch des Pinakons und Pinakolins, aus dem letzteres durch Dest. abgetrennt werden kann.

Merodypnopinakolin, $C_{25}H_{19}O$, glänzende, weiße Nadeln aus A., matte Nadeln aus Eg., F. 140° , Kp. 460° ohne Zers., l. in 3 Tln. sd. und 370 Tln. k. A., in 3 Tln. sd. und 27 Tln. k. Eg., sl. in h. Bzl., außerordentlich beständig, wird nur durch CrO_3 angegriffen. — *Merodypnopinakon*, $C_{25}H_{21}O_2$, lange, gelbe Nadeln aus Bzl. + Lg., blaßgelbe bis nahezu farblose Nadeln aus A., F. 120° , sl. in Eg. mit gelber Farbe, l. in 7 Tln. sd. und 130 Tln. k. A. Das *Merodypnopinakon* ist ll. in H_2SO_4 ; beim Erkalten der Lsg. scheiden sich kanariengelbe Nadeln einer Schwefelsäureverb. aus, die aus A. + Ä. in goldgelben oder rotgelben Blättchen, F. ca. 240° , kristallisieren, aber der leichten Hydrolyse dieser Verb. wegen nicht in reiner Form erhalten werden können. HCl und HNO_3 wirken auf das *Merodypnopinakon* in analoger Weise, Acetylchlorid bildet in Benzollsg. ein in gelben Nadeln kristallisierendes Additionsprod. In Berührung mit alkoh. Kalilauge färbt sich das *Merodypnopinakon* carminrot; dreitägiges Erhitzen mit konz. alkoh. Kalilauge auf 140° führte zur B. von Benzoesäure und einem KW-stoff, graue, in A. swl. Blättchen vom F. 105° . Bei der Kalischmelze (auf 160°) wurden 50% Benzoesäure erhalten. Bei der Einw. von Zinkäthyl auf dem Wasserbade entstand eine geringe Menge eines KW-stoffs, Nadeln aus A., F. 112° , die sich nicht mit H_2SO_4 färbten. Die Dest. des *Merodypnopinakons* im Vakuum lieferte Benzoesäure und fl. Prodd., die Reduktion mittels Na-Amalgam ein in h. A. l. Öl. — *Merodypnopinakon* und *Merodypnopinakolin* sind keine Derivate des *Merodypnopinakolens*. Das *Merodypnopinakon* ist gleichfalls kein Derivat des *Dypnopinakons*, sondern eher ein solches des α -Luteodypnopinakolins. (Ann. Chim. [9] 2. 63—100. Juli. Gent.)

DÜSTERBEEN.

P. Lebeau und M. Picon, *Über einige Hydrierungen durch Natriumammonium-Kohlenwasserstoffe*. (Vgl. S. 140.) In der l. c. angegebenen Weise erhält man aus Acenaphthen *Tetrahydroacenaphthen*, $C_{12}H_{14}$, F. 12° , Kp. $251-252^\circ$, aus Anthracen *Dihydroanthracen*, $C_{14}H_{12}$, F. 107° , Kp. 313° , aus Phenanthren *Tetrahydrophenanthren*, $C_{14}H_{14}$, Kp. 310° , neben ca. 7% Kondensationsprodd., aus Diphenyl Tetra-

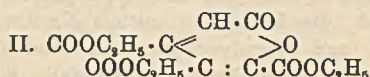
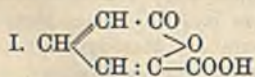
hydrodiphenyl, $C_{12}H_{14}$, Kp. 243°, neben ca. 5% Kondensationsprodd., aus Stilben *Dibenzyl*, $C_{14}H_{14}$, F. 51,3°, Kp. 283°. Die Rk. verläuft, z. B. beim Anthracen, in folgendem Sinne: $C_{14}H_{10} + 2NH_3Na = C_{14}H_{12} + 2NH_2Na$. — Eine analoge Hydrierung findet nicht statt beim Amylen, den Benzol-KW-stoffen, Terpinen, Terpinolen, Carven, Tereben, α -Pinen und Menthen. Technisches, zwischen 160 u. 170° sd. Cumol reagiert teilweise mit Na-Ammonium. *Fluoren* und *Inden* werden nicht hydriert, sondern in ein Na-Derivat verwandelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 70—72. [6/7.*])

DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot und **Al. Ludwig**, *Biochemische Synthese der β -Monoglucoside der m- und p-Xylylenglykole*. (Vergl. S. 37. 140.) Die beiden Xylylenglykole, $C_8H_8(CH_2OH)_2$, wurden durch Kochen der Dibromide mit n. K_2CO_3 -Lsg. dargestellt. *m-Xylylenglykol*, bitter schmeckende Nadeln, F. 46—47°, ll. in W. u. Essigester. *p-Xylylenglykol*, Nadeln, F. 115—116°, wl. in W., Geschmack bitter. — Zur Darst. des β -Monoglucosids des *m-Xylylenglykols* ließen Vf. 2 g Emulsin 30 Tage lang auf ein Gemisch von 48 g Glykol, 32 g W., 10 g Glucose und Aceton ad 200 ccm bei gewöhnlicher Temp. einwirken, entfernten das überschüssige Glykol durch Ä., die überschüssige Glucose durch Bierhefe u. entzogen der M. das Glucosid durch Essigester. Schwach bitter schmeckende, 1 Mol. Krystallwasser enthaltende Nadeln, F. 85—95° (Capillare), wird bei 100° wasserfrei. $(\alpha)_D$ des wasserfreien Prod. = $-46^{\circ} 86'$ (0,196 g gel. in 11,25 ccm W.), ll. in W., zwl. in Essigester, reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht, wird durch sd. verd. H_2SO_4 und Emulsin gespalten. — Das in analoger Weise aus 24 g Glykol, 24 g W., 8 g Glucose, 2 g Emulsin und Aceton ad 200 ccm erhaltene β -Monoglucosid des *p-Xylylenglykols* bildet schwach bitter schmeckende, wasserfreie, prismatische Blättchen, F. 157—158° (Capillare, nicht korr.), 159—160° (MAQUENNEScher Block). $(\alpha)_D = -50^{\circ} 47'$ (0,260 g gel. in 11,25 ccm W.), reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht, wird durch sd. verd. H_2SO_4 und Emulsin hydrolysiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 213—15. [13/7.*])

DÜSTERBEHN.

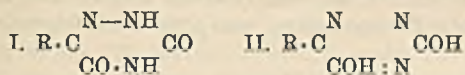
H. Gault, *Übergang des Oxalaldehyds in α -Pyronderivate*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 135; C. 1913. II. 966.) Behandelt man Oxalcytronensäurelacton mit sd. konz. HCl, so erhält man unter Abspaltung von C_2H_5Cl und CO_2 1,2-Pyron-6-carbonsäure (*Cumalin-6-carbonsäure*), $C_8H_8O_4$ (I), farblose Prismen aus W., F. 228° (nicht korr.), wl. in k. W. Äthylester, F. 59°. Die Rk. führt zuerst unter Sprengung des Lactonringes, Verseifung, Abspaltung von 2 Mol. CO_2 und Austritt von W. zur Oxalcytronensäure, die sodann unter Ringschluß die 1,2-Pyroncarbonsäure bildet. — In der Mutterlauge fanden sich außer der S. $C_8H_8O_4$ geringe Mengen von Oxalsäure, Tricarballoylsäure und einer chlorhaltigen Verb. — Die 1,2-Pyron-6-carbonsäure entsteht auch bei der Verseifung des Esters, welcher einmal bei der Darst. des Oxalaldehyds (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 714; C. 1914. I. 1489) erhalten worden ist. Dieser Ester dürfte die Konstitution eines 1,2-Pyron-4,5,6-tricarbonsäureesters (II) besitzen. — Neben der obigen Rk. dürfte sich bei der



Behandlung des Oxalcytronensäurelactons mit sd. HCl noch eine Spaltung in Oxalsäure und Citronen- oder Aconitsäure vollziehen. Die B. von Tricarballoylsäure scheint ferner auf eine Hydrolyse des Lactons nach Art der Ketovalerolactoncarbonsäure hinzudeuten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 72—75. [6/7.*]) DÜSTERBEHN.

J. Bougault, *Über die Dioxytriazone*. Die Dioxytriazine der Formel I. oder II. — die Formel I. ist die wahrscheinlichere — entstehen aus den Semicarbazonen

der α -Ketosauren, $\text{COOH}\cdot\text{CR}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, durch einfache Wasserabspaltung unter dem Einfluß sehr verd. h. Alkalilauge. Die Dioxytriazine sind krystallinische Körper, die am besten aus sd. A. gereinigt werden und häufig unzers. sublimieren; sie sind unl. in W., wl. oder unl. in Ä., Bzl. und Chlf., l. in sd. A., schm. höher als die Semicarbazone, besitzen sauren Charakter und lassen sich in



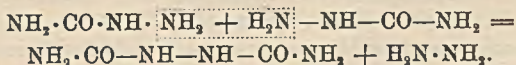
alkoh. Lsg. in Ggw. von Phenolphthalein glatt titrieren, sich wie einwertige SS. verhaltend. Die Dioxytriazine bilden daher

Salze und Ester. Die Monoester erhält man durch Einw. von Alkyljodid auf das Monokaliumsalz in Ggw. des betreffenden Alkohols. Diese Monoester sind krystallinisch, schm. niedriger als die Dioxytriazine und sind in den organischen Lösungsmitteln leichter l., als diese; sie reagieren schwach sauer, lassen sich aber nicht in Ggw. von Phenolphthalein titrieren. Die Dioxytriazine vermögen in der gleichen Weise auch Diester zu bilden; diese sind krystallinisch, schm. niedriger als die Monoester und sind leichter l. als diese. Bei der Hydrolyse durch Alkalien liefern die Monoester (Methylester) als einziges flüchtiges Prod. Monomethylamin.

Dimethyläthylendioxytriazin, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3$, F. 285°. — *Phenylendioxytriazin*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3$, F. 262°. — *p-Methoxyphenylendioxytriazin*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3$, F. 273°. — *Benzylendioxytriazin*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3$, F. 208°. — *Phenyläthylendioxytriazin*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3$, F. 194°. — *Phenyläthenylendioxytriazin*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3$, F. 266°. — *Piperonaläthenylendioxytriazin*, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3$, F. 282°. Die Darst. des *Methylendioxytriazins*, welches bereits von THIELE und BAYLEY auf einem anderen Wege gewonnen wurde, gelang nach der obigen Methode nicht. Diese Methode scheint um so bessere Resultate zu liefern, je elektronegativer das Radikal R der α -Ketosaure ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 83—85. [6/7.*])

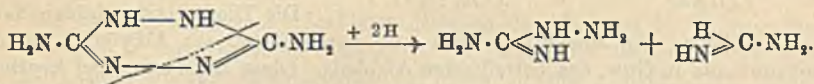
DÜSTERBEHN.

G. Ponzio und C. Gastaldi, *Über symmetrisches Diaminotetrazin*. II. Mitteilung. (I. Mitt. vgl. Gazz. chim. ital. 43. II. 129; C. 1913. II. 1228.) Da Zuzügen von Hydrazin die B. des N-v-Dihydro-C-diaminotetrazins aus Aminoguanidin nicht befördert, ist damit die PINNERSche Hypothese (aufgestellt für die B. des N-v-Dihydro-C-diphenyltetrazins, vgl. LIEBIGS Ann. 297. 230) hinfällig. Da auch in den Mutterlauge kein Hydrazin angetroffen werden konnte, kann es sich bei der Rk. auch nicht um einen Vorgang handeln analog dem bei der Umwandlung des Semicarbazids in Hydrazodicarbonamid:

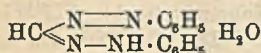


Selbst wenn man für das Aminoguanidin die Iminformel $\text{NH}_2\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ annehmen wollte, so könnten nach dieser Rk. nur Zwischenprodd. (siehe Original) entstehen, aus denen die B. eines Tetrazinringes fast ausgeschlossen sein dürfte. Deshalb bleibt als einfachste Annahme nur die der Vff. (vgl. Mitt. I) übrig. Bei weiterer Variation der Bildungsbedingungen haben sich die in der ersten Mitteilung veröffentlichten als die besten erwiesen, besonders was den Übergang des Dihydro-tetrazins in das Tetrazin anbelangt. Da das weitere Studium der Umwandlungsprodd. des Diaminotetrazins große experimentelle Schwierigkeiten bietet, beschränken sich Vff. in ihren Angaben auf die bei der Reduktion erhaltenen Prodd. Dabei tritt merkwürdigerweise eine Ringsprengung ein, und dürfte dieser Weg für die Darst. von Formacylkörpern möglicherweise von Bedeutung werden. Wird in die wss. Suspension des Diaminotetrazins H_2S eingeleitet, so wandelt sich das rote

Diaminotetrazin unter Abscheidung von Schwefel in das farblose N-*v*-Dihydro-C-diaminotetrazin um und geht in Lsg. Jedoch kann man aus der Reaktionsflüssigkeit das Dihydroprod. nur in minimaler Menge wiedergewinnen, da es zum größten Teile unter Abspaltung von NH₃ weiter reduziert wird. Das so entstehende Ammoniumsulfid wirkt seinerseits lösend auf den Schwefel ein. Dies erklärt auch, warum bei der Rk. viel weniger S auftritt, als man erwarten müßte. Die Rk. verläuft, wie schon oben bemerkt, unter Ringsprengung, und zwar nach folgendem Schema:



Das Aminoguanidin wurde durch Überführung in *Benzalaminoguanidin*, C₈H₁₀N₄, nachgewiesen. Das Nitrat C₈H₅·CH:N·NH·C(NH)·NH₂·HNO₃, Krystalle aus A., F. unter Zers. 178°; *Benzalaminoguanidin*, C₈H₁₀N₄, Blättchen, F. 182°. In der Literatur wird von THIELE (LIEBIGS Ann. 270. 36 u. 38) für das Benzalaminoguanidin der F. 178°, für das Nitrat 158° angegeben, indessen beziehen sich diese Daten, wie Vf. nachgewiesen haben, auf unreine Körper, die bei weiterer Reinigung ebenfalls die von den Vf. gefundenen FF. zeigen. Zur weiteren Identifizierung des Aminoguanidins wurde aus der Reaktionsflüssigkeit auch noch das o-Nitrobenzalaminoguanidin dargestellt, welches in Übereinstimmung mit den Angaben von THIELE und BIRAN (vgl. LIEBIGS Ann. 302. 302) gelbliche Prismen aus W. vom F. 251° bildete. Das zweite Spaltstück der Rk., das Formamidin, wird unter der Einw. des W. alsbald in Ameisensäure und NH₃ zerlegt. Die B. der Ameisensäure konnte direkt nicht festgestellt werden; dagegen erfolgte ihr Nachweis indirekt durch Einw. von Phenylhydrazin oder noch besser p-Bromphenylhydrazin. Fügt man zu einer mit 50%ig. Essigsäure versetzten alkoh. Suspension des Diaminotetrazins Phenylhydrazin, so tritt alsbald unter Stickstoffentw. Entfärbung (der



bisher blutroten Fl.) ein. Es entsteht das *Monohydrat* des *Diphenylformazylihydrats*, C₁₃H₁₃N₄·H₂O (s. nebenstehende Formel), ziegelrote Prismen aus wss. A.,

die an der Luft getrockneten Krystalle erweichen gegen 100° und schm. gegen 108—110° unter Entw. von Wasserdämpfen im Vakuum über H₂SO₄ getrocknet, F. 120° ohne Zers., l. in k. A., Ä., Chlf., Aceton, Bzl., wl. in Lg., l. in konz. H₂SO₄ mit blauer Farbe, die beim Verdünnen mit W. rot wird. Chlorhydrat, C₁₃H₁₃N₄·HCl, dunkelamethystfarbene Krystalle aus der äth. Lsg., F. 164° unter Zers., l. in A., wird von k. W. hydrolysiert, ist aber darin unl. Zum Vergleich wurde die Verb. nach der früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 3186) von PECHMANN beschriebenen Methode aus Benzoldiazoniumacetat und Malonsäure dargestellt, statt des vom Autor erwähnten umständlichen Reinigungsverf. wurde jedoch die Reinigung über das Chlorhydrat gewählt. Die so dargestellte Base, bezw. das Chlorhydrat war identisch mit den entsprechenden oben erwähnten Verb. Was den Reaktionsmechanismus anbelangt, so nehmen Vf. an, daß das Phenylhydrazin zunächst reduzierend (B. des N-*v*-Dihydro-C-diaminotetrazins) wirkt, wobei es selber in N₂ + Bzl. zerfällt. Bei weiterer Einw. findet dann (wie im Falle des H₂S) Ringsprengung unter B. von Aminoguanidin und Formamidin statt, welches letzteres dann, vielleicht unter intermediärer Aufspaltung zu NH₃ und Ameisensäure (durch das anwesende W.) und Übergang der Ameisensäure in das Phenylhydrazon des Formylphenylhydrazins, in den oben erwähnten Formazykörper übergeführt wird.

Die Einw. von p-Bromphenylhydrazin verläuft analog unter B. von Formyl-p-bromphenylhydrazin und Di-p-dibromphenylformazylihydrat. *Formyl-p-bromphenylhydrazin*, Br·C₆H₄·NH·NH·CHO, Schuppen aus sd. W., F. 198°, identisch

mit der Verb. von RUHEMANN (Journ. Chem. Soc. London 57. 56) aus p-Bromphenylhydrazin, Chlf. und alkoh. Kali. — *Chlorhydrat des Di-p-dibromphenylformazylhydrids*, $C_{13}H_{10}N_4Br_2 \cdot HCl$, kaffeebraunes, krystallinisches Pulver, F. 166° unter Zers., wl. in A., unl. in W., wird jedoch von demselben leicht hydrolysiert. Durch Alkalischemachen mit NH_3 der alkoh. Lsg. und Verdünnen mit W. erhält man daraus das freie *Di-p-dibromphenylformazylhydrid*, $C_{13}H_{10}N_4Br_2 = CH \cdot (N=N \cdot C_6H_4 \cdot Br) = N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Br$, rotbraune Prismen aus W. + A., F. $114-115^\circ$ (vg). auch BUSH, WOLBRING, Journ. f. prakt. Ch. 71. 374). (Gazz. chim. ital. 44. I. 257-68. 18/3. Sassari. Chem.-Pharm. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

Physiologische Chemie.

Max Samec, Studien über Pflanzenkolloide. IV. Die Verschiebungen des Phosphorgehaltes bei den Zustandsänderungen und dem diastatischen Abbau der Stärke. (III. vgl. Kolloidchem. Beih. 5. 141; C. 1914. I. 37.) Als Folgerung der l. c. geschilderten u. durch weitere Verss. bestätigten Erfahrungstatsachen ergab sich die Annahme, daß ein Teil der Stärkesubstanz im nativen Stärkekorn mit einem für sich als Elektrolyt wirkenden Anteil (Phosphat) gepaart vorkommt, u. daß diesem Paarling (*Amylophosphorsäure*) die Eigenschaften eines elektronegativen Kolloids zukommen; er entspricht dem *Amylopektin*, während *Amylose* das elektrolytfreie Kohlenhydrat vorstellt. Die Methode von GRUŽEWSKA zur Trennung der beiden Bestandteile (mittels Laugenquellung und Säurefällung) wurde verbessert. Als günstigste Laugenkonzentration erwies sich $1-1,5 \cdot 10^{-1} \cdot n$ KOH (Einzelheiten im Original). Das Amylopektin wurde in Form einer durchsichtigen, an Gummi arabicum erinnernden M. erhalten. Die Amylosen bilden ein reinweißes Pulver. Ausbeute: 38% Amylosen und 49% Amylopektin. 100 g Amylopektin enthielt 0,185 g P_2O_5 , 100 g Amylose enthielt 0,007 g P_2O_5 . Eine deutliche Verschiebung des Phosphorgehaltes zugunsten des Amylopektins zeigte sich auch bei der Quellung mit W. Die bei der Quellungstemp. einsetzende Elektrolytabspaltung erfolgt um so rascher, je höher die Temp., und wird von einer Reihe physikochemischer Änderungen der Stärkelsg. begleitet. In erster Linie besteht ein strenger Parallelismus zwischen dem P-Gehalt u. der inneren Reibung. Von anderen Verflüssigungsvorgängen wurde die diastatische Stärkeverflüssigung eingehend untersucht. Das Ergebnis der bei verschiedenen Temp. ausgeführten Messung zeigt, daß von einer Elektrolytabspaltung, wie sie beim Erhitzen einer Stärkelsg. beobachtet wurde, nicht die Rede sein kann. Der Leitfähigkeitsverlauf einer Stärkelsg. mit u. ohne Diastase ist derselbe; die Diastasesg. selbst erfährt aber mit der Zeit eine Leitfähigkeitszunahme, die mit der Temp. zunimmt. Es wurde festgestellt, daß eine bei Ggw. von Stärke aufbewahrte Diastasesg. ihre fermentative Kraft viel länger behält, als eine ohne Stärke gealterte; zwischen der Leitfähigkeitszunahme der Diastase u. der fermentativen Wirksamkeit besteht also eine innige Beziehung. — Die Leitfähigkeitsmessungen beim diastatischen Abbau ergaben, daß wohl symbat mit der Viscositätsabnahme die Leitfähigkeit ein klein wenig zunimmt, doch ist diese Steigerung im Vergleich zu der beim Altern oder Erhitzen einer Stärkelsg. beobachteten ganz gering. Verss. über den Zusammenhang der inneren Reibung, Leitfähigkeit und Jodfärbung ergaben, daß die Veränderung der Jodfarbe und Viscosität nicht Ausdruck eines u. desselben Vorganges sein können. Bei Anwendung sehr verd. Diastase gelingt es, die hohe innere Reibung gänzlich zum Schwinden zu bringen, ohne daß die blaue Jodrk. verschwindet. Die Diastase ist also nicht imstande, jene Aufspaltung der in der Stärke vorkommenden Komplexe herbeizuführen, die beim Kochen oder Altern erfolgt. Zwischen dem Stärkekohlen-

hydrat und der Phosphorsäure besteht eine chemische Bindung (vgl. I. c.). Das Molekulargewicht des „Amylophosphats“ = etwa 38 000. Bei der Einw. von *Diastase auf Stärke* erfolgt eine Molekülverkleinerung. Die erste Wrkg. der Amylase äußert sich in der Abnahme der inneren Reibung; dieses Sinken bedeutet eine Zerstörung der Amylophosphorsäure. Während bei der Zähigkeitsabnahme beim Kochen einer Stärkelsg. Zerlegung des Amylopektins unter Freiwerden von H_3PO_4 erfolgt, öffnet die Diastase die Verkettung im Polyosemolekül. Wie dieser Eingriff erfolgt, ist eine Frage, die auf Grund der Beobachtungen des Vfs. nicht diskutiert werden kann. Die beim diastatischen Abbau erhaltenen Dextrine waren alle phosphorhaltig; sie hatten Eigenschaften elektronegativer Kolloide. Beim Kochen mit W. werden sie unter Abgabe von H_3PO_4 aufgespalten. Ebenso wenig wie Diastase ist die Speichelamylase imstande, eine Abspaltung von H_3PO_4 herbeizuführen. (Kolloidchem. Beih. 6. 23—54. 1/6. [9/3.] Wien. Physik.-chem. Abt. der biolog. Vers.-Anst.) SCHÖNFELD.

Frank Lee Pyman, *Die Alkaloide von Daphnandra micrantha*. Der Rinde von *Daphnandra micrantha* entzieht 0,25%ig. wss. Weinsäure ein Gemisch von drei Alkaloiden, die nach dem Freimachen mit NH_3 in Chlf. aufgenommen werden. An 5%ig. wss. NaOH gibt die Lsg. in Chlf. ein phenolisches Alkaloid, Daphnolin, ab; die beiden anderen Alkaloide, Daphnandrin und Micranthin, können durch Krystallisation der Oxalate oder Hydrobromide voneinander getrennt werden. Da die physiologischen Eigenschaften (H. H. DALE) dieser Alkaloide keine praktische Verwendungsmöglichkeit erkennen lassen, wird von einer chemischen Unters. Abstand genommen. — *Daphnandrin*, $C_{36}H_{38}O_6N_2$, farblose Nadeln mit $\frac{1}{2}CHCl_3$, verliert bei 100° Chlf., F. 280° (korr.) unter Zers. nach dem Sintern bei 240° , unl. in sd. W., Essigester, PAe., swl. in sd. A., zl. in sd. Chlf., $[\alpha]_D = +474,7^\circ$ (für die getrocknete Base bei $c = 1,9768$ der Base mit 7,6% Verlust bei 100°); enthält 3 Methoxyl u. 1 N- CH_3 . — $C_{36}H_{38}O_6N_2 \cdot 2HCl$, farblose Prismen mit $5H_2O$ aus W., von denen $\frac{4}{2}$ bei 100° abgegeben werden, F. 282° (korr.) unter Zers., ll. in h. W., $[\alpha]_D = +296,6^\circ$ ($c = 3,945$ in W.). — $C_{36}H_{38}O_6N_2 \cdot 2HBr$, farblose Prismen mit $6H_2O$ aus W., von denen bei 100° $5H_2O$ abgegeben werden, F. 291° (korr.) unter Zers., ll. in h. W., $[\alpha]_D = +265,5^\circ$ ($c = 3,842$ in W.); die $[\alpha]_D$ des basischen Ions des HCl- und HBr-Salzes liegen für verschiedene Konzentrationen annähernd auf einer Geraden. — Saures Oxalat, $C_{36}H_{38}O_6N_2 \cdot 1\frac{1}{2}C_2H_2O_4$, farblose Nadeln mit $5\frac{1}{2}H_2O$ aus feuchtem A., F. 225° (korr.) unter Aufschäumen, verliert im Vakuum über H_2SO_4 $3\frac{1}{2}H_2O$.

Daphnolin, $C_{34}H_{34}O_6N_2$, Würfel mit $1C_2H_6O$ aus A. oder mit $1CHCl_3$ aus Chlf., F. $190-215^\circ$ (korr.), $[\alpha]_D = +459^\circ$ (für die chloroformfreie Base bei $c = 0,2863$ für die chloroformhaltige Base in Chlf.); enthält 2 Methoxyl und 1 N- CH_3 . — $C_{34}H_{34}O_6N_2 \cdot 2HCl$, fast farblose Doppelpyramiden mit $3\frac{1}{2}H_2O$ aus feuchtem A., F. 290° (korr.) unter Zers. nach dem Trocknen bei 100° , ll. in k. W., h. A., $[\alpha]_D = +233^\circ$ ($c = 2,0984$ in W.). — $C_{34}H_{34}O_6N_2 \cdot 2HBr$, mkr. Nadeln mit $4H_2O$, verliert bei 100° $3H_2O$, F. 286° (korr.) unter Zers. — *Micranthin*, $C_{36}H_{32}O_6N_2$, farblose Nadeln mit $\frac{1}{2}CHCl_3$, das bei 100° ausgetrieben wird, sintert bei ca. 190° , schm. allmählich und zers. sich bei 196° (korr.), unl. in W., Ä., wl. in A., Chlf.; enthält 1 Methoxyl und 1 N- CH_3 . — $C_{36}H_{32}O_6N_2 \cdot H_2SO_4$, farblose Nadeln mit $10H_2O$, verliert bei 100° $8H_2O$, zers. sich bei 312° (korr.), swl. in k. W. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1679—87. Juni. Dartford, Kent. The Wellcome Chem. Works.) FRANZ.

Marc Bridel, *Über die Gegenwart von Gentiopikrin und Gentianose in den frischen Wurzeln der Gentiana purpurea L.* Vf. hat aus den frischen Wurzeln der wildwachsenden *Gentiana purpurea* Gentiopikrin und Gentianose in reiner

Form isoliert. Die Wurzel der wildwachsenden, vom kleinen St. Bernhard stammenden Pflanze enthielt etwa doppelt soviel dieser beiden Stoffe, als die früher untersuchte Wurzel der kultivierten Art. Der Gehalt der wildwachsenden Wurzel an Gentiopikrin gleicht demjenigen der Wurzel von *Gentiana flava*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 10. 62—66. 16/7. Lab. v. BOURQUELOT.) DÜSTERBEHN.

M. Nierenstein, *Zur Kenntnis der stickstoffhaltigen Bestandteile der Pflanzengallen*. I. Mitteilung. Durch Extraktion der auf *Quercus Aegilops* L. durch den Stich von *Cynips calcis* erzeugten Gallen mit Bzl. oder CCl_4 wurde ein gelbes Wachs von salbenartiger Konsistenz erhalten, das beim Stehen Krystalle ausschied. Dieselben erwiesen sich als *l-Galloylleucin*, $(\text{CH}_2)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. Die Verb. krystallisiert aus absol. A. in prismatischen Nadeln vom F. 234—238° unter Zers., hat $[\alpha]_D^{16} = -57,35^\circ$ (0,3648 g in 100 ccm A.) und gibt beim Erhitzen mit 10%ig. HCl im Rohr Gallussäure und d,l-Leucin. (Ztschr. f. physiol. Ch. 92. 53—55. 14/7. Bristol. Biochem. Univ.-Lab.) HENLE.

Georges Tanret, *Über einige physiologische Eigenschaften des Galeginsulfats*. (Vgl. S. 52. 146). Das Galegin wirkt in gewissen Dosen bei Kalt- und Warmblütern toxisch. Die toxische Dosis ruft Paralyse des Gehirns und der Nervenzentren hervor. Das Galegin wirkt nicht hämolytisch, es ist kein Herzgift und setzt in geringen Dosen vorübergehend, in toxischer Dosis dauernd den Blutdruck stark herab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 108—11. [6/7.*]) DÜSTERBEHN.

E. Chuard und B. Mellet, *Über das Nicotin in den Abfallprodukten der Tabakkultur*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 293; C. 1912. II. 1293). Vff. haben versucht, durch Abänderungen der Tabakkultur ohne Schädigung der Hauptprodd. eine Steigerung des Nicotingehaltes der Abfallprodd., d. i. der achselständigen Spitzen und Knospen, der Stengel, Wurzeln und neuen Triebe, herbeizuführen. Zu diesem Zwecke wurden die Knospen nicht in dem Maße ihrer B. entfernt, ferner nur die großen Blätter geerntet, die Strünke dagegen samt den neugebildeten Knospen in der Erde belassen und diese teilweise abgeernteten Pflanzen mit Salpeter gedüngt. Die Ergebnisse waren folgende. Es ist selbst für die Nicotinfabrikation nicht günstig, die achselständigen Knospen vor der Ernte der Blätter weiter wachsen zu lassen, anstatt sie in dem Maße ihrer B. zu entfernen. Dagegen kann die Ausbeute der Abfallprodd. an Nicotin erheblich gesteigert werden, wenn man die nach alleiniger Entfernung der großen Blätter im Boden belassenen Pflanzen mit NaNO_3 düngt. Durch die Behandlung mit NaNO_3 wird ein stärkeres Wachstum der teilweise abgeernteten Pflanzen bewirkt und dadurch der absol. Nicotingehalt derselben gesteigert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 208—10. [13/7.*]; Schweiz. Apoth.-Ztg. 52. 406—9. 9/7.; 424—27. 16/7.) DÜSTERBEHN.

B. C. P. Jansen, *Beiträge zur Kenntnis der Biochemie der Muskeln der Wirbellosen*. I. Die Extraktivsubstanzen des Schließmuskels von *Mytilus edulis*. (Kurzes Ref. nach Ztschr. f. physiol. Ch. s. C. 1913. II. 369). Der durch Extraktion des genannten Muskels mit h. W. zu gewinnende *Mytilit*, $\text{C}_6\text{H}_7(\text{OH})_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, hexagonale Krystalle aus W., zers. sich bei ca. 270°, ist fast unl. in A., Bzl., ll. in h. W. und ist optisch-inaktiv. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3] 2. Serie B. 130 bis 155. 15/7.) HENLE.

Chauchard, *Einwirkung von monochromatischen ultravioletten Strahlen auf die Amylase und Lipase des Pankreassaftes*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1858; C. 1913. II. 589.) Setzt man Hundepankreassaft den Strahlen einer Quarz-

quecksilberlampe aus, so wird die *Lipase* stärker angegriffen als die *Amylase*. Während letztere merklich erst durch Strahlen von $\lambda < 2800$ zerstört wird, erfährt erstere schon durch Strahlen von $\lambda 3300$ vollständige Zerstörung. Die Wrkg. der Strahlen nimmt mit abnehmender Wellenlänge bei der *Lipase* langsamer zu als bei der *Amylase*. Für Strahlen von $\lambda < 2800$, die sowohl auf *Amylase* wie auf *Lipase* wirken, wird das letztere Ferment am stärksten geschwächt. Zwischen der Absorption der ultravioletten Strahlen durch den Pankreassaft und der Wrkg. auf die *Lipase* oder *Amylase* besteht keine Proportionalität; dies ist darauf zurückzuführen, daß der Pankreassaft ein Gemisch von verschiedenen Körpern darstellt, welche die ultravioletten Strahlen verschieden stark absorbieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1575—77. [2/6.].) BUGGE.

Johannes Müller und Hans Reinbach, *Untersuchungen über das Hautsekret der Fische*. I. Mitteilung. *Die Chemie des Aalschleims*. Aalschleim wurde mit Essigsäure, A. u. Ä. behandelt, auf Eiweißsubstanzen verarbeitet u. die einzelnen Eiweißportionen analysiert. Es zeigte sich, daß der Aalschleim ca. 12% Trockensubstanz enthält, wovon ca. 9% auf einen nuclealbuminartigen Eiweißkörper entfallen. Der Rest an organischen Substanzen stellt in der Hauptsache ein Gemisch von Lipoiden dar, unter denen Cholesterin, ein krystallinisches Diaminomono-phosphatid von etwa der Zus. $C_{51}H_{106}O_{11}N_2P$ (F. 177—179°) u. ein festes, amorphes Diaminomono-phosphatid von etwa der Zus. $C_{53}H_{92}O_{14}N_2P$ nachgewiesen wurden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 92. 56—74. 14/7. Düsseldorf. Akad. f. prakt. Medizin.) HENLE.

Casimir Funk und Archibald Bruce Macallum, *Die chemischen Determinanten des Wachstums*. Ratten, die mit Casein, Stärke, Rohrzucker, Speck und Salzen gefüttert wurden, blieben nie länger als 47 Tage am Leben; sie starben mit heftiger Diarrhöe und Appetitlosigkeit. Eine rettende Wrkg. von Butter wurde nicht beobachtet; übrigens scheint es unmöglich zu sein, Butter völlig von N-haltigen Substanzen zu befreien. — Während Hühner mit unpoliertem Reis allein nicht länger als 2 Monate leben können, gelang es, ein Huhn bei ausschließlicher Ernährung mit unpoliertem Reis u. Lebertran am Leben zu erhalten, doch wurde das Wachstum bei dieser Ernährung nicht angeregt. Das Huhn wog im Alter von 7 Monaten 160 g, wogegen ein gleichaltriges, normal ernährtes Huhn 2500 g wog. — Es scheinen enge Beziehungen zwischen Wachstum und Vitamingehalt der Nahrung obzuwalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 92. 13—20. 14/7. London SW. Brompton. Cancer Hospital Research Institute.) HENLE.

V. Henriques und A. C. Andersen, *Über Stickstoffretentionen bei Zufuhr von Ammoniumsalzen oder Harnstoff*. Durch Versuche mit permanent-intravenöser Injektion untersucht. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 88. 357; C. 1914. I. 684.) Ziegenböcke und Truthähne erhielten intravenös aus Glucose, Na-Acetat, Na-Citrat und NaCl bereitete Nährsgg., denen bei einigen Verss. Harnstoff, bei anderen NH_4 -Acetat zugesetzt war. Der Harn der Tiere wurde auf seinen Gehalt an Gesamt-N, Harnstoff u. Glucose untersucht. Weder die intravenöse Injektion von Harnstoff, noch die von NH_4 -Acetat bewirkte eine N-Ablagerung im Organismus. Die von anderen Autoren beobachtete N-Retention bei Verfütterung von Harnstoff oder NH_4 -Salzen dürfte demnach auf bakterieller Wrkg. im Darmkanal beruhen, oder es handelte sich um einfache Retention der fraglichen Stoffe in unveränderter Form. — Nach der intravenösen Injektion bei Truthähnen wurde der Harnstoff nicht in Harnsäure umgewandelt, sondern unverändert durch die Nieren wieder ausgeschieden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 92. 21—45. 14/7. Kopenhagen. Physiol. Inst. d. Univ.) HENLE.

V. Henriques und A. C. Andersen, *Untersuchungen über permanent-intravenöse Injektion von Peptonen und genuinen Proteinen.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Ziegenböcke, denen der ganze Darm vom Duodenum abwärts entfernt worden war, blieben 2–2½ Tage am Leben; wurden ihnen intravenös wss. Lsgg. von Traubenzucker, Na-Acetat, Na-Citrat, NaCl und trypsin-erepsinverdautes Ziegenfleisch injiziert, so erfolgte eine bedeutende N-Ablagerung im Körper. Das Darmepithel scheint demnach bei der Proteinsynthese keine Rolle zu spielen. — Die permanent-intravenöse Injektion von WITTESchem Pepton, Casein, Hühnereiweiß, Eidotter, artfremdem u. arteigenem Blutserum hatte, bei Ziegen, Kälbern und Truthähnen ausgeführt, Vergiftungserscheinungen und baldigen Tod zur Folge. Sowohl arteigenes wie artfremdes Serum veranlaßten aber in einigen Fällen eine N-Ablagerung im Körper. (Ztschr. f. physiol. Ch. 92. 194–211. 29/7. Kopenhagen. Physiol. Inst. d. Univ.)

HENLE.

Antonio Jappelli, *Einfluß eines Chlornatriumwassers (Agnano) auf die Gallensekretion.* Die an einem mit Gallenfistel nach PAWLOW versehenen Hund ausgeführten Verss. führten zu folgenden Schlüssen. Das Thermalwasser von Agnano (Neapel) mit 9,366‰ NaCl und 11,247‰ Trockenrückstand (Ca-, Fe- und sulfathaltig) bewirkt in bestimmten Dosen quantitative u. qualitative Änderungen der Gallensekretion, u. zwar Vermehrung der Sekretionsflüssigkeit, Verminderung des prozentuellen Gehalts an Trockensubstanz und Vermehrung der Salzausfuhr. In höheren Dosen zeigt sich eine Purgativwrkg., die ohne störende Nebenwrkgg. erfolgt. Über die Integration dieser Sekretionsvorgänge vergl. das Original (Arch. d. Farmacol. sperim. 17. 392–404. 1/5. Neapel. Inst. für Pharmakol. u. Therapie d. Univ.)

GUGGENHEIM.

S. Setscherow, *Über den Einfluß der ultravioletten Strahlen auf die Färbung der Haare von Kaninchen und Meerschweinchen.* Weiße Haare von Kaninchen und Meerschweinchen werden bei Bestrahlung durch die Strahlen einer Quarzquecksilberlampe gelblich und rötlich, und zwar schneller auf den Tieren als in isoliertem Zustand. Dieselbe Wrkg. bringt auch Wärme allein zustande, aber bei Tempp., die vom biologischen Standpunkt aus nicht in Betracht kommen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1826–28. [15/6.*])

BUGGE.

G. Satta, *Bemerkungen und Untersuchungen über die Zersetzung des Cholins.* Da nach Eingabe von Cholin von verschiedenen Autoren im Harn kein Cholin, sowie auch keine Zunahme des N-Methyls (herrührend von ev. gebildetem Muscarin, Betain oder Trimethylamin) nachgewiesen werden konnte, nimmt Vf. an, daß das Cholin im Organismus zu *Methyloxyäthylamin*, $\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$, entmethyliert wird. Für diese Verb. wird die Möglichkeit eines Zerfalls in $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2$ und $\text{CH}_2\cdot\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, bezw. in CH_2OH und $\text{CH}_2\cdot\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$, in Betracht gezogen. Die nach der ersteren Annahme erfolgende intermediäre B. von $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ müßte sich durch eine Zunahme der Oxalsäureausscheidung anzeigen. Das nach der zweiten Annahme entstehende Colamin, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$, würde möglicherweise die Oxalsäure im Harn ebenfalls vermehren. Die Best. des Gesamt-N, des P_2O_5 u. der Oxalsäure im Harn von Hunden, welche Lecithin verfüttert erhielten, ließ nun nie eine deutliche Vermehrung der Oxalsäure erkennen. Eine Spaltung des Methyloxyäthylamins in Äthylenglykol u. Methylamin ist also nicht anzunehmen. (Arch. d. Farmacol. sperim. 17. 337–49. 15/4. [Dezember 1913.] Turin. Chem. Abteil. des Inst. für allg. Pathol.)

GUGGENHEIM.

A. Bonanni, *Über die Veränderung der Milchsäure im Ei nach Verabreichung von Sajodin.* Der Milchsäuregehalt der Eier schwankt je nach Zeit und Herkunft

im Eiweiß zwischen 0,0123 u. 0,0122, im Eigelb zwischen 0,0053% u. 0,0117%. Die Landeier sind reicher an Milchsäure als die Stadteier, im Februar u. März milchsäurereicher als im Mai u. Juni. Nach oraler Verabreichung von J in Form von Sajodin an Hühnern erfolgt eine Zunahme des Milchsäuregehaltes der Eier, welche sich auch 38 Tage nach Sistierung der 11 Tage dauernden Sajodineingabe (1 g pro Tag) manifestiert. Vf. hält es für möglich, daß auch die normalen Schwankungen im Milchsäuregehalt des Eies auf Änderungen im J-Gehalt des Organismus beruhen. (Arch. d. Farmacol. speriment. 17. 374—84. 15/4. 385—91. 1/5. Sassari. Inst. für experim. Pharmakologie.) GUGGENHEIM.

Friedrich Simon, *Über das Verhalten des formaldehydschwefligsauren (oxymethansulfosauren) Natriums im Organismus nebst Bemerkungen über seine therapeutische Verwendbarkeit.* Das Formaldehydnatriumbisulfid wurde auf dessen Verhalten im Tierkörper geprüft. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt. Oxymethylensulfosaures Na wird bei der Aufnahme per os in relativ großen Mengen ohne Beeinträchtigung des Allgemeinbefindens vertragen; z. B. vom Menschen 9 g (in 2 Wochen), vom Hunde 30 g (in 3 Tagen), vom Kaninchen, auch subcutan, bis 1 g pro kg. Nach intravenöser Einführung treten bei Kaninchen leichte Vergiftungserscheinungen auf. Die Giftigkeit des Formaldehyds wird durch die Bindung an H_2SO_3 herabgesetzt. Die Aufspaltung der Verb. beginnt fast unmittelbar nach der direkten Einführung; der abgespaltene HCHO findet sich in freier Form nur einige Minuten im Blut nach intravenöser Injektion. Zum *Nachweis des Formaldehyds im Blute* eignet sich ein Isolierungsverf. unter Anwendung von Ä.: 25—30 ccm defibriniertes Blut werden mit 15 ccm 30%ig. Essigsäure versetzt und mit Ä. geschüttelt. Die äth. Lsg. wird mit 10 ccm W. durchgeschüttelt und der wss. Auszug direkt auf HCHO geprüft. — Im Harn läßt sich nach Verabreichung der Verb. weder diese, noch HCHO nachweisen. Vermutlich wird das gebildete HCHO entweder durch Aufnahme in die Gewebe, bezw. Organe oder durch Oxydation über HCOOH zu CO_2 zum Verschwinden gebracht. Die alkal. Harnreaktion der Kaninchen kann durch Einführung der Verb. vorübergehend sauer werden. Bei mit Weißkohl gefütterten Kaninchen wird die *Thiosulfat- und Ameisensäureausscheidung* gesteigert. Eine Empfehlung der Verb. als harnsäurelösendes oder harn desinfizierendes Mittel ist nach den Verss. des Vfs. kaum gerechtfertigt. Als Antidot bei experimenteller *Phenolvergiftung* der Kaninchen vermag die Verb. die tödliche Wrkg. letaler Dosen nicht aufzuheben, jedoch (etwa 0,5 g pro kg) möglichst rasch intravenös verabreicht, den Ausbruch der Phenolkrämpfe zu verhüten oder deren Dauer abzukürzen. Unter dem Einflusse der Verb. findet im Organismus eine gesteigerte *Methylenblauerduktion*, vielleicht mit vorübergehender Mehrausfuhr des Leukoprod., statt. Diese Beobachtungen rechtfertigen eine Verwendung des Formaldehydnatriumbisulfids für pharmakodynamische Aufgaben, bei denen als „Adjvans“ eine gleichzeitige Reduktionswrkg. erstrebt wird. (Biochem. Ztschr. 65. 71—106. 3/7. Chem. Abt. Pathol. Inst. Univ. Berlin.) SCHÖNFELD.

Gärungschemie und Bakteriologie.

P. Nottin, *Beitrag zum Studium der alkoholischen Gärung.* (Vgl. Vf., C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1005; C. 1914. I. 167.) Bezugnehmend auf seine früheren Wahrnehmungen (l. c.) bespricht Vf. kurz 1. die Ursachen für eine Verminderung des Gewichtes der Hefe gegen Ende der Gärung. — 2. Die Einw. der Konzentration der Zuckerlsg. auf den Ertrag an Hefe, sowie 3. den Einfluß der Art des verwendeten Glasgefäßes darauf. Zu letzterem Punkte wird bemerkt, daß das

Glas, je nachdem es mehr oder weniger leicht angreifbar ist, eine größere oder geringere Übersättigung an CO_2 hervorruft, die ihrerseits auf die Entw. der Hefe einwirkt. So fanden sich in einem Moste mit 5% Zucker, je nachdem die Vergärung in einem Gefäß aus gewöhnlichem Glas oder aus Jenaer Glas vor sich ging, bei dem gleichen Alkoholgehalt entsprechend 0,185 und 0,030 g CO_2 . (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 956—59. Juni.) RÜHLE.

Gabriel Bertrand und Robert Sazerac, *Über die günstige Wirkung des Mangans auf die Essiggärung*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 627—30. 5/7.; C. 1913. II. 1002.) DÜSTERBEHN.

C. Engelhard, *Aus der Praxis der Hefereinzucht*. Der Vf. berichtet über ein Hefereinzuchtverf., das sich durch lange Jahre hindurch bestens bewährt hat. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 37. 345—47. 4/7.) SCHÖNFELD.

Pierre Thomas und Robert C. Moran, *Über die Proteinsubstanzen des Aspergillus niger*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 2024; 157. 243; C. 1913. II. 707. 1158.) Vff. haben aus *Aspergillus niger* gleichfalls zwei denjenigen der Hefe analoge Proteinsubstanzen isoliert. Das zu den Paranucleoproteiden gehörende *Proteid* ist unl. in W., wl. in 10%ig. Kochsalzlg., l. in Natronlauge, NH_3 , Kalkwasser und Alkalicarbonaten; die Lsgg. werden durch Mineralsäuren und Essigsäure gefällt, jedoch ist der Nd. in einem Überschub der letzteren S. l. Weinsäure fällt die Lsgg. überhaupt nicht, Phosphorsäure die Lsg. in Kalkwasser ebenfalls nicht. Das *Proteid* enthält 12,3—12,9% N, ca. 0,7% P, 0,5—0,6% S; es gibt die Xanthoproteinrk., die Biuretrk., ziemlich schwach die MILLONSche Rk., die HOPKINSSche Glyoxylsäurerk. sehr deutlich, ebenso diejenige von MOLISCH & EHRlich-PRÖSCHER. HCl färbt das *Proteid* grün; mit der Zeit, rasch beim Erhitzen, geht die Farbe in Violett über. Möglicherweise enthält das *Proteid* in dem Kohlenhydratkomplex seines Mol. gleichzeitig C_5 - und C_6 -Ketten, denn beim gelinden Erhitzen mit Orcin-Salzsäure entsteht ein violetter Nd. und eine grüne Fl., beim Erhitzen mit Phloroglucin-Salzsäure ein ziemlich reichlicher dunkelroter Nd. Beim Erhitzen mit alkal. Bleislg. entsteht keine Färbung; Cystin ist also nicht vorhanden. Mineralischer S fehlt gleichfalls. Die Hydrolyse nach HAUSMANN lieferte 6,81% Ammoniak-N, 4,00% Humin-N, 15,63% basischen oder Diamino-N, 73,08% Monoamino-N. Neben diesem phosphorhaltigen *Proteid* wurde in geringer Menge ein koagulierbares Albumin isoliert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 125—27. [6/7.*]) DÜSTERBEHN.

Arthur W. Dox und Ray E. Neidig, *Die löslichen Polysaccharide niederer Pilze. I. Mycodextran, ein neues Polysaccharid in Penicillium expansum*. Durch Extraktion der fein geriebenen, lufttrocknen Pilze mit h. W. wurde neben Mannit ein Polysaccharid von der Zus. $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ gewonnen, das *Mykodextran* genannt werden soll: weißes Pulver, l. in w. W., ll. in NaOH, HCl; $[\alpha]_D^{75} = +251^\circ$ (0,25%ig. Lsg. in h. W.), $n_D = 0,00131$. Bei der Hydrolyse mittels 2%ig. HCl gibt *Mycodextran* d-Glucose; durch amylolytische Enzyme wird es nicht angegriffen. (Journ. of Biol. Chem. 18. 167—75. Juli. Iowa Agricultural Experiment Station.) HENLE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Rössler, *Ein eigenartiger Vergiftungsfall*. Die Ursache für die nicht tödlich verlaufenen Erkrankungen mehrerer Personen war wahrscheinlich in der Verwendung eines durch fremde Hefen und Bakterien verdorbenen Essigs zu den ge-
XVIII. 2. 50

nossenen Speisen (Rosinensauce für Rindfleisch u. Heringssalat) zu suchen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 20. 249. 15/7. [11/6.] Ratibor.) RÜHLE.

L. Lindet, *Einfluß des Mineralstoffgehaltes der Caseine auf deren Löslichkeit*. Wie Vf. früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 307; C. 1913. II. 1247) gezeigt hat, werden die Caseine in der Milch durch die Lactose und die Mineralstoffe des Milchserums, wie Alkalichloride, -phosphate und -citrate in Lsg. gebracht. Diese Theorie scheint indessen zu versagen, wenn man die Ggw. einer ebenso großen Menge von l. Caseinen in der Colostralmilch zu erklären versucht, in Anbetracht, daß das Serum dieser Milch, wenn es auch nahezu zweimal soviel Alkalichlorid enthält, als gewöhnliche Milch, nicht reicher an Alkaliphosphat und ärmer an Alkalicitrat und Lactose ist, als diese. Dieser scheinbare Widerspruch findet seine Erklärung durch die beiden Tatsachen, daß nämlich einerseits die l. Caseine der Colostralmilch weniger Mineralstoffe enthalten, als diejenigen der gewöhnlichen Milch, und daß andererseits die Caseine in den Bestandteilen des Serums um so leichter l. sind, je weniger Mineralstoffe sie enthalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 122—24. [6/7.*]) DÜSTERBEHN.

Zusammensetzung der algerischen Weine 1912 und 1913er Ernte. (Forts. von Ann. des Falsifications 6. 556; C. 1913. II. 2155.) Es werden zunächst die Ergebnisse der Analysen von 91 Weinen 1912er Ernte aus dem Departement Oran mitgeteilt. Infolge der außerordentlichen Trockenheit und großen Hitze, die während des genannten Jahres in fast ganz Oran herrschte, zeigen die Weine häufig eine anormale Zus., besonders hinsichtlich des Verhältnisses A.-Extrakt. — Hierauf folgen die Analysen von 98 Rot- und Weißweinen des Dep. Oran, 103 Rot- und Weißweinen des Dep. Algier und 47 Rot- und Weißweinen des Dep. Constantine 1913er Ernte. (Ann. des Falsifications 6. 585—92. Nov. 1913; 7. 346—66. Juli 1914.) DÜSTERBEHN.

I. Petrovici, *Analytische Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung von Branntweinen*. In mehreren Tabellen bringt Vf. ausführliche Analysen zahlreicher Proben von Pflaumen-, Hefen- und Tresterbranntweinen, sowie von mehreren Kognakproben. (Ann. scient. Univ. Jassy 8. 156—61. Mai.) GRIMME.

A. Prager, *Über den Säuregehalt von Wurstfett*. Unter Bezugnahme auf POLENSKE (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 38. 556; C. 1912. I. 1491) berichtet Vf. über verschiedene Würste, die trotz hohen Säuregrades (36,0 u. 50,6) des Fettes auf Grund ihrer sonstigen Eigenschaften nicht als verdorben bezeichnet werden konnten. Die genannten Werte für den Säuregrad hat Vf. nach dem üblichen Verf. der Titration des in Ä.-A. gel. Fettes in Ggw. von Phenolphthalein gewonnen. Ebe damit Rotfärbung eingetreten war, zeigte die Fettlg. gegen Lackmuspapier alkal. Rk. Wurde die Titration infolge dieser Feststellung durch Tüpfeln auf Lackmuspapier durchgeführt, so wurden nur Säuregrade von 20,5 u. 21,3 cem n. Alkali gefunden. Das übliche Verf. hat also anscheinend versagt. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 20. 244—45. 15/7. [12/6.] Leipzig. Chem. Unters.-Lab. von Dr. PRAGER.) RÜHLE.

N. Petkow, *Über den Verkehr mit Eierteigwaren in Bulgarien*. Kurze Besprechung der Anforderungen, die in Bulgarien an Eierteigwaren gestellt werden, und der vorgeschriebenen Untersuchungsverf. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 20. 231 bis 232. 30/6. [6/6.] Sofia. Chem. Staatslab. d. Finanzministeriums.) RÜHLE.

P. Bohrisch, *Schwefelhaltiger Tabak*. In einem zum Rauchen ungeeigneten Tabak wurde die Ggw. von Schwefelblumen nachgewiesen. (Chem.-Ztg. 38. 821 bis 822. 27/6. Dresden.) SCHÖNFELD.

T. R. Hodgson, *Mitteilung über ein verfälschtes Leinmehl*. Die vom Vf. untersuchte Probe war gutes Leinmehl, welches 1,5% Campher enthielt. (Pharmaceutical Journ. [4] 38. 846. 20/6.) GRIMME.

S. Sawamura, *Untersuchungen über die Herstellung von Tee*. (B. Agric. Jap. 2. 75—83; C. 1913. I. 731.) GRIMME.

N. Petkow, *Eine eigenartige Pfefferfälschung*. Gefälschter ganzer Pfeffer war mit einem Überzuge aus Ton und Dextrin versehen, dessen Menge 31,3% (16,9% Dextrin, 14,4% Ton) betrug. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 20. 244. 15/7. [20/5.] Sofia. Chem. Staatslab. d. Finanzministeriums.) RÜHLE.

Pharmazeutische Chemie.

O. Tunmann und E. Senft, *Pharmakognostische Rundschau*. (Vgl. TUNMANN, Pharm. Post 46. 665; C. 1913. II. 1325.) Bericht über 1913. II. (Pharm. Post 46. 1037—39. 1049—51. 1061—63. 1069—71; 47. 267—70. 303—8. Bern und Wien.) PFLÜCKE.

Hans Frennd, *Der Kork, seine Entstehung, Eigenschaften, Gewinnung und Verwertung*. Zusammenfassende Betrachtung der in der Literatur vorhandenen Angaben darüber, sowie über die Chemie des Korkes. (Pharm. Zentralhalle 55. 547—60. 11/6. 573—82. 18/6. 595—600. 25/6. 624—29. 2/7. Radebeul.) PFLÜCKE.

Droste, *Die Berechnung der Innenfläche von Mixturflaschen in ihrer Beziehung zum Alkaligehalt des Glases*. Die Berechnung des Alkaligehaltes des Glases wird in der Regel auf die Einheit der Oberfläche, und zwar auf ein Quadratdezimeter bezogen ausgeführt. Hierzu müssen berechnet werden die Bodenfläche, die Fläche des Flaschenzylinders und die Fläche der den Flaschenhals tragenden Kalotte. Einfacher gestaltet sich die Rechnung, wenn statt der Berechnung von Zylinderfläche + Kalottenfläche die Fläche des Zylinders berechnet wird, der sich ergibt, wenn man die Zylinderhöhe + Kalottenhöhe mit dem Zylinderumfange multipliziert. Wie Vf. an Beispielen erläutert, liegen die so erhaltenen Werte innerhalb geringer Fehlergrenzen. (Pharm. Zentralhalle 55. 691—93. 23/7. Hannover.) GRIMME.

C. Mannich und G. Leemhuis, *Chromosantabletten und Chromosanelixier*. Diese Präparate werden von Dr. med. SEEMANN in Schiebinnen b. Sommerfeld in den Handel gebracht. Die Tabletten enthalten durchschnittlich je 0,007 g $K_2Cr_2O_7$, eine nicht unbedeutliche Menge Harz und als Grundmasse Kakao und Stärke, während das Elixier aus einer fruchtweinartigen Fl. besteht, welche ein saponinhaltiges Pflanzenextrakt (Sarsaparilla?) gel. enthält. (Apoth.-Ztg. 29. 661—62. 22/7. Göttingen, Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

N. Petkow, *Über Goudron Guyot*. Angabe einiger Analysen dieses als pharmazeutische Spezialität geltenden Teerpräparates. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 20. 232 bis 233. 30/6. [8/6.] Sofia. Chem. Staatslab. d. Finanzministeriums.) RÜHLE.

Agrikulturchemie.

H. Kappen, *Über die Verwendbarkeit des Interferometers bei agrikultur-chemischen Arbeiten*. Es werden einige agrikultur-chemische Anwendungsgebiete des Inter-

ferometers von LOEWE (Physikal. Ztschr. 11. 1047; C. 1911. I. 54) und MARC (Chem.-Ztg. 36. 537; C. 1912. II. 473) beschrieben. Die Unters. von *Flußwasserproben* ergab, daß die Refraktionswerte sich den Werten der Abdampfrückstände nicht schlecht anschließen. Ferner wurden die Interferometerwerte für 4⁰/₁₀₀ KCl- und NaCl-Lsgg. und deren Mischungen festgestellt. Die graphische Konstruktion der Versuchsergebnisse ergab, daß alle gemessenen Werte auf einer geraden Linie lagen. Ein Interferometertrommelteil entspricht 1,45 mg NaCl oder KCl in 100 cem Lsg. Die Interferometermethode eignet sich auch für die Unters. des *Milchserums*; es zeigte sich jedoch, daß das durch Koagulation der Milch mit CaCl₂ erhaltene Serum wegen seines hohen Lichtbrechungsvermögens nicht direkt verwendbar war; es mußte mit dem gleichen Vol. W. verd. werden. Die Untersuchung mit dem Interferometer fiel etwa zehnmal genauer aus, als mit dem Eintauchrefraktometer. Die Unters. der in W. l. Bodenbestandteile ergab Interferometerwerte, welche im allgemeinen dem landwirtschaftlichen Werte der *Böden* entsprachen. Mit Hilfe des Interferometers läßt sich auch ein Maß gewinnen für die im Boden enthaltenen l. *Kolloide* (vgl. MARC, Ztschr. f. physik. Ch. 81. 641; C. 1913. I. 4). (Landw. Vers.-Stat. 83. 385—96. 26/2. Agrik.-chem. Inst. Univ. Jena.) SCHÖNFELD.

J. G. Maschhaupt, *Die Wirkung der Hydroxylionen auf Tone und tonige Böden bei der „Mergelung“*. Bemerkungen zu ROHLAND (Landw. Jahrb. 44. 437; C. 1913. II. 172). (Landw. Vers.-Stat. 83. 467—70. 26/2. Reichsländw. Versuchstation, Groningen.) SCHÖNFELD.

G. Daikuhara, *Über saure Mineralböden*. Auf Grund umfassender Unters. kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: Die *Bodenacidität* ist nicht nur durch Humussäuren bedingt, sie kann auch auf durch Bodenkolloide absorbierte Al- und Fe-Verbb. zurückgeführt werden. In Japan und Korea gibt es sehr viel saure Böden und zwar kommen die meisten in mesozoischen Formationen vor, dann folgen tertiäre, paläozoische und Diluvialböden. Der Nachweis der Bodenacidität geschieht, am besten nach der Kaliumnitritmethode des Vfs. wie folgt: 5 g Boden werden in einem Reagensglase mit einer 10⁰/₁₀ig. Lsg. reinsten KNO₃ durchfeuchtet, das Glas mit Watte verschließen, aus deren Mitte ein Streifen Jodkaliumstärkepapier herabhängt. Je nach der Tiefe der eintretenden Blaufärbung des Papiere lassen sich wertvolle Schlüsse auf die Stärke der Acidität ziehen. Saure Böden enthalten im allgemeinen wenig Kalk, MgO überwiegt, so daß der Kalkfaktor meistens recht ungünstig ist. — *Quantitative Best. der Bodenacidität*: 100 g lufttrockner Boden werden in einen 600 cem Kolben mit 250 cem n. KCl-Lsg. 1 Stde. lang im App. geschüttelt. Absetzen lassen, 125 cem Lsg. zwecks Verjagen von CO₂ kochen und titrieren mit ¹/₁₀-n. NaOH (Indicator Phenolphthalein). Zugeben von weiteren 125 cem KCl-Lsg., schütteln, absetzen lassen, 125 cem titrieren und wiederholen dieses Vers., bis der Bodenextrakt neutral ist. — Betreffs der Berechnung sei auf das Original verwiesen. (B. Agric. Jap. 2. 1—40. März. Nishigahara, Tokio.) GRIMME.

A. Hutin, *Unfruchtbare Stellen in Zuckerrohrfeldern; ihre wahrscheinlichen Ursachen. Entsalzen durch Wässerung gewisser Moore*. Derartige, in Peru „Manchas“ genannte Stellen wechseln im Umfange von einigen Quadratmetern bis zu mehreren hundert u. mehr. Vf. bespricht zunächst die chemische Zus. des Erdbodens dieser Stellen im Vergleiche zu der des übrigen Feldes; es zeigt sich, daß wesentliche Unterschiede nicht bestehen, mit Ausnahme zuweilen der l. MgO u. des Gehaltes an N, der zuweilen in den Manchas höher ist als anderswo. Auf keinen Fall ist das

Verhältnis $\frac{\text{gesamtes CaO}}{\text{gesamtes MgO}}$ gleichbleibend; bald ist es für die Manchas hoch, bald niedrig. Er scheint ein hoher Gehalt an MgO im Boden mit Unfruchtbarkeit zusammenzufallen; bei Chlor hat ein solcher Zusammenhang nie festgestellt werden können. Es werden zwei Arten von Manchas unterschieden; bei der ersten findet man den Boden bedeckt mit einer blutroten, dünnen Schicht gewisser Algen oder Pilze; der Boden ist feucht infolge Vorliegens einer undurchlässigen, tonigen Schicht, die, wenn das W. sich ansammelt, und der Boden infolgedessen schlecht oder garnicht gelüftet ist, Anlaß zum Wachstum verschiedener Pflanzen und von Pilzen gibt. Bei der zweiten Art war solches Pflanzenwachstum nicht zu bemerken, der Boden war vielmehr gut drainiert; man schritt hier zum Entsalzen des Bodens durch planmäßige Bewässerung, vermochte damit allerdings einen Erfolg nicht zu erreichen, wahrscheinlich weil sich unter Mitwirkung des feinen Sandes dieser Böden durch die Einw. des W. bald eine filzige Schicht bildete, die, wie eine Ton-schicht, das Eindringen des W. in den Boden verhinderte.

Weiterhin berichtet Vf. über Verss., gewisse, unseren Mooren in mancher Beziehung ähnliche Böden zur Zuckerrohranpflanzung geeignet zu machen. Der wss. Auszug dieser Böden ist schwarz, infolge Aufnahme l., von der Verwesung pflanzlicher Überreste herrührender schwarzer Massen. Auf Zusatz von CaO gelingt eine Klärung dieses Auszuges. Im Kalken scheint ein Mittel gefunden zu sein, derartige Böden zu gedachtem Zwecke nutzbar zu machen, da diese dadurch ihre kolloiden Eigenschaften zum Teil verlieren und der Lüftung, Nitrifikation usw. zugänglich werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 968—78. Juni.) RÜHLE.

Wm. P. Headden, *Der außergewöhnlich hohe Nitratgehalt gewisser Colorado-böden*. Die braunen Coloradoböden zeigen durchweg einen sehr hohen Nitratgehalt, der stellenweise so stark ist, daß jede Vegetation unterdrückt wird, so daß der Boden steril ist. Die Wrkg. der Böden gleicht der von NaNO_3 . Die Böden haben ein beträchtliches Stickstofffixierungsvermögen, Azotobakter ließ sich reichlich nachweisen. Er hat die Eigenschaften, braune Pigmente zu bilden, die die braune Färbung der Böden bedingen. Die NH_3 -Bildung ist ziemlich reichlich, ebenso die Nitrifizierung. Die Algenflora der Böden ist sehr entwickelt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 586—90. Juli. [21/4.]. Fort Collins, Colorado. State Agriculture College.) GRIMME.

O. Engels, *Der Einfluß von Kalk in Form von Ätzkalk und kohlen-saurem Kalk auf die physikalische Beschaffenheit verschiedener Bodenarten*. Die Resultate der mit 8 verschiedenen Bodenarten ausgeführten Verss. werden folgendermaßen zusammengefaßt: Durch Zusatz von CaO zum Boden werden die Kolloide gefällt, der Boden wird aus dem Zustand der Einzelkornstruktur in den der Krümelstruktur übergeführt. Die Wasserkapazität wird erhöht; die Zunahme ist um so größer, je mehr abschlämmbare Bestandteile die betreffenden Böden enthalten. Die Durchlässigkeit des Bodens für Wasser wird erhöht, und zwar je nach der Höhe der Kalkgabe bei schweren bindigen Böden mehr als bei leichteren Böden. Die capillare Steigkraft wird verringert. Die Hygroskopizität wird vermindert. Die Bearbeitbarkeit wird wesentlich erleichtert, auch hier besteht ein Zusammenhang zwischen Verminderung der Bindigkeit u. Menge der abschlämmbaren Teile. Auch der Schwund (Volumverminderung beim Austrocknen und damit verbundene Rißbildg.) wird durch Kalkung verringert. — Bei allen Verss. hat sich ergeben, daß die Wrkg. des CaO eine energischere ist, wie diejenige des CaCO_3 . Aus den Verss. läßt sich der Schluß ziehen, daß eine Kalkgabe in den meisten Fällen

vorteilhaft auf die physikalische Beschaffenheit des Bodens einwirkt. (Landw. Vers.-Stat. 83. 409—66. 26/2. Speyer. Kreisvers.-Stat.) SCHÖNFELD.

Otto Lemmermann, *Zur Frage der Ermittlung des Düngungsbedürfnisses der Böden mit Hilfe der chemischen Bodenanalyse*. Die Behauptungen von MITSCHERLICH, daß man mit Hilfe der chemischen Bodenanalyse imstande sei, die Nährstoffe zu bestimmen u. das *Düngungsbedürfnis eines Bodens* festzustellen, sind nicht zutreffend. (Landw. Vers.-Stat. 83. 345—58. 26/2. Agrikultur-chem. Vers.-Stat. Inst. f. Versuchswesen u. Bakteriologie der Kgl. Landw. Hochschule, Berlin.) SCHÖNFELD.

O. Engels, *Eicheln und Bucheckern als Futtermittel*. Zwecks Studiums über die Zus. der *Eicheln* wurden Eichelproben aus der Pfalz einer eingehenden Unters. unterzogen. Die Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt. Durchschnittsgewicht der Eicheln 5,47 g; Verhältnis von Schale zu Kern: Kerne 84,9%, Schale 15,1%.

	% in der Trockensubstanz					
	% Wasser	Rohprotein	Fett	N-freie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche
Eichelkerne	36,02—46,63	6,60	3,41	83,18	3,98	2,82
Eichelschalen	25,75—36,25	3,42	1,58	49,30	43,37	2,31
Eicheln	34,57—44,82	6,12	3,13	78,11	9,92	2,74.

Die N-haltigen Stoffe der ganzen Samen bestehen zu 62% aus Reineiweiß u. zu 38% aus Verb. nicht eiweißartiger Natur. Das Fett der Eicheln ist ziemlich beständig [im Fett 3,6—9,33% freie Fettsäure (Ölsäure)]; eine Gefahr des Ranzigwerdens scheint nicht zu bestehen. Die N-freien Extraktstoffe bestehen durchschnittlich aus 40—64,5% Stärke, 3,3—7% Zucker, 5—8% anderen l. Substanzen (darunter Gerb- und Citronensäure). Rohrzucker in der Trockensubstanz 6,83%. Invertzucker konnte nicht nachgewiesen werden. Gerbstoffgehalt der Trockensubstanz 7,05%. Pentosane: Kerne 3,04%, Schalen 15,69%, ganze Samen 4,97%. Anorganische Bestandteile (in der Trockensubstanz): Kerne: CaO 0,13%, H₃PO₄ 0,34%; Schalen: CaO 0,36%, H₃PO₄ 0,14%; ganze Samen: CaO 0,16%, H₃PO₄ 0,30%. — Die Eicheln stellen sowohl im frischen, wie vor allem in getrocknetem Zustande ein brauchbares *Futtermittel* dar. Sie sind infolge des hohen Gehalts an N-freiem Extrakt sehr nahrhaft; die Verdaulichkeit ist eine sehr hohe. Ein charakteristischer Bestandteil der Eichel ist die *Gerbsäure* u. *Quercit*. Die beiden Stoffe verursachen manchmal Verdauungsstörungen. Nur die Verfütterung von frischen grünen Eicheln bietet Gewähr für gute Bekömmlichkeit. Am besten werden sie von Schweinen, vom Wild, bezw. von Schafen und Ziegen vertragen und ausgenutzt. Es empfiehlt sich, für reichliche Beigabe von eiweißreichen Futterstoffen u. Grünfutter, sowie von viel Trinkwasser Sorge zu tragen. Sicherer ist es in allen Fällen, die Eichelfrüchte in getrocknetem und entschältem Zustande zur Verfütterung zu verwenden.

Die Samen der Buchen (*Bucheckern*). Durchschnittsgewicht 0,25 g; Verhältnis von Kern zu Schale: 65,7% Kerne, 34,3% Schalen.

Zusammensetzung der Bucheckern.

H ₂ O	% in der ursprünglichen Substanz:					
	Rohprotein	Fett	N-freies Extrakt	Rohfaser	Asche	
14,04	24,52	36,31	11,24	9,59	4,30	Kerne
20,51	3,36	0,91	32,74	37,49	2,64	Schalen
16,25	17,25	24,16	19,47	19,15	3,72	ganze Samen

		% in der Trockensubstanz:		
Rohprotein	Fett	N-freies Extrakt	Rohfaser	Asche
28,52	42,22	13,23	11,03	5,0 Kerne
4,35	1,14	44,03	47,16	4,42 Schalen
20,22	28,12	23,83	23,41	4,42 ganze Samen.

% in der ursprünglichen Substanz		% in der Trockensubstanz	
Eiweiß-N	Amid-N	Eiweiß-N	Amid-N
3,46	0,49	4,02	0,57 Kerne
0,27	0,27	0,27	0,27 Schalen
2,36	0,41	2,73	0,46 ganze Samen.

Das *Fett* der Buchensamen ist ein hellgelbes Öl, sehr beständig, wird nur sehr schwer ranzig. Freie Fettsäure (Ölsäure) im Fett: 1,86, bezw. 2,03%. *Tannin*: Kerne (in der Trockensubstanz) 0,70%, Schalen 2,11%, ganze Samen 1,18%. — *Pentosane* (in der Trockensubstanz): Kerne 3,45%, Schalen 12,74%, ganze Samen 6,63%. Anorganische Bestandteile: Kerne: CaO 0,78%, P₂O₅ 1,25%; Schalen: CaO 1,58%, P₂O₅ 0,20%; ganze Samen: CaO 1,05%, P₂O₅ 0,89% (in der Trockensubstanz). — Auch die Bucheckern stellen unter der Voraussetzung, daß sie in richtiger Weise angewandt werden, ein brauchbares *Futtermittel* dar; die Verdaulichkeit der Nährstoffe ist eine sehr gute. Es empfiehlt sich jedoch nicht, an Pferde Bucheckern zu verfüttern (Näheres im Original); ganz besonders eignen sie sich für die Schweinefütterung. (Landw. Vers.-Stat. 82. 93—148. 9/6. 1913. Landwirtschaftl. Kreisversuchsstat. Speyer.) SCHÖNFELD.

T. Katayama, *Über die Verwertung von Stengeln und Blättern der Süßkartoffelpflanze (Ipomoea Batatas Lam.) als Futtermittel*. Vf. hat das bei der Ernte der Süßkartoffeln abfallende Kraut in den verschiedensten Formen verfüttert. Aus den tabellarisch wiedergegebenen Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Der frische Stengel ist ein sehr wss., dem Rübenkraut ähnliches Futter, daß sich nicht zur alleinigen Verfütterung eignet. Man füttert am besten zusammen mit reichlichen Mengen Rauhfutter. Durch Einsäuren läßt sich aus den Stengeln ein sehr brauchbares Futter gewinnen, der durch die Gärung bedingte Nährstoffverlust ist ganz unbedeutend. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (B. Agric. Jap. 2. 41—74. März. Nishigahara, Tokio.) GRIMME.

F. W. Dafert, *Neuere Ergebnisse bei Düngungs- und Fütterungsversuchen mit getrockneter Bierhefe* Vortrag auf den Fortbildungskursen für praktische Landwirte, Wien. Bericht über im Laufe der letzten Jahre ausgeführte feldmäßige Versuche. (Monatshefte f. Landwirtsch. 1914 1—23. Februar. 16/5. Sep. v. Vf.) SCHÖNFELD.

Klein, *Schweinefütterungsversuch zum Vergleich von unehitzter mit erhitzter Magermilch und mit Trockenhefe bei Ferkeln (ausgeführt im Jahre 1913)*. Da die Erhitzung der Milch zum Zwecke der Seuchenbekämpfung allen Sammelmolkereien gesetzlich vorgeschrieben worden ist, sollte die Frage entschieden werden, ob die Milch dadurch an Futterwirkung einbüße, eine Frage, die jetzt ziemlich allgemein für Kinder und auch für Erwachsene dahin beantwortet wird, daß die Verdaulichkeit der Milch durch Erhitzen leide. Mit dem obengenannten Versuch wurde eine weitere Prüfung der Trockenhefe als Futtermittel für Schweine verbunden. Die zur Verwendung gekommenen Futtermittel hatten die in der Tabelle auf S. 732 angegebene Zus. (%).

Die Verss. ergeben, daß ein Unterschied in der Wrkg. zwischen der erhitzten

	Milch	Trockenhefe	Kartoffel- flocken	Gerstenkleie
Trockensubstanz	8,77	91,54	87,46	86,32
Rohprotein	3,32	42,97	6,88	15,65
Verdauliches Protein	3,19	33,12	0,7	11,34
Rohfett	0,12	0,84	0,31	4,00
Stickstofffreie Extraktstoffe	4,57	40,42	75,61	53,48
Rohfaser	—	—	1,17	8,26
Asche	0,77	7,31	3,49	4,93

u. der unerhitzten Magermilch nicht hervorgetreten ist, daß dagegen die Trockenhefe für die im Ferkelalter befindlichen Tiere nicht den hohen diätetischen Wert besitzt, wie die Magermilch. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 43. 381—84. 15/7. Proskau.) RÜHLE.

Analytische Chemie.

A. Hutin, *Praktische und rasche Bestimmung gewisser löslicher Bestandteile der Ackererde*. Vf. beschreibt eine praktische Arbeitsweise zur Best. des Trockenextraktes, der gesamten Mineralsubstanz, der Alkalinität und der Gesamthloride der Ackererden. (Ann. Chim. analyt. appl. 19. 259—63. 15/7.) DÜSTERBEHN.

Angelo de Dominicis, *Diaskopie von Blutspuren*. Unter Diaskopie versteht Vf. die Mikroskopie der von der Unterlage abgekratzten Flecken nach der Durchfeuchtung mit einer gesättigten Lsg. von Eosin in Paraldehyd. Als Lichtquelle diente Auerlicht. Blut erscheint hierbei als mehr oder minder rotgefärbte Kügelchen. An mehreren Beispielen wird die Brauchbarkeit der Methode gezeigt. (Boll. Chim. Farm. 53. 162—63. 14/3.) GRIMME.

O. Kallauner und J. Matějka, *Beitrag zu der rationellen Analyse*. Der Ton wird bei 110—120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (*T*) u. mit HCl (1:1) in der Kälte digeriert, wobei in HCl ll. Substanzen in Lsg. gehen. Dann wird mit W. gewaschen und wieder bei 110—120° getrocknet. Gewichtsabnahme (*I*) = in HCl ll. Substanzen. In einem Teil des zum zweiten Mal getrockneten Tones wird der Glühverlust (*G*) bestimmt; ein anderer Teil (2 g) wird 1 Stde. bei 600—700° im elektrischen Ofen geglüht u. mit 100—150 cem HCl digeriert. Der Rückstand (*R*) wird abfiltriert u. mit h. W. gewaschen. In 150 cem der auf 500 cem gebrachten Filtrate werden nach Abscheiden von l. SiO₂ die Sesquioxide bestimmt [Fällen mit NH₃, Glühen der Hydroxyde, Best. des Fe durch Schmelzen mit KHSO₄, Reduktion u. Titration, Ber. des Al₂O₃ (*m*) durch Abzug aus der Gesamtoxydmenge; durch Multiplikation mit 2,533 berechnet man die Tonsubstanz (*II*)]. *R* wird mit HF u. H₂SO₄ auf dem Wasserbade behandelt, H₂SO₄ wird abgeraucht u. das gel. Al₂O₃ mit NH₃ gefällt (*n*₁). Multiplikation mit 5,46 gibt die Feldspatmenge (*III*) an. Quarz = (*T*) — [(*I*) + (*G*) + (0,861·*II*) + (*III*)]. Enthält der Ton merkliche Glimmermengen, so muß im Filtrat nach Al₂O₃ [(*m*₁) u. (*m*₂)] das Alkali festgestellt werden, K₂O [(*n*₁) u. (*n*₂)]. Die einzelnen Mineralien werden wie folgt berechnet:

Tonsubstanz (*II*) . . . 2,533 *m*₁ — 21,505 *n*₁;

Feldspat (*III*) . . . 8,882 *n*₂ — 2,728 *m*₂;

Quarz (*T*) — [(*I*) + (*G*) + (0,861·*II*) + (0,954·*IV*)]

Glimmer (*IV*) . . . 8,49 *n*₁ — 4,237 *n*₂ + 3,907 *m*₂.

(Sprechsaal 47. 423. 18/6. Keram. Abt. Techn. Hochschule, Brünn.) SCHÖNFELD.

Horace North, *Die volumetrische Wertbestimmung von Sulfaten*. Die neue Methode des Vfs. erfordert folgende Lsgg.: n. $K_2Cr_2O_7$ -Lsg., hergestellt durch Lösen von 49,033 g gepulvertem und bei 120° getrocknetem $K_2Cr_2O_7$ zu 1 l, $1/10$ -n. Natriumthiosulfatlg. und $1/3$ -n. Bariumchloridlg. Zur Ausführung der Best. gibt man so viel der Salzlsg., wie ca. 0,16 g SO_4 entspricht, in einen 100 ccm-Kolben mit Glasstopfen, verd. auf 30 ccm, gibt so viel HCl (D. 1,12) hinzu, daß der Gesamtgehalt 4 ccm beträgt (bei unbekanntem ursprünglichen Säuregehalt neutralisiert man vorher mit NH_3), erhitzt zum Sieden, gibt 20 ccm $1/2$ -n. $BaCl_2$ -Lsg., nach Aufkochen 10 ccm n. $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. hinzu, spült den Flaschenhals mit 10 ccm W. ab und versetzt in der Siedehitze unter ständigem Umschütteln tropfenweise mit einer Mischung aus 15 ccm NH_3 (D. 0,98) + 2 ccm Essigsäure (36%ig). Abkühlen auf Zimmertemp., auffüllen bis zur Marke und an der Saugpumpe filtrieren durch ein bei 110° getrocknetes Asbestfilter. 40 ccm Filtrat nach Zusatz einer Lsg. von 1 g KJ in 20 ccm verd. H_2SO_4 (100 konz. H_2SO_4 + 900 W.) in einem 500 ccm-Kolben mit Glasstopfen mit 40 ccm W. verdünnen und 6 Minuten stehen lassen, verdünnen mit 150 ccm W. und freies Jod mit $1/10$ -n. Thiosulfatlg. zurücktitrieren. Verbrauchte ccm $1/10$ -n. Thiosulfatlg. $\times 0,008 = g SO_4$. Anwesenheit von Fe^{III} stört die Rk. Es ist vor der Best. durch Kochen mit NH_3 + Essigsäure zu entfernen. (Amer. Journ. Pharm. 86. 249–56. Juni. New York. Analyt. Abteilung von LEHN u. FINK.)

GRIMME.

J. Clarens, *Über die chlorometrische Methode von Penot*. Die direkte Best. der Hypochlorite durch Na-Arsenit nach PENOT liefert um 2–3% zu niedrige Werte gegenüber der Modifikation von MOHR, welcher einen Überschuß von Na-Arsenit verwendet und diesen durch Jodlg. zurückmißt. Die Fehlerquelle ist folgende. Die Umwandlung der nicht ionisierten $HOCl$, welche stets in den Hypochloritlsgg. enthalten ist, durch die arsenige S. zu HCl setzt die Alkalinität der Fl. herab. In schwach alkal. Fl. reagiert aber die $HOCl$ auf die Chlorite unter B. von Chloraten, wobei zeitweilig Chlorperoxyd gebildet wird. Der in Chlorperoxyd übergegangene Teil der $HOCl$ entzieht sich also der Best. Da beim Übergang der Hypochlorite in Chlorate stets als Zwischenprod. Chlorit entsteht, so trifft das eben Gesagte bei der Best. der Hypochlorite nach PENOT zu. Die B. von Chlorperoxyd unterbleibt, wenn, wie dies bei der MOHRschen Modifikation zutrifft, ein Überschuß von Arsenit zugegen ist. — Bei Bestst. nach der PENOTSchen Methode kann man das Jodzinkstärkepapiert entbehren, wenn man der Fl. etwas KBr zusetzt. Hierdurch bildet sich etwas Hypobromit, welches die Fl. gelb färbt. Diese gelbe Färbung verschwindet mit Beendigung der Titration. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 183–85. [13/7.*])

DÜSTERBEHN.

W. Kohen, *Über eine Verunreinigung des Kaliumcarbonats*. Reines Kaliumcarbonat zeigt nach dem Glühen eine stärkere Cl -Rk. als vorher. Der Grund ist das Vorhandensein von Chlorat. Der Vf. empfiehlt bei der Prüfung reiner Reagenzien die Aufnahme der Prüfung auf Chlorat. (Chem.-Ztg. 38. 898. 14/7. Chem.-analyt. Lab. Dr. C. BISCHOFF. Berlin.)

JUNG.

E. Bosshard und W. Huggenberg, *Zur Bestimmung des freien Ätzalkalis in Seifen*. Die Vf. sind im Gegensatz zu HEERMANN (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 135; C. 1914. I. 1307) nach wie vor der Ansicht, daß die bei der Unters. der gleichen Seife erhaltenen Unterschiede nicht oder nur zum geringsten Teil durch Ungleichmäßigkeiten der Zus. der Proben bedingt waren. — Bei der Methode der Vf. empfiehlt es sich, bei dunkel gefärbten Seifen nach dem Zusatz von Bariumchlorid einen Überschuß von $1/40$ -n. Stearinsäure zuzufügen und diesen dann mit alkoh.

NaOH zurückzutitrieren, da sich auf diese Weise die Endrk. besser erkennen läßt. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 456. 21/7. [13/5.] Techn. chem. Lab. Techn. Hochschule. Zürich.) JUNG.

Henryk Wdowiszewski, *Über die Bestimmung von Magnesia in Magnesiten*. Die Methode von J. MAYERHOFER (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 592; C. 1908. I. 1853) zur Best. von *Magnesia* liefert bei der Fällung in der Wärme zu niedrige, in der Kälte zu hohe Werte. Beim einmaligen Fällen der phosphorsauren Ammoniakmagnesia wird beim Glühen der Platintiegel merklich angegriffen. Wird der kalt gefällte Nd. noch einmal in HCl gelöst u. mit Ammoniak gefällt, erhält man nach dem Glühen richtige Resultate; der Platintiegel wird nicht angegriffen. (Chem.-Ztg. 38. 949—50. 25/7. Permaer Kanonenkronfabrik Motowilicha.) JUNG.

Alexander Friedmann, *Die Zerstörung der organischen Substanz nach der Methode von Fresenius-Babo bei vorheriger Behandlung mit Antiformin, und die Bestimmung kleinster Bleimengen in den so behandelten Organen*. Die bei 105° getrockneten Organe werden pulverisiert und mit 50%ig. Antiforminlg. verrührt; nach 24 Stdn. erwärmt man auf 80°, versetzt mit konz. HCl und KClO₃ und behandelt weiter nach der Methode von FRESENIUS und BABO. Die Best. des Bleis geschieht nach dem jodometrischen Verf. von B. KUHN. (Ztschr. f. physiol. Ch. 92. 46—52. 14/7. Königsberg. Hygien. Inst. d. Univ.) HENLE.

H. C. Holtz, *Nochmals die Anomalien bei der Analyse der Platinminerale*. (Vgl. Ann. Chim. [8] 27. 559; C. 1913. I. 561). Entgegnung auf die Kritik von W. WUNDER und V. THURINGER (Ann. Chim. [8] 30. 164; C. 1913. II. 1251). Die Frage, ob in dem verarbeiteten Mineral wirklich ein neues Element enthalten ist oder nicht, hofft Vf. durch die in Vorbereitung befindlichen spektroskopischen Unterss. von PINA entscheiden zu können. (Ann. Chim. [9] 2. 56—63. Juli. Turin.) DÜSTERBEHN.

E. P. Häussler, *Eine neue Farbenreaktion auf Citronensäure*. Die Rk. von Vanillin in wss., alkoh. Lsg. mit Citronensäure (S. 86) eignet sich zum Nachweis von Citronensäure neben Wein-, Äpfel-, Oxal-, Malon-, Benzoe-, Salicyl-, Essig-, Milch-, Bernstein- und Teresantalsäure, da diese SS. die Rk. nicht geben. Die betreffende Lösung wird mit alkoh. Vanillinlg. zur Trockene eingedunstet, einige Tropfen verd. H₂SO₄ zugesetzt und 10—15 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Bei Ggw. von Citronensäure entsteht stark violette Färbung. Der Rückstand löst sich in W. mit grüner Farbe, die nach Zusatz von Ammoniak in ein starkes Rot übergeht. Die Grenze der Empfindlichkeit der Rk. liegt zwischen 0,002 n. 0,001 g Citronensäure. Neben anderen SS. läßt sich die Citronensäure noch in Mengen von 0,05—0,02 g nachweisen. Zuckerarten und Eiweißsubstanzen stören die Rk. und müssen vor Anstellung der Rk. entfernt werden. (Chem.-Ztg. 38. 937. 23/7.) JUNG.

A. Gillet, *Vergleichende Untersuchung der verschiedenen Verfahren der Zuckerinversion*. Das Ergebnis ist, daß das Verf. von H. PELLET unter Anwendung von SO₂ im Überschuß bei größter Genauigkeit am einfachsten und leichtesten auszuführen ist und deshalb allein zur Anwendung kommen sollte. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 31. 992—1033. Juni.) RÜHLE.

G. Knappe, *Eine Methode zum schnellen Nachweis eines Wasserzusatzes in der Milch*. Es werden 10 ccm Milch durch einen Tropfen Lablg. durch Erwärmen auf 35—40° zum Gerinnen gebracht. Dabei muß die Milch mit einem Platindraht

gerührt werden, um das Casein in kleine Stücke zu teilen. Darauf gießt man das Ganze in ein Drahtnetz, das in einem Röhrchen steckt, in welches das Serum abfließen soll; das Röhrchen ist in seinem unten verjüngten Teil in 10 cem geteilt. Man hat es mit einem Wasserzusatz zu tun, sobald die Fl. im Röhrchen über 8 cem steigt. (Chem.-Ztg. 38. 941. 23/7. Lab. d. städt. Sanitätskommission Riga.)

JUNG.

G. Bümning, *Über die Bestimmung von Lebertran in Emulsionen*. Nach einer Zusammenstellung der neueren Literatur gibt Vf. folgende neue Methode zur Best. von Lebertran in Emulsionen: 1—2 g Emulsion werden in einem 50 ccm-Erlenmeyer mit 10 ccm 5%ig. HCl gelinde erwärmt, bis alle Schleimstoffe gel. sind, und das Fett sich klar abgeschieden hat. Umfüllen in ein Arzneiglas von 100 ccm Fassungsvermögen, Kolben mit je 30 ccm Ä. und PAe. nachwaschen, Glas fest verschließen und nach kräftigem Schütteln unter Stehen auf dem Stopfen absitzen lassen. Durch gelindes Erwärmen Überdruck in der Flasche erzeugen, was. Fl. durch vorsichtiges Lüften des Stopfens bis auf ca. 1 ccm abfließen lassen, zugeben von 0,5 g Traganthpulver und umschütteln. Äth. Lsg. abgießen, Flasche mehrmals mit 10 ccm Ä. + PAe. nachspülen, Lsg. vereinigen und abdestillieren. Rückstand $\frac{1}{2}$ Stde. bei 100° trocknen. (Apoth.-Ztg. 29. 695—97. 1/8. Bonn.) GRIMME.

R. Dubrisay und X. Rocques, *Capillaruntersuchung der Neutralisation der Weine*. (Vgl. R. DUBRISAY, S. 82.) Die l. c. beschriebene Methode ist in ihrer ursprünglichen Form zur Best. der Gesamt- und fixen Acidität der Weine nicht geeignet. Die Arbeitsweise wurde deshalb wie folgt abgeändert. Die zu analysierende Fl. wird in ein Gefäß von etwa 300 ccm Fassungsvermögen gebracht. Im Inneren dieses großen Gefäßes befindet sich ein kleineres ohne Boden, in welches die gebogene Pipette eintaucht. Diese Pipette ist in $\frac{1}{20}$ ccm eingeteilt; der obere Teil derselben trägt einen mit einer Klemme versehenen Gummischlauch. Man bringt die zu analysierende Fl. in das große Gefäß, läßt die Natronlauge aus einer Bürette unter Umrühren in den Raum des kleineren Gefäßes einfließen und liest an der Graduierung der Pipette die Anzahl Tropfen ab, welche dem Auslauf eines passenden Volumens, z. B. 1 ccm, der in der Pipette enthaltenen Fl. entspricht. Das Vaselineöl ist durch Bzl. ersetzf. — Man kann bei dieser Arbeitsweise die Neutralisationskurve eines Weines in $\frac{1}{2}$ Stde. feststellen.

Die Resultate lassen erkennen, daß die Kurven der Naturweine und der mit 10% und selbst mit 5% W. verd. Weine sich deutlich voneinander unterscheiden. Man wird diese Kurven ohne Zweifel zur graphischen Best. des Neutralisationspunktes eines Weines benutzen können. In gewissen schwierigen Fällen wird man die Capillarmethode mit Nutzen beim Vergleich zweier Weinproben verwerten. (Ann. des Falsifications 7. 341—46. Juli.) DÜSTERBEHN.

N. Tarugi, *Über ein Reinheitskriterium für Essig*. Zusätze von Mineralsäuren oder Essigsäure zu Gärungsessig lassen sich nach Verss. des Vfs. leicht aus der Leitfähigkeit der Probe vor und nach der Neutralisation bestimmen, indem man den vor der Neutralisation gefundenen Wert = M in den nach der Neutralisation gefundenen Wert = M₁ dividiert. Gärungsessig gibt hierbei Werte von 6,66—9,98, im Mittel 7,94, Zusätze von Mineralsäuren drücken das Verhältnis herab, solche von Essigsäure erhöhen dasselbe. (Boll. Chim. Farm. 53. 129—37. 28/2.) GRIMME.

Heinrich Lüers, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Säure in Würze und Bier*. Da die elektrometrische Methode zur Säurebest. in Bier und Würze die Vorkenntnisse eines geschulten Chemikers erfordert (vgl. Ztschr. f. ges. Brauwesen 37. 210; C. 1914. I. 2069), so hat der Vf. ein einfaches colorimetrisches

Verf. ausgearbeitet. Als Indicator wurde Phenolphthalein gewählt, denn bei der Titration auf deutliches Rot ist der Punkt erreicht, bei dem alles vorhandene Phosphat als sekundäres vorliegt. (Bei der Neutralität auf Lackmuspapier sind erst 50% des primären Phosphats in sekundäres übergeführt.) Als Standardlösung diente eine Lsg. von 11,876 g Na_2HPO_4 in 1 l W., welche mittels organischer Farbstoffe auf den durch 5 ccm Phenolphthalein (0,5 g im l) hervorgerufenen Farbton gebracht wurde. Zur Ausführung der Best. dient ein von der Firma F. HELIGE in Freiburg i. Br. konstruiertes *Acidimetergefäß*, welches auf der Anwendung des WALPOLESchen Prinzips (vgl. ASHER SPIRO, Ergebnisse der Physiologie, 1912) beruht. Der App. besteht aus einem Kasten mit Guckloch und besitzt 4 Glaströge, von denen je 2 übereinander gestellt sind. In dem einen Trog befindet sich die Würze (oder Bier) + Indicator, darüber destilliertes W., in dem dritten Würze oder Bier, darüber die Standardlg. Die Titration wird bei zerstreutem Tageslicht vorgenommen (das Bier wird vorher entkohlensäuert durch Erwärmen auf 40°). Sobald bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH links und rechts der gleiche Farbton erreicht ist, gibt man auch in den Trog unter der Standardlg. die gleiche Menge NaOH und titriert nochmals auf völlige Farbgleichheit. (Dies ist erforderlich, weil unter dem Einfluß des Alkalis eine Farbenzunahme, andererseits durch die Zunahme des Volumens eine Farbenabnahme eintritt.) Durch Verwendung des WALPOLESchen Prinzips ist die Eigenfarbe der Lsg. und alle bei der Titration sich ergebenden sekundären Veränderungen weitgehend ausgeschaltet. Der Vf. schlägt vor, alle nach dieser Methode bestimmten Säurezahlen mit *col* zu bezeichnen, für die elektrometrisch ermittelten Zahlen die Bezeichnung *el* einzuführen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 37. 334—37. 27/6. Weihenstephan.) SCHÖNFELD.

G. Fromme, *Die Wertbestimmung von Traganthpulver mit Kupferoxydammoniak*. Bei einer Nachprüfung der FREYSchen Methode (Pharm. Post 46. 812; C. 1913. II. 1521) hat Vf. u. a. festgestellt, daß sich eine Lsg. von arabischem Gummi in 10 Tln. Kupferoxydammoniak durch stärkere Verdünnung mit diesem Lösungsmittel dauernd trübt, so daß dann wechselnde Mengen von Gummi ungelöst bleiben. Nur wenn von vornherein reines Gummi in Form eines Schleimes mit Kupferoxydammoniak gemischt wird, bleibt es in jeder Menge gel. Im übrigen folgert Vf. aus seinen zahlreichen Verss zur Ausarbeitung einer brauchbaren Arbeitsweise, daß die Kupferoxydammoniakmethode uns noch kein unzweifelhaft sicheres Mittel zur Wertbest. des Traganthpulvers an die Hand gibt. (Apoth.-Ztg. 29. 617—19. 8/7. Halle a. d. S.) DÜSTERBEHN.

Utz, *Untersuchung des Harnes*. (Vgl. Utz, Pharm. Post 46. 529; C. 1913. II. 719.) Fortschritte im Jahre 1913. (Pharm. Post 47. 447—52. 24/6. 459—61. 27/6. 471—74. 1/7. Chem. Abteilung des hygienisch-chemischen Lab. der K. Bayr. militärärztlichen Akademie, München.) PFLÜCKE.

Adolf Mayrhofer, *Mikrochemischer Nachweis von Hydrastin und Berberin in der Pflanze*. Zum mikrochemischen Nachweis der genannten Alkaloide diente eine wss. Pikrolonsäurelg. Vorverss. ergaben, daß Pikrolonsäure noch in einer Hydrastinchloridlg. 1:15000, in einer Berberinsulfatlg. 1:30000, in einer Hydrastininchloridlg. 1:500 Ndd. beim Reiben der Glaswandung hervorrufft. Ein Tropfen einer 1%ig. wss. Hydrastinchloridlg. gibt mit einem Tropfen Pikrolonsäurelg. auf dem Objektträger einen amorphen, gelben Nd., der durch gelindes Erwärmen unter Zusatz von einem Tropfen A. kristallinisch wird. Die größeren Krystalle erscheinen u. Mk. hellgelb, die kleineren fast farblos und bilden ziemlich breite, an den Enden wie abgebrochen oder gespalten erscheinende Nadeln, oft mit pinsel-

artigen Ansätzen. Diese Nadeln bilden Kreuze, kleine Sterne, Rosetten und rutenförmige Büschel. — Eine 1⁰/₆ig. Berberinsulfatlsg. gibt bei dem gleichen Verf. intensiv gelb gefärbte Krystalle in Form zierlicher, reich verzweigter Dendriten, Sterne mit gelbem Mittelpunkt und langen Fäden. Daneben finden sich auch gelbe, schollenförmige Klumpen und bisweilen auch feine, viereckige Blättchen. — Aus einer 1⁰/₆ig. Hydrastininchloridlsg. konnten Sternchen mit langen, dünnen Fäden erhalten werden.

Während die Resultate im Lösungstropfen unter Anwendung wss. Pikrolonsäurelsgg. nicht besonders befriedigend waren, konnten mit Hilfe eines Gemisches aus 2 Tln. gesättigter, wss. Pikrolonsäurelsg., 1 Tl. Glycerin und 1 Tl. A. in den Schnitten sehr schöne, deutliche Krystalle erhalten werden. Zur Sicherstellung zweifelhafter Krystallbildungen dienten folgende Verf. Glycerinhaltige Jodtinktur (1 + 1) reagiert mit den Berberin-pikrolonatkrystallen unter Braun- bis Schwarzfärbung, während die Hydrastin-pikrolonatkrystalle unverändert bleiben. Frisch bereitete Perhydratschwefelsäure löst die Berberin-pikrolonatkrystalle mit brauner Farbe, die Hydrastin-pikrolonatkrystalle dagegen farblos.

Im Fluoreszenzmikroskop ist Hydrastininchlorid noch in einer Verdünnung von 1:300000000 erkennbar. Die Krystalle des Hydrastins erscheinen im Fluoreszenzmikroskop in weißer bis hellvioletter Farbe, die Berberin-krystalle dagegen glänzend gelb. — Die Unters. der lebenden Pflanzen ergab folgendes. Als Hauptsitz der beiden Alkaloide können die Haupt- und Nebenwurzeln gelten. Der Alkaloidgehalt nimmt von den Wurzeln aus durch die Stengel zu den Blättern bedeutend ab. In unreifen Samen konnten nur Spuren von Alkaloid nachgewiesen werden. Hydrastinin fehlte der ganzen Pflanze. (Pharm. Post 47. 547—51. 22/7. Wien, Pharmakogn. Univ.-Inst.)

DÜSTERBEHN.

Raffaello Pajetto, *Über die Probe der italienischen Pharmakopöe auf Aldehyd in Chloroform.* Die italienische Pharmakopöe schreibt vor, daß Chlf. beim Schütteln mit festem KOH innerhalb 12 Stdn. keine Gelbfärbung annehmen darf. Nach Verss. des Vfs. besteht diese Forderung nicht zu Recht, da KOH aus der zur Konservierung unbedingt zuzusetzenden kleinen Menge A. Aldehyd bilden kann, welches dann in oben geschilderter Weise reagiert. (Boll. Chim. Farm. 53. 161—62. 14/3. Dergano. Lab. von C. ERBA.)

GRIMME.

R. Goerlich, *Zur Wertbestimmung des Liqu. Cresoli saponat. D. A.-B. V. Vf.* kritisiert das vom Arzneibuch vorgeschriebene Verf. zur Kresolbest. Notwendig sei auch eine Wertbest. des Seifenkörpers, bestehend in der Best. der Gesamtalkalinität, der quantitativen Fettsäurebest., dem Glycerinnachweis und der Charakterisierung der Fettsäuren durch Best. der Jodzahl. Bei der Wasserdampfdest. der durch verd. H₂SO₄ abgespaltenen Kresole genüge es nicht, bis zum klaren Übergehen der Fl. zu destillieren, ebenso sei die vor dem Ausäthern des Destillats dieses zuzusetzende Kochsalzmenge zu gering etc. Vorgeschlagen wird, eine Probe des Liquor im Verhältnis 1:200 zu verdünnen, mit verd. H₂SO₄ zu zerlegen, die Fl. mit etwas Talkum durchzuschütteln, zu filtrieren und einen aliquoten Teil des Filtrats in üblicher Weise mit Kaliumbromidbromatlsg. zu titrieren. (Pharmaz. Ztg. 59. 580—82. 22/7.)

DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

August Harpf, *Das deutsche Kontaktverfahren.* Besprechung der in Deutschland gebräuchlichen Schwefelsäurekontaktverfahren. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 62. 281—85. 23/5.)

SCHÖNFELD.

Camille Matignon, *Synthese des Ammoniaks aus dem Aluminiumnitrid*. Besprechung des Verf. nach SERPEK zur Darst. reiner Tonerde aus Bauxit unter gleichzeitiger Gewinnung von Ammoniak u. der im Fabrikbetrieb zur Ausführung dieser Methode eingeführten Einrichtungen. (Chem.-Ztg. 38. 894—95. 14/7. u. 909 bis 910. 16/7. Paris.) JUNG.

Otto N. Witt, *Untersuchungen über Selengläser*. (Vortrag auf der II. Hauptversammlung der techn.-wissenschaftl. Abt. des Verbandes keramischer Gewerke in Deutschland.) Der Vf. bespricht die Verwendung des Selens zur Glasfärbung, den Nachw. von Se in Gläsern usw. (Sprechsaal 47. 444—45. 2/7.) SCHÖNFELD.

A. Rzehulka, *Die kontinuierliche Gewinnung von metallischem flüssigen Zink im Schachtofen*. Erörterungen über die Gründe, welche es unmöglich machen, bei dem heutigen Stande der Technik Zinkerze im Schachtofen in rationeller Weise zu fl. Zink zu reduzieren. (Chem.-Ztg. 38. 895—97. 14/7. und 937—39. 23/7. Borsigwerk O.-S.) JUNG.

C. Nicolescu Otin, *Neue Beiträge zur Metallurgie des Kupfers aus der Römerzeit in den Ländern, die hauptsächlich von Rumänen bewohnt waren*. In Verfolg früherer Arbeiten (Bull. de l'Acad. Roum. 1. 297; C. 1913. II. 95) bringt Vf. ausführliche Analysen einer Reihe alter Kupfergeräte. Betreffs Einzelheiten s. Original. (Ann. scient. Univ. Jassy 8. 141—55. Mai.) GRIMME.

H. Pellet, *Das Vorkommen reduzierender Zucker bei der Herstellung von Rohrzucker aus Zuckerrohr*. Wie früher (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 239; C. 1913. I. 472) für die Zuckerrübe, bespricht Vf. jetzt für das Zuckerrohr das V. reduzierender Zucker. Es zeigt sich, daß das frische Zuckerrohr stets reduzierenden Zucker enthält. Vf. bespricht die verschiedenen Umstände, die auf einen größeren oder geringeren Gehalt der verschiedenen Prodd. der Rohrzuckerfabrikation an reduzierendem Zucker von Bedeutung sind. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 981—91. Juni.) RÜHLE.

Oskar Steiner, *Kurzer Jahresbericht über die Fett- und Seifenindustrie im Jahre 1913*. Übersicht der Literatur. (Seifenfabrikant 34. 676—79. 24/6.) SCHÖNFELD.

Rudolf Ditmar, *Schwefelchlorürte und geschwefelte Öle (Faktise)*. Es wird die Darst. u. Verwendung von weißem u. braunem Faktis besprochen und die Patentliteratur angeführt. (Seifenfabrikant 34. 613—15. 10/6. Graz.) SCHÖNFELD.

Welwart, *Harzhaltige Seifen in der Textilindustrie*. Die Angaben von SCHWARZ (Chem.-Ztg. 37. 752; C. 1913. II. 549) über das Vorkommen von Harz in Sulfurölen hält der Vf. für unrichtig. (Seifenfabrikant 34. 615—16. 10/6. Wien.) SCHÖNFELD.

Rich. Stangassinger, *Die industrielle Verwendung der Riechstoffe wegen ihrer geruchlichen und geschmacklichen Eigenschaften*. Überblick über die Bedeutung u. Anwendung der natürlichen und künstlichen Riechstoffe besonders auf dem Gebiete der Seifenindustrie, Parfümerie, der Nahrungs- u. Genußmittel etc. (Seifensieder-Ztg. 41. 729—31. 24/6. 806—9. 8/7. 896—98. 28/7. 928—29. 5/8.) SCHÖNFELD.

L. Gurwitsch, *Chemie und Technologie des Erdöls im Jahre 1913*. Zusammenfassung neuerer Untersuchungsergebnisse und Methoden, sowie der Resultate, die in Fabrikbetrieben sich ergeben haben. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 441—47. 21/7. [25/5.] St. Petersburg.) JUNG.

J. K. v. Trautenberg, *Zur Frage der optischen Aktivität des Erdöls*. Die öligen Destillationsprodd. des Cholesterins, deren Benzinlg. dem Erdöl ähnlich ist, reagieren beinahe ganz mit Formalin und H_2SO_4 , lösen sich sehr leicht in H_2SO_4 u. addieren Br. Demnach sind diese Prodd. ungesättigte Verb. (Chem.-Ztg. 38. 950. 25/7. Techn. Lab. der Kais. Univ. Moskau.) JUNG.

William Mason, *Die Abscheidung der Carbonsäure aus den Ölen der Kohlen- teerdestillation*. Der Vf. beschreibt an der Hand einer Abbildung ein Verf. zur Abscheidung von Carbonsäure, welches in der Behandlung des Leichtöles mit $NaOH$ u. darauffolgender Behandlung des Phenolnatriums mit CO_2 besteht. (Chem.-Ztg. 38. 732. 9/6. Oxford.) SCHÖNFELD.

Patente.

Kl. 6b. Nr. 277731 vom 1/11. 1912. [24/8. 1914].

Hans Zirngibl, Solln b. München, *Verfahren zum Auslaugen von Hopfen*, dadurch gekennzeichnet, daß die nach dem Auskochen des Hopfens erhaltenen Hopfentreiber mit der fertig verzuckerten Maische des nächsten Sudes zusammen in den Läuterbottich gebracht und so ausgelaugt werden.

Kl. 12h. Nr. 277433 vom 10/12. 1912. [24/8. 1914].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Verfahren und Einrichtung zur Elektrolyse von Salzlösungen*, wobei an der einen oder auch an beiden Elektroden Gase entwickelt werden, dadurch gekennzeichnet, daß das entwickelte Gas in einem in der Hauptsache aus flüssigkeitsdurchlässigen Stoffen hergestellten Elektrodenraum zusammengehalten wird, um zur Wegführung des mitgerissenen, durch den Filterstoff stetig nachdringenden Elektrolyten in eine Auffangvorrichtung zu dienen.

Kl. 12i. Nr. 277434 vom 19/9. 1913. [22/8. 1914].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 21/9. 1912 ist beansprucht.)

Société anonyme l'Oxydrique française, Paris, *Element für filterpressenartige Wasserelektrolysiervorrichtungen*. Es wird eine saumlose, aus Asbesttuch herausgeschnittene Scheidewand zwischen zwei Weichholzrahmen eingeklemmt, welche in eine umgebördelte, aus dünnem Wellen-, Rillen- o. dgl. Blech gebildete Elektrodenplatte eingedrückt werden, die mit Öffnungen für die Gase und die Fl versehen ist.

Kl. 12i. Nr. 277501 vom 30/11. 1913. [22/8. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 254593; früh. Zus.-Pat. Nr. 262831; C. 1913. II. 727.)

Friedrich Bergius, Hannover, und Chemische Fabrik Act.-Ges. vorm. Moritz Milch & Co, Posen, *Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens zur Darstellung von Wasserstoff gemäß Patent 254593*, bestehend aus einem Druckgefäß, in dem eine Batterie von Reaktionseinzelzylindern derart angeordnet ist, daß jeder der Einzelzylinder unter eine im Deckel des Druckgefäßes vorgesehene Einfüllöffnung vom Querschnitt eines Einzelzylinders gebracht werden kann.

Kl. 12k. Nr. 277525 vom 17/9. 1910. [18/8. 1914].

Johan Hjalmar Lidholm, Alby, Schweden, *Verfahren zur technisch vollständigen Gewinnung von Ammoniak aus Kalkstickstoff* durch Erhitzen mit W. unter

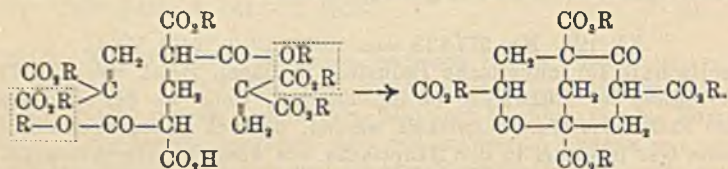
Druck, gekennzeichnet durch die Ggw. von Alkalihydroxyden oder -carbonaten bei dieser Erhitzung des Kalkstickstoffs oder der aus ihm durch Einw. von warmem W. erhaltenen Stickstoffverb.

Kl. 12k. Nr. 277526 vom 7/8. 1912. [21/8. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Herstellung von reinem, flüssigem oder gasförmigem Ammoniak. Es hat sich gezeigt, daß das katalytisch unter Druck erzeugte Ammoniak, selbst wenn es mittels W. unter Druck absorbiert und aus diesem wieder ausgetrieben, mehr oder weniger, insbesondere durch Wasserstoff und Stickstoff, die darin gelöst sind, verunreinigt ist und daß die Anwesenheit dieser Gase für verschiedene Verwendungszwecke nachteilig ist. Man erhält ein völlig reines Ammoniak, wenn man das mit Stickstoff und Wasserstoff verunreinigte fl. Ammoniak einer fraktionierten Destillation unter Druck unterwirft.

Kl. 12o. Nr. 277467 vom 3/5. 1913. [18/8. 1914].

Hans Meerwein, Bonn a. Rh., Verfahren zur Darstellung bicyclischer β -Diketontetracarbonsäureester. Es wurde gefunden, daß ein Gemisch von Methylendimalonsäureestern mit mono- oder bimolekularen Methylene-monomalonsäureestern beim Behandeln mit alkal. Kondensationsmitteln in bicyclische β -Diketontetracarbonsäureester [Bicyclo-(1,3,3-)nonandion-2,6-tetracarbonsäureester, 1,3,5,7] übergehen:



Es ist nicht erforderlich, von einem fertigen Gemisch von Methylendimalonsäureester und Methylene-monomalonsäureester auszugehen, vielmehr können Substanzen, die unter den angewandten Reaktionsbedingungen ein derartiges Gemisch liefern, durch Behandeln mit alkal. Kondensationsmitteln in die genannten Bicyclo-(1,3,3-)nonandion-2,6-tetracarbonsäureester-1,3,5,7 umgewandelt werden. Hierher gehören die durch Kondensation von Formaldehyd mit Malonsäureester entstehenden Verb., mono- und dimolekulare Methylene-monomalonsäureester, Methylendimalonsäureester und Penta- $\alpha_1, \gamma_1, \delta_1$ -hexacarbonsäureester ferner Gemische von Methylenechlorid, -bromid oder -jodid, Chlormethyläther usw. mit Malonsäureester oder deren Metallverb. — Das durch Kondensation von Formaldehyd mit Malonsäuremethyl-ester erhaltene Gemisch von Methylene-monomalonsäuremethyl-ester (mono- u. dimolekular), Methylendimalonsäuremethyl-ester und Penta- $\alpha_1, \gamma_1, \delta_1$ -hexacarbonsäuremethyl-ester gibt mit Natriummethylat Bicyclo-(1,3,3-)nonandion-2,6-tetracarbonsäure-1,3,5,7-tetramethyl-ester, farblose Prismen (durch aufeinanderfolgende Krystallisation aus Bzl. und Methylalkohol), F. 163—164°.

Kl. 12q. Nr. 277540 vom 6/8. 1913. [21/8. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Alkylaminoacylbrenzcatechinen, dadurch gekennzeichnet, daß man Arylsulfosäurehalogenide auf Salze der Aminoacylbrenzcatechinäther u. Alkalicarbonate in Ggw. von indifferenten Lösungsmitteln, wie Aceton, bei Wasserbadtemp. unter vorsichtigem Zusatz von W. einwirken läßt, die gebildeten Arylsulfoderivate alkyliert u. die so erhaltenen Arylsulfoalkylaminoacylbrenzcatechinäther mit verseifenden Mitteln behandelt. *p*-Toluolsulfaminoacetoveratol, aus salz-

saurem Aminoacetovertrol, *p*-Toluolsulfochlorid und NaHCO_3 in Aceton beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Zusatz von W., weiße oder schwach rosa gefärbte Blättchen aus A., F. 148°; liefert mit CH_3J und KOH in Methylalkohol *p*-Toluolsulfomethylaminoacetovertrol, weiße oder schwach rosa gefärbte Nadeln aus A., F. 130°, das beim Verseifen mit konz. HCl bei 130° unter Druck nach dem Fällen mit Bleiacetat und entbleien des Filtrats mit H_2S in das *Methylaminoacetovertrol*, Chlorhydrat, F. 243°, übergeht. — *p*-Toluolsulfaminopropiovertrol, aus salzsaurem Aminopropiovertrol, derbe Krystalle aus A., F. 116°. — *Toluolsulfomethylaminopropiovertrol*, weiße Blättchen aus A., F. 134°. — α -*Methylaminopropiovertrol*, schwach braun gefärbtes Pulver, aus dem Chlorhydrat in W. und NH_3 , F. 201°, wl. in organischen Fl.

Kl. 12r. Nr. 277502 vom 9/7. 1913. [19/8. 1914].

Anton Markl, Prag-Zizkow, *Verfahren zur Herstellung eines flüssigen Brenn- und Leuchtstoffes aus Neutralteer beliebiger Herkunft oder aus dem fl. Rückstand*, der sich nach dem Abdestillieren der flüchtigen Teerbestandteile ergibt, wobei der Teer nach vorübergehender Behandlung mit einer Base destilliert wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial mit einer stark verd. wss. Alkalilsg. gemengt und hierauf einige Zeit stehen gelassen, die sodann abgezogene Teerschicht einer Dest. unterworfen und die nach dem Übergehen von W. abdestillierende ölige Fraktion gesondert aufgefangen wird, wodurch man ein sehr dünnflüssiges, schwach riechendes Prod. von hohem Heizwert gewinnt, während der Rückstand Asphaltpech liefert.

Kl. 12r. Nr. 277602 vom 6/2. 1913. [24/8. 1914].

George Llewellyn Davies und Walter Edwin Windsor-Richards, London, *Verfahren zur Abscheidung eines pechähnlichen Stoffes, der zur Herstellung säure-, alkali- und hitzebeständiger, sowie stark isolierender Farben o. dgl. geeignet ist*, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach dem Verf. des Patents 274639 (C. 1914. II. 99) gewonnenen „leichteren Öle“ dem gleichen Verf. noch einmal unterwirft, oder mit größeren Mengen Terpentinöl o. dgl. versetzt und das hierbei abgeschiedene dunkelbraune Öl destilliert, oder daß man die leichteren Öle direkt der Dest. unterwirft.

Kl. 21g. Nr. 277719 vom 15/2. 1913. [25/8. 1914].

Gioachino Carlo Precerutti, Turin, Italien, *Verfahren zur Radioaktivierung beliebiger Gegenstände aus Glas*. Bei der Herst. der betreffenden Gegenstände wird eine radioaktive Substanz mit Ausgangsstoffen innig gemischt und die Mischung auf 200—250° erhitzt.

Kl. 22a. Nr. 277528 vom 14/9. 1912. [21/8. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Entwicklungsfarbstoffs für Baumwolle*. Es wurde gefunden, daß man einen wertvollen Baumwollazofarbstoff erhält, wenn man die Tetrazoverb. des 3,5,3',5'-Tetrachlor-4,4'-diaminodiphenylharnstoffs umsetzt mit 2 Mol. *m*-Phenylendiaminsulfosäure. Dieser Farbstoff ist dadurch ausgezeichnet, daß er, auf Baumwolle aufgefärbt und mit diazotiertem *p*-Nitranilin entwickelt, ein sehr waschechtes Orange liefert, das den Vorzug vorzüglicher Ätzbarkeit besitzt.

Kl. 22a. Nr. 277571 vom 26/10. 1912. [21/8. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von lichtechten Baumwolläzofarbstoffen*. Man erhält wertvolle Baumwollazofarbstoffe, wenn man Diazoverb. von aromatischen Aminosulfosäuren und

deren Derivaten kombiniert mit *o*-Amino-*m*-xylenolalkyläthern ($\text{CH}_2 : \text{CH}_2 : \text{OR} : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4 : 5$), die erhaltenen Monoazofarbstoffe weiterdiazotiert und mit Aminonaphtholsulfosäuren oder deren Derivaten kombiniert. Die so erhältlichen Farbstoffe zeichnen sich durch vorzügliche Lichtechtheit aus.

Kl. 22r. Nr. 277504 vom 18/3. 1913. [18/8. 1914].

Bayerische Akt.-Ges. für chemische und landwirtschaftlich-chemische Fabrikate, Heinrich Hackl und Hugo Bunzel, Heufeld, Oberbayern, *Gelbe bis braune Farbkörper aus Schwefeleisen*. Es wurde gefunden, daß aus hydratischen Schwefeleisenverbb., wie sie entstehen z. B. durch Fällung einer Schwefelalkali- oder Erdalkalilauge mit einer Eisenoxydul- oder Eisenoxydsalzlsg., durch Oxydation mit Luft ein *Eisenhydrat* erhalten wird, das als Farbkörper den natürlichen Ocker übertrifft.

Kl. 22g. Nr. 277546 vom 14/11. 1913. [19/8. 1914].

Theodor Daumiller, Großauheim a. M., *Rostschutzmasse zur Verhinderung des Festrostens der Gummireifenmängel an den Stahlfelgen*, gekennzeichnet durch eine Mischung von Graphit, Wasserglas und Glycerin.

Kl. 22g. Nr. 277604 vom 3/12. 1912. [19/8. 1914].

Rudolf Eberhard, München, *Verfahren zur Herstellung von Imprägnierungs-, Farbenbinde-, Anstrich- und Anstrichzusatzmitteln*. Es werden solche Metallverbb. (mit Ausnahme von Quecksilbersalzen), die sich in Ä., Ätheralkohol, in Schwefelkohlenstoff oder anderen Lösungsmitteln, sowie in Ölen lösen, nach ihrer chemischen Zus. von Sauerstoff u. Kohlensäure nicht angegriffen, außerdem auch nicht zur Herst. ölsaurer u. harzsaurer Metalloxyde Verwendung finden, z. B. Manganperchlorid, Übermangansäure, die Schwermetallverbb. der arsenigen S., sowie Arsensäure, z. B. Chromarsenit und Chromarseniat, ferner Antimonsäureanhydrid, Antimonsäure, Antimonpentachlorid, Zinnsäureanhydrid, Zinntetrachlorid, Bleitetrachlorid, auf vegetabilische, animalische oder mineralische Öle oder Fette oder deren Oxydations- u. Destillationsprodukte, Wachsarten, Lacke, Harze oder deren Destillationsprodd., Erd- oder Montanwachse, Teer, Tran, Petroleum und dessen Destillationsrückstände, Milchsaftprodd., Bitumen (Asphalt), rohes Terpentinöl, Holzteer, Anilin oder KW-stoffen zur Erzielung entsprechender Lsgg. zur Einw. gebracht.

Kl. 22h. Nr. 277605 vom 8/2. 1913. [19/8. 1914].

Rudolf Lender, Neubabelsberg, *Verfahren zur Herstellung von Lacken und Firnissen aus Paracumaron und Parainden*. Wenn man das polymerisierte Cumaron und Inden mit Schwefel oder Chlorschwefel erhitzt, entsteht ein brauchbares Grundmaterial zur Herst. von Lacken und Firnissen.

Kl. 27a. Nr. 277674 vom 16/1. 1914. [25/8. 1914].

Oskar Metzdorff, Dortmund, *Wasserstrahlgebläse mit automatisch geregelter Wasserabfluß*. Die Regelung des Wasserabflusses findet durch ein Abschlußorgan statt, das durch einen Schwimmer bewegt wird.

Kl. 40a. Nr. 277679 vom 5/8. 1913. [25/8. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 226257; C. 1910. II. 1263.)

Albert Zavelberg, Hohenlohehütte, O.-Schl., *Verfahren zur Gewinnung von leicht oxydablen Metallen*, gekennzeichnet durch Teilung des Vorf. in zwei Stufen dergestalt, daß die Rk. bis zu einem Ausbringen von ungefähr 55% des vorhandenen

Metalles in einem Schacht durchgeführt und die heiße Charge in einen zweiten Schacht übergeführt wird, wo die Rk. beendet wird.

Kl. 40a. Nr. 277773 vom 12/1. 1913. [24/S. 1914].

Nitrogen Products Company, Providence, Rhode Island, V. St. A., *Verfahren der Gewinnung von Metallen der Alkalimetallgruppe durch Erhitzen einer sauerstofffreien Verbindung in Gegenwart eines Zersetzungsmittels*. Cyanverb. der Alkalimetalle (Cyanide, Ferrocyanide, Ferricyanide, Cyanamide usw.) werden durch Eisen, Aluminium, Magnesium und andere Metalle bei Rotglut so zerlegt, daß sie das Alkalimetall freigeben.

Kl. 40b. Nr. 277294 vom 18/4. 1913. [6/S. 1914].

Eduard Daniel Gleason, Brooklyn, New York. *Borkupfer*. Durch Einw. von Fluorbor auf geschmolzenes Kupfer gewinnt man Kupfer, das das Bor nach dem Gießen fein verteilt enthält, so daß solches *Borkupfer* dazu benutzt werden kann, um es in Mischung mit gewöhnlichem Kupfer und anderen Metallen zu legieren. Solches *Borkupfer* kann z. B. Legierungen von Kupfer und Blei oder Legierungen von Kupfer, Blei und Zinn zugesetzt werden, um eine innige Mischung dieser Metalle mit dem Bor zu erzielen und hierdurch Legierungen von einem gegebenen Gehalt an Kupfer verschiedene Härtegrade zu erteilen, je nach dem Gehalt an *Borkupfer*, den man der betreffenden Legierung zusetzt.

Kl. 48a. Nr. 277793 vom 12/9. 1911. [25/S. 1914].

Langbein-Pfanhauser-Werke Akt.-Ges., Leipzig-Sellerhausen, *Verfahren zur elektrolytischen Reinigung von Metallgegenständen, wie Drähten, Bändern, Blechen, Geflecht und ähnlichen Gegenständen*. Es wird das Arbeitsgut, als Anode geschaltet, schnell u. kontinuierlich durch einen nicht sauren Elektrolyten unter Verwendung hoher Stromdichten (über 30 Amp. pro Quadratdezimeter) hindurchgeführt.

Kl. 48a. Nr. 277834 vom 22/7. 1913. [25/S. 1914].

Thomas Reginald Davidson, Westmount, Canada, *Verfahren zur Reinigung von Metalloberflächen mit Hilfe von Schwefelsäure* als Vorbereitung für das Überziehen der Oberflächen mit Emaille o. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß die Metallgegenstände in konz. Schwefelsäure zwecks Verkohlung des Schmiermittels o. dgl. eingetaucht werden.

Kl. 78c. Nr. 277594 vom 23/8. 1913. [20/S. 1914].

Vereinigte Köln-Rottweiler Pulverfabriken, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen*, gekennzeichnet durch Verwendung von Hexanitroäthan für sich allein oder in Mischung mit anderen Stoffen. Es ist für sich allein durch heftigen Stoß oder Reibung nicht zur Explosion zu bringen, wohl aber durch eine Sprengkapsel. Es ist weiß, krystallinisch, beständig gegen Wärme u. Feuchtigkeit. Das Hexanitroäthan wird durch Nitrierung des Tetranitroäthankaliums gewonnen. Als Nitrierungsmittel dient ein Gemisch von rauchender Salpetersäure vom D. 1,52 und Schwefelsäure vom D. 1,84°. Die Nitrierung vollzieht sich glatt bei etwa 60°.

Kl. 78e. Nr. 277566 vom 15/2. 1913. [24/S. 1914].

Rheinisch-Westfälische Sprengstoff-Akt.-Ges., Köln, *Verfahren zur Herstellung von Zündsätzen für Gewehrzündhütchen und Zündhütchen kleinerer Handfeuerwaffen*. Es wurde gefunden, daß Schwefelstickstoff in Mischung mit einem Oxydationsmittel, z. B. Bleisuperoxyd, Bariumnitrat, Bleinitrat, Kaliumpermanga-

nat usw., weniger brisante Zündsätze liefert, die sich zur Herst. von Gewehrzündhütchen oder Zündhütchen für kleinere Handfeuerwaffen eignen.

Kl. 85c. Nr. 277702 vom 6/9. 1913. [25/8. 1914].

Adolf Hölken, Charlottenburg, *Verfahren zur Klärung von Abwässern unter Verwendung der aus dem verbrannten Abwasserschlamm durch Säuren wiedergewonnenen Fällungsmittel*. Zur Alkalisierung des Abwassers wird die aus der Schlamm-asche vor ihrer Behandlung mit S. durch Auslaugung gewonnene Pottasche verwendet, welche allein oder mit einer durch Auslaugen fremder Asche gewonnenen Pottasche dem Abwasser vor Einführung neuer oder der aus dem Abwasserschlamm gewonnenen Fällmittel zugesetzt wird.

Bibliographie.

- Holleman, A. F., Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Deutsche Ausgabe. 12. Auflage. Leipzig 1914. gr. 8. m. 3 Tafeln (1 koloriert) u. Figuren. Leinenband. Mark 10.
- Johannsen, A., Manual of Petrographic Methods. New York 1914. S. XXVIII and 649 pg. with 764 figures.
- Leduc, S., Die synthetische Biologie. Deutsche Übersetzung. Halle 1914. 8. Mark 5.
- Loria, S., Die Lichtbrechung in Gasen als physikalisches u. chemisches Problem. Braunschweig 1914. S. VI u. 92 SS. m. 1 Tafel u. 3 Figuren. Mark 3.
- Merz, J. L., Fehler und Krankheiten des Weines, deren Ursachen, Erkennung u. Heilung. Wien 1914. 8. VIII u. 108 SS. m. 18 Figuren. Mark 3.
- Muir, M. M. P., Story of Alchemy and the Beginnings of Chemistry. Re-issue. London 1914. XII. 180 pg. cloth. Mark 1,20.
- Pechmann, H. v., Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 14. Auflage, von W. Prandtl. München 1914. kl. 8. IV und 138 SS. m. 5 Figuren. Mark 2,40.
- Tafeln zur qualitativen chemischen Analyse. 14. Auflage, von W. Prandtl. München 1914. 8. 39 SS. Mark 1,40.
- Pickard, J. A., Modern Steel Analysis Selection of practical methods for the chemical analysis of Steel. London 1914. 8. 136 pg. with figures. cloth. Mark 3,70.
- Seemann, F., Leitfaden der mineralogischen Bodenanalyse. Wien 1914. gr. 8. IX u. 110 SS. m. 7 Tabellen, 3 Tafeln u. 39 Figuren. Leinenband. Mark 5.
- Sidersky, D., Brenneisfragen. Kontinuierliche Gärung der Rübensäfte; kontinuierliche Destillation und Rektifikation. Braunschweig 1914. 8. V u. 49 SS. m. 24 Figuren. Mark 1,60.
- Svedberg, T., Die Materie. Ein Forschungsproblem in Vergangenheit u. Gegenwart. Leipzig 1914. gr. 8. IV u. 162 SS. Mark 6,50.
- Weber, R., Handbuch der Ziegeleitechnik, enthaltend moderne Hilfsmittel u. Einrichtungen. Berlin 1914. gr. 8. XI u. 441 SS. m. 251 Figuren. Mark 11,50.
- Wimmer, H., Chemische Experimente zum Unterricht in der Chemie für Pharmazeuten. Berlin 1914. 8. kart. Mark 2,50.
- Zimmermann, S., Die Bierbrauerei der Neuzeit. Praktisches Handbuch für das Braugewerbe. Bartenstein 1914. gr. 8. m. Figuren. Leinenband. Mark 10.