Chemisches Zentralblatt.

1914 Band II. Nr. 12. 23. September.

Apparate.

G. W. Vinal und **S. J. Bates**, *Vergleich der Silber- und Jodvoltameter und Bestimmung des Wertes des Faraday.* Da das von WASHBURN und BATES (vergl. Journ. Americ. Chem. Soc. **34.** 1341; C. **1913.** I. 678) beschriebene Jodcoulometer sich ebenso gut bewährt hat wie das Silbervoltameter, schien es ein geeignetes Instrument für die Best. des Wertes des *Faraday* zu sein (d. h. derjenigen Elektrizitätsmenge, die bei elektrochemischen Vorgängen mit einem chemischen Äquivalent verbunden ist). Im Bureau of Standards ausgeführte Vergleichsversuche, bei denen derselbe Strom durch Silber- und Jodvoltameter ging, ergaben für das Verhältnis *Silber* : *Jod* den Wert 0,85017, der etwas höher ist als das Verhältnis der gegenwärtigen At.-Geww. (0,84998). Unter Benutzung der mit dem Silbervoltameter erhaltenen Resultate (1,11800 mg Ag = 1 Coulomb) berechnet sich das elektrochemische Äquivalent des Jods zu 1,31502 mg/Coulomb. Der Wert eines Faraday beträgt unter Zugrundelegung dieses elektrochemischen Äquivalents, sowie des At.-Gew. 126,92 für Jod 96,515 Coulomb. Aus dem At.-Gew. des Silbers u. dem definierten elektrochemischen Äquivalent des Silbers berechnet sich der Wert des Faraday zu 96,494 Coulomb. Der Mittelwert ist 96,504; Vff. empfehlen zur allgemeinen Annahme den Wert 96,500. (Journ. Franklin Inst. **177.** 337—38. März. Urbana, Ill. Washington, D. C. Bureau of Standards.) BUGGE.

Stuart J. Bates und **George W. Vinal**, *Vergleich der Silber- und Jodcoulometer und Bestimmung des Wertes des Faraday.* Ausführlichere Mitteilung über die im vorstehenden Referat in den Hauptresultaten wiedergegebene Unters. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36.** 916—37. Mai. [16/3.] Illinois Univ. Lab. of Phys. Chemistry und National Bureau of Standards.) BUGGE.

Rosa, **Vinal** und **McDaniel**, *Das Silbervoltameter. IV.* (III.: Bulletin of the Bureau of Standards **9.** Heft 201. 493; C. **1914.** I. 732.) Vff. haben eine vergleichende Unters. von *Voltametern* ausgeführt (Tonzellenvoltameter und Form von SMITH). Für die EMK. des Westonnormalelementes wird der Wert 1,01827 Volt bei 20° angegeben. Beide Voltameter ergaben übereinstimmende Resultate: $1{,}01826_7$ Volt (Tonzellenvoltameter) u. $1{,}01827_4$ (SMITHsche Form). Genau untersucht wurde die Frage des Einflusses der S. im Elektrolyt. Bei reinem Elektrolyt bewirkt S. eine Zunahme des Nd., wofür quantitative Beziehungen aufgefunden wurden. Bei verunreinigtem Elektrolyt sind die Ergebnisse unsicher. Es zeigte sich, daß die Wrkg. der S. nicht auf eine Abscheidung von Wasserstoffionen im Anfang der Abscheidung zurückgeführt werden kann. Seide erwies sich nicht empfehlenswert als Ersatz des Fließpapiers zur Umhüllung der Anode. Eine geeignet gereinigte Tonzelle ist ohne Einw. auf $AgNO_3$. Die Frage der Reinheit des Nd. ist infolge experimenteller Schwierigkeiten als noch nicht aufgeklärt zu betrachten; jedenfalls enthalten Ndd. aus sehr reinem $AgNO_3$, die ein vollkommen krystallines Aussehen

zeigen, nur sehr unbedeutende Einschlüsse. Eine Unters. des Verhältnisses zwischen dem Gewichtsverlust an der Anode und der Gewichtszunahme an der Kathode, ergab, daß unter günstigen Bedingungen Verlust und Zunahme sich hinreichend genau ausgleichen. Dies scheint die Annahme früherer Beobachter zu widerlegen, wonach an der Anode sekundäre Reaktionen stattfinden. (Journ. Franklin Inst. **177**. 338—39. März. Bureau of Standards.) BUGGE.

H. Seibert, *Ein neuer Thermoregulator für elektrische Heizung.* Die sehr einfache, im Original abgebildete Thermoregulierungsvorrichtung besteht aus einer in einer Schutzröhre befindlichen Bimetallfeder, die ihre Wrkg. auf einen Winkelarm mit Stellschraube ausübt. Eine Übersetzungsfeder, die die Bewegungen der Einstellschraube vervielfacht, schließt oder öffnet durch Kontakt den Heizstrom. Die Empfindlichkeit des Metallregulators entspricht $^1/_{10}$° C. Der Apparat wird bei H. SEIBERT, Werkstätte für Elektroheizung, in Berlin-Pankow angefertigt. (Chem.-Ztg. **38**. 888. 11/6.) PFLÜCKE.

Wilhelm Gluud und **Richard Kempf**, *Ein wirksamer Rührapparat.* Vff. beschreiben an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung einen App., der bei Abwesenheit von Gummi- und Korkstopfen für die verschiedensten Zwecke verwendbar ist und leicht in seine einzelnen Teile zerlegbar ist. Der App. ist auch für Nitrierungen und ähnliche Rkk. brauchbar, was, soweit bekannt, bisher bei keinem ähnlichen App. möglich war. Zu beziehen von Gebr. MUENCKE, Berlin NW, Schumannstr. 2. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 680. 15/7.; Chem.-Ztg. **38**. 1031. 22/8. DAVY-FARADAY-Lab. Royal Inst. u. Berlin-Dahlem.) RÜHLE.

Henri Vigreux, *Über die Fraktionierungsapparate des Laboratoriums.* Vf. vergleicht die Wirksamkeit einer CHENARDschen Röhre mit 9 Windungen (vgl. HILDT, Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 37; C. **1914**. I. 727) mit derjenigen einer 3 m langen, geraden Röhre von gleichem Durchmesser und eines VIGREUXschen Aufsatzes von 80 cm Länge, 32 Ringen u. 32 Platten mit je 4 Spitzen. Es ergab sich, daß der letztere Aufsatz bei der Fraktionierung eines Gemisches von A. und W. etwas besser arbeitet, als die beiden anderen Apparate, während er bei der Fraktionierung von Bzl. u. Toluol nur allein imstande war, eine Trennung der beiden Fll. zu erzielen. — Vf. empfiehlt, bei einem gegebenen Siedepunktsintervall von I.

A.	I.	150—200	120—150	90—120	30—90°	
	II.	20	40	60	80 cm	
B.	I.	200—300	150—200	120—150	100—120	60—100°
	II.	20	25	30	40	50 cm

dem Aufsatz eine Länge von II. (ungefähre Maße) zu geben. A. bedeutet die Dest. unter gewöhnlichem, B. eine solche unter vermindertem Druck. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 682—85. 20/7.) DÜSTERBEHN.

Hugo Schröder, *Die Aräometrie als Hilfswissenschaft beim Bau und Betrieb chemischer Apparate.* Bericht über die Konstruktion der Aräometer und über aräometrische Rechnungsformeln. (Chemische Apparatur **1**. 193—99. 10/7. 211—15. 25/7.) SCHÖNFELD.

Chas van Brunt, *Ein Stickstoffentwickler.* Vf. beschreibt einen im Original abgebildeten *Stickstoffentwickler* zur Darst. von sauerstoffreiem N aus der Luft. Zur Absorption des O wird eine Lsg. von Kupferammoniumcarbonat angewandt, die kontinuierlich durch die einströmende Luft durch den App. getrieben wird. Näheres

siehe Original. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1448—50. Juli. [4/5.] Schenectady, N.Y., Research Lab. of the General Electric Comp.) STEINHORST.

W. Mathesius, *Neue Achatreibmühle.* Der durch Elektromotor oder Transmission betriebene App. zeichnet sich durch eine vorteilhafte Konstruktion der Lagerung und des Bewegungsantriebes des Pistills aus. Dieselbe vermeidet Verunreinigung der Substanz in der Reibschale durch Öltropfen, gestattet eine saubere und bequeme Arbeitsweise und macht nach vollendeter Zermahlung die Entfernung des Pistills ohne Demontage irgend eines Teiles möglich. Abbildung im Original. Der App. ist von der *Gesellschaft für Laboratoriumsbedarf m. b. H., Bernhard Tolmacz & Co.*, Berlin N. 4, Chausseestr. 25 zu beziehen. (Chem.-Ztg. **38**. 1015. 15/8. Technische Hochschule Charlottenburg.) PFLÜCKE.

G. C. van Walsem, *Über eine einfachste Methode zur Aufhebung von Zentrifugaten.* (Vergl. Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **21**. 172). Das Wesentliche des Verfahrens liegt in der Kombination von Zentrifugierungsrohr und Transportpipette zu einem Ganzen. Die Vorrichtung besteht aus einer *Zentrifugierpipette*, Länge 9 cm, Lichtung 6,5 mm, welche nach unten spitz zuläuft und mit einer Öffnung, Durchmesser 1 mm, endet; abgeschlossen wird die Pipette durch einen Korkstöpsel. Die Pipette wird mit der Fl. gefüllt und der Stöpsel so weit eingeführt, daß die letzte Luftblase ausgetrieben ist. Die Pipette kommt nun in einen mit W., bezw. bei *Harnunters.* mit Harn gefüllten Behälter. Nach Zentrifugieren und Abspülen der Pipette wird diese auf den Objektträger gebracht, u. durch Andrehen des Stöpsels sammelt sich das Zentrifugat auf demselben an. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **31**. 40—42. 9/7. [5/4]. Meerenberg.) SCHÖNFELD.

P. Truchot, *Über mechanische Röstöfen.* An der Hand einiger Abbildungen wird ein neuer *Röstofen* für die Schwefelsäurefabrikation beschrieben. Der Ofen ist von der Erzröstgesellschaft in Cöln zu beziehen. (Revue générale de Chimie pure et appl. **17**. 169—74. 7/6.) SCHÖNFELD.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. P. Mathews, *Die Größe der Restvalenzen bei verschiedenen Molekeln.* Unter Restvalenzen versteht Vf. diejenigen Valenzen, die eine Molekel bei der Bindung mit anderen Molekeln betätigt. Diese braucht keine ganze Zahl zu sein, da von vielen gleichzeitig vorhandenen Molekeln anscheinend nicht immer alle gleichmäßig imstande sind, sich mit Molekeln der anderen Art zu verbinden. (Beispiel: Löslichkeit von Gasen in Fll.) Zur Berechnung der Restvalenzen benutzt Vf. folgendes Verf.: Nach früheren Erörterungen (Journ. of Physical Chem. **17**. 181. 603; C. **1913**. II. 838. 1101) gilt allgemein für die VAN DER WAALSsche Konstante a die Gleichung $a = C(M \cdot n)^{2/3}$, wenn M das Molekulargewicht und n die Anzahl der Valenzen in der Verb. bedeutet. Die Berechnung von a ist ebenfalls früher vom Vf. angegeben worden. C ist für ein einzelnes Paar von Molekeln $= (m^2 k)^{2/3}$, wenn m die wahre Molekelmasse und k die Gravitationskonstante ist. Berechnet man aus dieser Gleichung n, so erhält man stets Werte, die etwas größer sind, als die gewöhnliche chemische Valenzzahl. Zieht man diese von n ab, so bleibt die „Restvalenz" übrig. Vf. hat diese Rechnung für eine größere Anzahl von Gasen und Fll. ausgeführt. Er findet z. B. für H_2 und O_2 die Restvalenz zu 0,195, für N_2 = 0,197, für Bzl. = 3,70, für Ä. = 2,45 usw. (Journ. of Physical Chem. **18**. 474—87. Juni.) SACKUR.

H. Kotte, *Turgor und Membranquellung bei Meeresalgen.* Die genaue *Best. des osmotischen Druckes der Meeresalgen* ist bei vielen derselben, besonders bei Florideen unmöglich, da durch die Quellung der Membran die Abhebung des Plasmas erst in einer höheren, als dem osmotischen Druck entsprechenden Konzentration erfolgt. Das Quellungsbestreben der Membran wird im Normalzustande der Zelle durch den Turgordruck teilweise kompensiert, tritt aber bei Aufhebung desselben durch Plasmolyse, Töten oder Anschneiden der Zelle sofort ein. Die Anionen lassen sich in bezug auf die Erhöhung der Quellungsgeschwindigkeit der entspannten Membran folgendermaßen ordnen: $OH << SO_4 <$ acetat $< Cl < NO_3$. Reihenfolge der Kationen: $Ca = Ba = Sr < Mg < Li \leqq K \leqq Na < NH_4 < H$. Quellungsgeschwindigkeit in Laugen und alkalisch reagierenden Salzen = 0. Quellungsgeschwindigkeit in Neutralsalzen sinkt mit wachsender Konz. der Lsg. Die Quellungsgeschwindigkeit in Kombinationen gleicht entweder dem Mittelwert der Einzelgeschwindigkeiten, oder aber es tritt eine gegenseitige Hemmung der Komponenten in der Geschwindigkeit auf, derart, daß diese geringer ist als bei jedem Einzelsalz. (Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen [2] **17**. 115—67. Bot. Inst. Univ. Kiel.) SCHÖNFELD.

A. Norman Shaw, *Eine Bestimmung der elektromotorischen Kraft des Westonnormalelementes in halbabsoluten (semiabsoluten) Volts.* (Auszug.) Die Messung der EMK. wurde mit einem WEBERschen Bifilarelektrodynamometer ausgeführt. Die Beschreibung des Instrumentes ist früher von CALLENDAR mitgeteilt worden (Phil. Trans. A. **199**. 55. 1902). Auf diese Weise konnte eine größere Genauigkeit erzielt werden als bei früheren Unterss. Die Verss. ergaben für die EMK. des Westonelementes den Wert 1,01831 halbabs. Volt bei 20°. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **90**. 240—42. 28/5. 1914. [11/12. 1913*].) SACKUR.

K. Arndt, *Die Elektrochemie im Jahre 1913.* Fortschrittsbericht. (Chem. Ind. **37**. 342—47. 15/6. 377—88. 1/7.) SCHÖNFELD.

Max Volmer und **Karl Schaum**, *Über progressive und regressive Vorgänge an Halogensilberschichten.* Verschiedene Agenzien (Druck, Röntgenstrahlen, Funkenlicht, gewöhnliches Licht) bedingen eine verschieden starke Anreicherung der entwicklungsfähigen Substanz des latenten Bildes, was in dem verschiedenen Steilheitsgrad u. in der verschiedenen Höhe der Maxima der Schwärzungskurven zum Ausdruck kommt. Die Anomalie, die bei der Summation von Wrkgg. zweier verschiedener Agenzien auftritt, ist um so größer, je verschiedener die Schwärzungskurven der betreffenden Agenzien gestaltet sind. Gleiche latente Schwärzung gebende Wrkgg., die durch verschiedene Agenzien erhalten werden, liefern bei gleicher Nachbelichtung dann die geringste latente Schwärzung, wenn die Schwärzungskurven für die beiden Agenzien die größte Verschiedenheit zeigen. Ultrarote Strahlen vermögen sowohl die nichtentwicklungsfähige Substanz des solarisierten Bildes wie auch diese in das ursprüngliche Halogensilber zurückzuverwandeln. Der Mechanismus des photochemischen Vorgangs an Halogensilberschichten läßt sich am besten interpretieren durch das Schema $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$, in dem A Halogensilber, B entwicklungsfähige Substanz und C nichtentwicklungsfähige (solarisierte) Substanz bedeuten. Der *Herscheleffekt* beruht auf Begünstigung des Teilprozesses $B \longrightarrow A$, der *Rittereffekt* (im weiteren Sinne) auf Begünstigung des Teilprozesses $C \longrightarrow B$, der *Claydeneffekt* auf Begünstigung des Teilprozesses $B \longrightarrow C$. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **14**. 1—13. August.) BYK.

Chr. Winther, *Die theoretische Photochemie 1909—1913.* Das Sammelreferat behandelt Intensitäts- und Absorptionsauffassung, photochemische Extinktion, Defi-

nition und Messung der Lichtempfindlichkeit, das quantitative Absorptionsgesetz, die Umkehrung des GROTTHUSSschen Gesetzes, kinetische Unterss., die arbeitsspeichernden Lichtrkk., die Abhängigkeit von der Intensität, die Reziprozitätsregel, die Solarisation u. den Einfluß der Temp. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **14**. 19—32. Aug. 1914. [Nov. 1912.] Kopenhagen.) BYK.

H. Deslandres und **V. Burson**, *Genaue Untersuchung der als „Swansche Spektren" bezeichneten Bandenspektren im magnetischen Felde. Zerlegung und Polarisation der Spektrallinien.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 1105; C. **1914**. I. 517.) Das von den Vff. untersuchte *Spektrum* der *Kohlenwasserstoffe*, das Spektrum des blauen Kegels des Bunsenbrenners, umfaßt drei Bandengruppen: 1. die von EDER als η-Bande bezeichnete, halb im Violett und halb im Ultraviolett liegende Bande von λ 3872—4048; 2. die Banden ζ u. ε (EDER) von λ 4190—4380; 3. die Bandengruppen δ, γ, β u. α (EDER) von λ 4324—6188, in denen besonders charakteristisch die grüne Bande λ 5165 ist. — In Hinsicht auf die Bande η wurde gefunden, daß das Feld nicht nur eine Verschiebung, sondern auch eine Zerlegung und eine mindestens teilweise Polarisation bewirkt. Die letztere Eigentümlichkeit zeigen auch das Duplett λ 3974,45 und andere sehr enge Dupletts, die nach der FORTRATschen Regel eine einzige breitere Linie bilden. Die Linie λ 3896,45 erscheint bei longitudinaler Beobachtung in zwei deutliche Dupletts getrennt, von denen eines den negativen, das andere den positiven Effekt zeigt. In einer Zeichnung werden die in zwei Serien nach dem arithmetischen Gesetz verteilten Dupletts der Bande dargestellt. Die Dupletts der beiden Banden ζ und ε, die nach FORTRAT (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 991; C. **1914**. I. 215) durch das magnetische Feld nicht beeinflußt werden u. eine einzige Bande bilden sollen, sind in Wirklichkeit Quadrupletts; jede der Linien ist ein enges Duplett, das durch das Feld in eine einzige verbreiterte Linie übergeführt wird. Die Tripletts der EDERschen Bande λ 516,5 werden durch das Feld in ähnlicher Weise verengt und verändert wie die Tripletts der zweiten Gruppe des Stickstoffs: die Linien erfahren eine Verschiebung unter gleichzeitiger Zerlegung und Polarisation, und es lassen sich deutlich Linienserien mit positivem und solche mit negativem Effekt erkennen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1851—57. [22/6.*].) BUGGE.

Anorganische Chemie.

Leslie Henry Parker, *Reaktionen durch Zerreiben.* Beim Mischen von scharf getrocknetem $HgCl_2$ und KJ tritt die rote Farbe langsamer auf als bei den nicht getrockneten Salzen; beim Zusammenreiben tritt die rote Farbe stets sofort auf. Der Dampfdruck des KJ muß unmerklich sein; denn wenn man KJ und $HgCl_2$ getrennt nebeneinander in ein evakuiertes Gefäß bringt, zeigt nur das KJ eine Rotfärbung. Die Farbe des PbJ_2 erscheint nur beim Zusammenreiben von $Pb(NO_3)_2$ und KJ, dann aber auch nach dem schärfsten Trocknen, noch nicht beim losen Mischen; auch der Dampfdruck des $Pb(NO_3)_2$ muß sehr klein sein. Auch $K_2Cr_2O_7$ und $AgNO_3$, sowie $CuSO_4$ und $K_4Fe(CN)_6$ treten nach vollständiger Entfernung des W. beim Zusammenreiben in Rk. Daß die beim Zusammenreiben von $K_2Cr_2O_7$ mit krystallwasserhaltigem Bleiacetat unter fast völliger Verflüssigung erfolgende Entw. von Essigsäure nicht auf B. einer Lsg. beruht, folgt daraus, daß beim Eintragen von $K_2Cr_2O_7$ in gerade im Krystallwasser geschmolzenes Bleiacetat weder Essigsäure entwickelt, noch gelbes Bleichromat gebildet wird, während KJ unter gleichen Bedingungen PbJ_2 gibt. Na_2CO_3 und $BaSO_4$ können ebenfalls, wie schon SPRING gezeigt hat, durch dauerndes Zerreiben umgesetzt werden. Da nun bei

diesen Verss. Löslichkeit und Dampfdruck sicher auf ein Minimum gebracht worden sind, und eine Ionisation beim Reiben durch elektrische Messungen nicht nachweisbar war, so wird man, wenn man nicht Rkk. zwischen festen Stoffen annehmen will, die beobachteten Umsetzungen durch ein unter dem Druck des Stempels erfolgendes lokales Schmelzen erklären müssen, was allerdings bei $CuSO_4$ und $K_4Fe(CN)_6$ Schwierigkeiten machen würde, da sich diese Salze vor dem Schmelzen zers. Eine einfache Druckwrkg. kann aber auch nicht vorliegen, da man dann erwarten müßte, daß die Prodd. dichter sind als die Ausgangsmaterialien, was nicht immer zutrifft (vgl. auch JOHNSTON, ADAMS, Ztschr. f. anorg. Ch. **80**. 281; C. **1913**. I. 1563). Ein Unterschied von reinen Druckwrkgg. liegt ferner darin, daß bei den Rkk. unter Zerreiben keine Nachwrkgg. auftreten; verliefen aber diese Rkk. im festen Zustande, so müßte der mit der Hand ausgeübte Scherdruck einem Druck von mehreren Tausend Atmosphären gleichwertig sein. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1504—16. Juni. Royal College of Science. The Imp. College of Science and Technol.) FRANZ.

J. Howard Mathews und **Harry C. Curtis**, *Die photochemische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd. II* (vgl. Journ. of Physical Chem. **18**. 166; C. **1914**. I. 2139). In der ersten Abh. war gezeigt worden, daß die photochemische Zersetzung von H_2O_2 durch Zusätze in ganz anderer Weise beeinflußt wird als die thermische Zersetzung. NaOH beschleunigt z. B. bei 80° die Zersetzung und hemmt die photochemische Zersetzung. Diese Versuche wurden auf eine große Anzahl von anorganischen und organischen Stoffen ausgedehnt, die in verschiedenen Konzentrationen der H_2O_2-Lsg. zugesetzt wurden. Zwischen ihrer chemischen Natur und der Photolyse konnte kein eindeutiger Zusammenhang gefunden werden. Im allgemeinen wächst der katalytische Effekt mit wachsender Konzentration des Zusatzes, aber nicht diesem proportional. Die Veränderung der Lichtabsorption der Lsg., sowie die Änderung der Oberflächenspannung reichen bei weitem nicht aus, um die katalytische Wirkung zu erklären. (Journ. of Physical Chem. **18**. 521—37. Juni. [April.] Lab. Phys. Chem. Univ. of Wisconsin.) SACKUR.

Roger C. Wells, *Das elektromotorische Verhalten von löslichen Sulfiden.* Es ist bekannt, daß Schwefelionen ein beträchtliches Reduktionsvermögen besitzen. Dementsprechend ist auch anzunehmen, daß eine Platinelektrode, die in die Lsg. eines löslichen Sulfides taucht, ein Reduktionspotential zeigt. Zu dessen Messung wurden Ketten von der Form: Kalomelelektrode|Lsg. des Sulfides|Pt zusammengestellt. Das Potential der Pt-Elektrode liegt um so mehr nach der Zinkseite, je größer die Konzentration der S-Ionen ist. In sauren Lsgg., in denen bei der Reduktion durch S-Ionen die B. von festem Schwefel eintritt, gehorcht das Potential, bezogen auf den absoluten Nullpunkt des Potentials, der Formel $\varepsilon = -0{,}26 - 0{,}029 \log(S'')$; in alkalischen Lsgg. bildet sich nicht fester S, sondern ein lösliches Polysulfid. In einem gewissen Konzentrationsbereich von Natriumsulfidlsgg. scheinen, wie die Potentialmessungen zeigen, die Ionen von Na_2S und Na_2S_4 potentialbestimmend zu sein. (Journ. of Physical Chem. **18**. 510—20. Juni. [April.] Washington, D. C.) SACKUR.

K. A. Hofmann und **Kurt Ritter**, *Beständigkeit und Oxydationspotential der Hypochlorite, Beiträge zur Katalyse und über ein Hypochlorit-Kohle-Element.* Ein von $CaCl_2$ freies *Calciumhypochlorit* wird im Großen dargestellt und ist im Handel zu haben. Vff. haben Verss. über die elektromotorische Verwertung des Hypochloritsauerstoffs angestellt (vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2857; C. **1913**. II. 1733). Durch wss. Hypochloritlsgg. wird Kohle unter starker CO_2-Entw. sehr

schnell oxydiert. — Verhalten der Hypochlorite gegen erhöhte Temp. und gegen CO_2. Chloritfreies Hypochlorit verhält sich vielfach anders als Präparate von der Art des Chlorkalks. Bei 7-stdg. Erhitzen auf 90° im CO_2-freien, trockenen Luftstrom bleibt Hypochlorit fast unverändert, wogegen *Chlorkalk* bei gleicher Behandlung merklich Chlor abgibt. Deutlicher wird der Unterschied, wenn man gleiche Mengen Calciumhypochlorit u. Chlorkalk in flachen Schälchen ausbreitet und 8 Tage lang der CO_2-haltigen, feuchten Zimmerluft aussetzt. Das Hypochlorit zeigt 29 % Gewichtszunahme und geht im Chlortiter von 76 auf 52 % herab, gewinnt aber 2 % Chloratsauerstoff. Chlorkalk nimmt um 42 % zu, vermindert seinen Chlortiter von 36 auf 18 % und gewinnt 0,46 % Chloratsauerstoff. Ein Gemisch beider Stoffe verhält sich dem Chlorkalk ähnlich.

Ganz auffallend wird der Unterschied zwischen Hypochlorit u. dessen Gemisch mit Chlorit einerseits u. Chlorkalk andererseits, wenn man diese Präparate, flach ausgebreitet, einer fast gesättigten, trockenen CO_2-Atmosphäre 5 Stdn. lang bei gewöhnlicher Temp. aussetzt. Während Calciumhypochlorit und sein Gemisch mit $CaCl_2$ einen großen Teil des wirksamen Chlors behält, verliert Chlorkalk sein wirksames Cl vollkommen. Werden durch einen feuchten CO_2-Strom jedoch die Cl-Prodd. fortgeführt, so verlieren alle Präparate ihren Wirkungswert; aus Chlorkalk und aus dem Gemisch entweicht nur Cl, aus reinem Hypochlorit Cl und unterchlorige S. — Aus wss. Calciumhypochloritlsg. treibt ein langsamer CO_2-Strom fast nur Cl aus; die zunächst entstehende unterchlorige S. zerfällt:

$$4\,ClOH = ClO_3H + 1\,HCl + Cl_2 + H_2O.$$

Daß Chlorkalklsg. beim Zuleiten von CO_2 verhältnismäßig mehr freies Cl liefert als Calciumhypochloritlsg., hängt mit der Erhöhung des Säuregrades zusammen, den die $CaCl_2$- u. NaCl-haltigen Lsgg. zeigen, wenn man sie mit CO_2 sättigt.

Vergleich von reinem Hypochlorit mit Chlorkalk im Verhalten gegen Katalysatoren; Unterscheidung zwischen Sauerstoffüberträgern und O-entwickenden Katalysatoren. Verwendet wurden: Eine mit Calciumhydroxyd geschüttelte und filtrierte Calciumhypochloritlsg. und eine gleichfalls mit Ätzkalk gesättigte Chlorkalklsg.; die Katalysatoren wurden als l. Salze in Mengen zugegeben, die auf je 50 ccm Lsg. 0,0004 g-Mol des betreffenden Salzes enthielten. Für beide Lsgg. gleich stark zers. erwiesen sich die Oxyde von Co, Ni, Ir. Für beide fast wirkungslos waren die Oxyde von Cr, Fe, Mn, U, Bi, Pd, Os, Tl, V. Merklich beständiger im Vergleich mit der Chlorkalklsg. war die Hypochloritlsg. gegen die Salze von Ruthenium und Rhodium. Dagegen ist die Chlorkalklsg. viel beständiger gegen $CuSO_4$ und $P(NO_3)_2$. — Macht man eine aus Ca-Hypochlorit durch Na_2CO_3 hergestellte Na-Hypochloritlsg. so stark alkal., daß sie bei 12-stdg. Schütteln die in bezug auf den O berechnete Menge *Anthracen* nicht mehr oxydiert, u. gibt dann Ir-Pulver zu, so entweicht der O als Gas, ohne oxydierend zu wirken. In Na-Hypochloritlsg. + K-Dicarbonat + Anthracen bewirkt OsO_4 ohne O-Entw. alsbald sehr starke *Anthrachinon*bildung, während *Ir*-Pulver eine mäßige anhaltende O-Entw. und geringe Anthrachinonbildung verursacht, und *Kobaltioxyd* allen O ohne Anthrachinonbildung austreibt.

Demnach bewirken die O-entwickelnden Katalysatoren Ir u. Co_2O_3 nur Verlust an O, während ein O-Überträger wie OsO_4 günstigen Einfluß auf den Oxydationsprozeß ausübt. — Eine mit Indigocarmin gefärbte 3%ige H_2O_2-Lsg. wird durch einen Tropfen $FeSO_4$-Lsg. sofort entfärbt ohne Gasentw., während Braunstein keine Entfärbung, aber rasche O-Entw. bewirkt. Ähnlich verhält sich essigsaure Lackmuslsg. Bei der Oxydation von salzsaurem *Anilin* mit H_2O_2 in essigsaurer Lsg. liefert OsO_4 grünliches Anilinschwarz, während Ir u. MnO_2 den O austreiben, ohne Oxydation zu vermitteln. Die Annahme, man könne durch O-entwickelnde Katalysa-

toren die Oxydationen mittels Hypochlorits oder H_2O_2 begünstigen, beruht auf der irrtümlichen Voraussetzung, daß diese Katalysatoren aus dem Oxydationsmittel den O zunächst in atomistischer Form, also in statu nascendi, frei machen. Sauerstoffüberträger vermitteln den Übergang des Sauerstoffs aus dem Oxydationsmittel auf die oxydierbare Substanz ohne Abspaltung von gasförmigem Sauerstoff durch eine Folge von Oxydations- und Reduktionsvorgängen.

Oxydationspotential der Hypochlorite u. seine elektromotorische Verwertung. Als unangreifbare Elektroden kommen in Betracht: Platin, Magnetit (Fe_3O_4) u. Gold; sehr beständig sind auch: Cd, Te, Sb, Ag. Elektroden aus Bogenlampenkohle u. aus Graphit werden angegriffen u. zeigen demgemäß zu niedriges Potential. Nach der Kompensationsmethode gab kalkalkal. Calciumhypochloritlsg. an Platin das Potential von 0,603 Volt gegen die $^1/_{10}$-n. Kalomelelektrode, also 0,938 Volt gegen die Normalwasserstoffelektrode. Eine Veränderung in der Alkalität kalkhaltiger Lsgg. wirkt so stark, daß schon die CO_2 der Luft ein Steigen des Oxydationspotentials nach sich zieht. Magnetitelektroden gaben fast das gleiche Potential. Der wirksame Teil der alkal. Chlorkalklsg. ist das Hypochlorit. Sodaalkal. Na-Hypochloritlsg. gab an Pt-Elektroden 0,697, bezw. 1,032 Volt. Diese höheren Werte sind auf den verschiedenen Gehalt an Hydroxylionen zurückzuführen. Vff. teilen die Resultate mit mehreren verschieden zusammengestellten Ketten mit; z. B. liefert:

Platin-Natriumhypochlorit sodaalkalisch	20%ige NaCl-Lsg.	10%ige NaOH + Zinkoxyd, Zink

eine Spannung von 2,24 Volt bei einer Stromausbeute von 92,2% des verbrauchten Sauerstoffs. Eine auf dieser Grundlage nach Art eines Meidingerelements mit 50%ig. K_2CO_3-Lsg. als indifferentem Elektrolyten gebaute Zelle zeigte nach dauernder Stromentnahme stets wieder das Potential 2,1 Volt und verwertete den Hypochlorit-O fast restlos stromgebend. Alsdann wurden Verss. angestellt, als Anode an Stelle des Metalls Kohle zu verwenden. Unter Verwendung von Buchenholzkohle in Platindrahtnetz unter 2-n. NaOH gegen Pt in Na-Hypochlorit ergab sich ca. 0,8 Volt Spannung; der elektromotorisch wirksame O ging fast ganz in CO_2 über. Zur praktischen Einführung eines solchen Elements muß aber die Kohlenelektrode noch verbessert werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2233—44. 11/7. [29/6.] Anorg.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

John C. Umney und C. T. Bennett, *Handelskriterien für getrocknetes Magnesiumsulfat, Natriumsulfat und Natriumphosphat.* Angaben über Herst. der wasserfreien Salze aus den Hydraten. (Pharmaceutical Journ. [4] **39**. 135—36. 25/7.) GRIMME.

Eric K. Rideal, *Einige Untersuchungen über die Reduktion von Uraniumoxyd.* Vf. verweist auf die Bestrebungen, die bei der Herst. von Radium abfallenden *Uransalze* als solche oder als *Uran* zu verwerten, und bespricht zusammenfassend die verschiedenen Verff. zur Gewinnung von Uran aus seinen Salzen. Diese kann geschehen entweder aus Uranoxydulsalzen, insbesondere dem UCl_4, oder aus dem Uranoxyd, U_3O_8. Ersteres wird reduziert entweder in trockenem Zustande durch Erhitzen mit Na und NaCl auf etwa 800° (vgl. RODERBURG, Ztschr. f. anorg. Ch. **81**. 122; C. **1913**. I. 1913), oder durch Elektrolyse seiner Lsg. U_3O_8 kann auf Grund seiner elektrischen Leitfähigkeit (vgl. A. FISCHER u. RIDEAL, Ztschr. f. anorg. Ch. **81**. 170; C. **1913**. I. 1912) durch Elektrolyse in festem Zustande in einer H-Atmosphäre reduziert werden; der dazu verwendete App. wird an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung beschrieben. Reduktion durch den elektrischen Strom in Ggw. von H unter Druck, sowie durch das Thermitverf.

führten nicht zum Ziele. Ausgezeichnete Ergebnisse lieferte dagegen ein elektrothermisches Verf.; der verwendete Ofen wird an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung beschrieben. Reduktion des U_3O_8 führte nicht zum Ziele. Weiterhin wird noch an Hand einer Abbildung der von RODERBURG abgeänderte Vakuumofen von WARTENBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 3287; C. **1907.** II. 884) beschrieben, den Vf. zur Best. des F. des Urans verwendete. Dieser lag für Uran, das noch 0,4% C enthielt, zwischen 1300 und 1400° (unkorr.). (Journ. Soc. Chem. Ind. **33.** 673—76. 15/7. [8/6.].) RÜHLE.

Z. Klemensiewicz, *Über die elektrochemischen Eigenschaften von Radium B und Thorium B.* Ein Aufschluß über die Identitätsgrenze von Isotopen (z. B. *Radium B*, *Thorium B* u. *Blei*) läßt sich dadurch erhalten, daß man das Verteilungsverhältnis eines radioaktiven Körpers zwischen dem Amalgam des isotopischen Metalls und einer wss. Lsg. eines seiner Salze ermittelt. Vf. schüttelte zu diesem Zweck eine bestimmte Menge Bleiamalgam mit einer angesäuerten Lsg. von Bleinitrat, die vorher einige Stunden mit Radiumemanation gesättigt und zur Zerstörung der nicht zersetzten Emanation eine Zeitlang gekocht worden war. Nach dem Schütteln wurde die Lsg. vom Amalgam getrennt und dieses durch Ausschütteln mit einer angesäuerten Mercuronitratlsg. gewaschen; Blei und Radium B werden auf diese Weise zwischen der ursprünglichen Lsg. und der Waschfl. verteilt. Nach dem Ansäuern beider Lsgg. mit HCl, Eindampfen und Erhitzen auf 125° (zur Entfernung von Hg) erhält man zwei Krystallfraktionen von Bleichlorid, die durch das Chlorid von Ra B aktiviert sind. Die vom Amalgam herrührende Fraktion enthält außerdem das vor der Trennung der beiden Phasen gebildete Ra C, das eliminiert werden muß. In keinem Falle konnte ein Aktivitätsunterschied zwischen dem Bleichlorid aus der ursprünglichen Lsg. und dem durch Auswaschen des Amalgams erhaltenen Chlorid beobachtet werden. Die Genauigkeit der Messungen betrug 0,5%. Da das Auswaschen fraktioniert erfolgte, d. h. das Amalgam nacheinander mit je $^1/_{10}$ der Gesamtmenge Waschfl. geschüttelt wurde, können die aufeinander folgenden Fraktionen höchstens um 0,5‰ voneinander abweichen. Die Rechnung ergibt, daß die normalen elektrolytischen Potentiale $E_N = 0{,}029 \ln P$ [P = elektrolytische Tension] von Radium B u. von Thorium B dem des Bleies mit einer Genauigkeit von $2 \cdot 10^{-5}$ Volt gleich sind. Es handelt sich also um Unterschiede, die mindestens 100mal kleiner sind als bei Proben eines und desselben Metalls, das verschiedenen mechanischen Behandlungen unterzogen wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 1889—91. [22/6.*].) BUGGE.

Victor Lenher, *Beitrag zur Chemie des Goldes.* Teil II. *Autoreduktion als Faktor bei der Ausfällung von metallischem Gold.* (Teil I.: Journ. Americ. Chem. Soc. **35.** 546; C. **1913.** II. 228.) Die Tatsache, daß *Goldverbb.* durch Autoreduktion in metallisches Gold übergeführt werden, ist bisher nicht genügend beachtet worden. H_2O_2 und Au_2O_3 geben unter O_2-Entwicklung metallisches Gold. Diese Rk. findet sowohl in saurer wie auch alkal. Lsg. statt. In gleicher Weise wirken Natriumperoxyd, Natriumperborat, Bariumperoxyd, Calciumperoxyd. Osmiumtetroxyd, OsO_4, wirkt nur in alkal. Lsg., desgleichen die höheren Oxyde von Nickel und Kobalt. Bleiperoxyd und Mennige fällen Gold in neutralen oder alkal. Lsgg. aus, Ceroxyd wirkt in gleicher Weise in alkal. Lsg., MnO_2 fällt Gold aus neutralen, sauren oder alkal. Lsgg. aus, $KMnO_4$ fällt Au und MnO_2 aus. Pyrolusit, Manganschaum, Braunit und Manganit fällen Gold langsam aus sauren, alkal. und neutralen Lsgg. Die von BROCKAW (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5.** 560; C. **1913.** II. 1029) erhaltenen Resultate sind vom Vf. bestätigt, und es wurde ferner gefunden, daß Cerohydroxyd sich in alkal. Lsg. analog Manganohydroxyd verhält

und mit Goldverb. metallisches Gold und Cerdioxyd gibt. Gibt man in eine Lsg. von Cerichlorid und Goldchlorid ein Stück Calcit, so schlägt sich auf dem Calcit metallisches Gold nieder. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1423—26. Juli. [27/4.] Madison. Wis. Univ. of Wisconsin.) STEINHORST.

C. Paal, *Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. X. Die Reduktion von Schwermetalloxyden.* Im Gegensatz zu der rasch verlaufenden Hydrogenisation ungesättigter organischer Verbb. nimmt die Reduktion des Kupfer- und Nickelhydroxyds, sowohl in Form ihrer Hydrosole wie auch in wss. Suspension mehrere Tage Zeit in Anspruch und führt zu den betreffenden Metallen; es entstehen die Hydrosole des Cu, bezw. Ni. Auch aus den gefällten und in W. suspendierten Hydroxyden der beiden Metalle gewinnt man die Metallhydrosole. Reduktion und Peptisation erfolgt also gleichzeitig. Zur Erhöhung der Stabilität der durch Reduktion aus den suspendierten Hydroxyden entstandenen Metallsole ist es vorteilhaft, der Reduktionsmischung etwas *protalbinsaures Na* als Schutzkolloid zuzusetzen. — Bei einem Vers., bei dem nur wenig kolloidales Pd als H-Überträger verwendet wurde, konnte als Zwischenprod. kolloidales Kupferoxydul beobachtet werden, das bei weiterer Reduktion in rotes Kupfersol überging.

Erheblich schwieriger erfolgt die Reduktion des Nickelhydroxyduls zu kolloidalem Ni. Benutzt man kolloidales Nickelhydroxydul, so geht die Reduktion vollständig bis zum Ni-Hydrosol. Geht man aber vom gefällten Ni-Hydroxydul aus, so ist die Reduktion bei Anwendung relativ größerer Mengen unvollständig. Das reduzierte Ni geht teils als Sol in Lsg., teils findet es sich neben unangriffenem Hydroxydul als schwarzer Schlamm in der Fl. suspendiert. Beim Verd. geht das als festes Sol im Schlamm vorhandene Ni in kolloidale Lsg. — Verss., in gleicher Weise *Kobalthydroxydul* und *Bleihydroxyd* zu reduzieren, verliefen ergebnislos. — Ammoniumchromat liefert bei der katalytischen Reduktion kolloidales Chromhydroxyd, Ammoniummetavanadat das kolloidale Halbhydrat des Vanadioxyds, V_2O_3, u. Ammoniummolybdat das kolloidale Hydrat des Molybdändioxyds, MoO_2. Das Ammoniumwolframat blieb unverändert.

Kolloidales Kupfer (in Gemeinschaft mit **Wilhelm Hartmann** und **Gustav Brünjes**.) Wie aus den Verss. hervorgeht, läßt sich nicht nur das Kupferoxydhydrosol, sondern auch das gefällte Kupferhydroxyd vollständig in die rote Modifikation des kolloidalen Cu überführen, wobei als Zwischenprod. kolloidales Kupferoxydul auftritt. — Zur Reduktion behandelte man kolloidales Kupferoxyd, das als Schutzkolloid protalbinsaures Na enthielt, in Ggw. von kolloidalem Pd im Schüttelgefäß mit H_2. — Dabei ging die schwarzbraune Farbe der Fl. allmählich in Rot über; nach 8-tägigem Schütteln wurde kein H mehr aufgenommen. Die kolloidale Lsg. des Cu ist im durchfallenden Licht prächtig rubinrot, im reflektierten undurchsichtig schwarz. Durch verd. H_2SO_4 wird die Adsorptionsverb. des festen Cu- und Pd-Hydrosols mit freier Protalbinsäure in dunklen Flocken gefällt, die sich in überschüssigem NH_3 mit der ursprünglichen Rubinfarbe lösen. Der Luft ausgesetzt, oxydiert sich die Lsg. leicht. — Die Verss. wurden auch ausgeführt mit einem Gemisch von Kupferoxydhydrosol und von gefälltem Kupferhydroxyd, sowie mit Kupferoxyd allein, dem etwas protalbinsaures Na als Schutzkolloid zugegeben wurde. Die Lsg. des Cu-Hydrosols hinterläßt bei vorsichtigem Eindunsten schwarze, spröde Lamellen mit purpurnem Oberflächenschimmer, die sich wieder mit rubinroter Farbe in W. lösen. Bei Verwendung von sehr wenig Pd wurde als Zwischenprod. Kupferoxydulhydrosol erhalten. Man erhält nach dieser Methode feste Präparate von kolloidalem Cu mit protalbinsaurem Na als Schutzkolloid von weit höherem Cu-Gehalt als nach PAAL, LEUZE.

Kolloidales Nickel (in Gemeinschaft mit W. HARTMANN und G. BRÜNJES). Zu

den Verss. diente teils kolloidales, teils aus $NiSO_4$ gefälltes Ni-Hydroxydul. Die Reduktion verläuft erheblich langsamer als beim Kupferhydroxyd und ist nur vollständig bei Anwendung des kolloidalen Ni-Hydroxyduls. Das erhaltene Ni-Hydrosol besitzt leuchtend kastanienbraune Färbung im durchfallenden Licht, im reflektierten ist es undurchsichtig schwarz. Beim Eindunsten hinterbleiben schwarzbraune, spröde Lamellen, die sich in W. unverändert kolloidal lösen. Die Nickelhydrosole sind etwas weniger leicht oxydabel als die analogen Cu-Hydrosole; die Reoxydation der Ni-Hydrosole durch den Luftsauerstoff erfordert die 6—8-fache Zeit. — Die Reduktion von *Ammoniumchromat* (in Gemeinschaft mit G. BRÜNJES) zum Chromihydroxyd verlief nicht quantitativ. Ist kein Schutzkolloid vorhanden, so scheidet sich das entstandene Chromhydroxyd als reversibles Gel ab, das aber auch einen erheblichen Teil des Palladiumhydrosols adsorbiert enthält; Trennung ist nur durch Dialyse möglich. Noch komplizierter gestaltet sich der Vorgang, wenn man bei der Reduktion protalbinsaures Na als Schutzkolloid anwendet. — Reduktion von *Ammoniummetavanadat* (mit G. BRÜNJES bearbeitet). Durch Behandeln mit kolloidalem Pd und H wird das Vanadat zum Vanadintrihydroxyd, $V(OH)_3$, reduziert: $NH_4 \cdot O \cdot VO_2 + 2H + H_2O = NH_4 \cdot OH + V(OH)_3$. Das $V(OH)_3$ liefert ein recht beständiges Hydrosol. Schon die geringe, im angewandten kolloidalen Pd vorhandene Menge Schutzkolloid genügte, um das Reduktionsprod. vollständig in kolloidaler Lsg. zu erhalten. Die Rk.-Fl. ist im durchfallenden Licht in dünner Schicht braun, etwas trübe, im reflektierten undurchsichtig, schwarzbraun. In fester Form bildet das Rk.-Prod. zerreibliche, braunschwarze, in dünner Schicht mit unrein grüner Farbe durchschimmernde Lamellen, die sich z. T. in W. kolloidal lösen. — Reduktion von *Ammoniummolybdat* (in Gemeinschaft mit G. BRÜNJES). Das Molybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}, 4H_2O$, wurde zum *Molybdäntetrahydroxyd* reduziert: $(NH_4)_6Mo_7O_{24}, 4H_2O + 14H + 6H_2O = 7\,Mo(OH)_4 + 6NH_4OH$. Im Gegensatz zum Vanadintrihydroxyd scheidet sich das Reduktionsprod. des Molybdats als schwarzbrauner Schlamm ab, der das kolloidale Pd fast vollständig adsorbiert enthält und bei sehr vorsichtigem Trocknen etwa die Zus. des $MoO(OH)_2$ hat, beim Trocknen in der Wärme aber nahezu dem wasserfreien Oxyd MoO_2 entspricht. Längere Zeit der Luft ausgesetzt, löst sich die Substanz in W. blau (Molybdänblau, Mo_3O_8). — Setzt man etwas protalbinsaures Na zu, so wird das Reduktionsprod. als Hydrosol erhalten. Die Lsg. ist im durchfallenden Licht rötlichbraun, im reflektierten undurchsichtig schwarz. Bildet, getrocknet, spröde Lamellen, die sich in W. vollständig kolloidal lösen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2202—16. 11/7. [24/6.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Alfred Holt, *Der Betrag der Lösung von Wasserstoff in Palladium.* (Vgl. HOLT, FIRTH, Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 513; C. **1913**. I. 1400.) Vf. nimmt an, daß im *Palladiumwasserstoff* das gel. Gas nicht homogen verteilt ist, und daß die Lsg. durch Vermittlung einer amorphen Metallphase („α-Palladium") erfolgt, die als Überträger des Gases zu der krystallinen Phase („β-Palladium") fungiert. Um einen Einblick in den Lösungsvorgang zu gewinnen, wurde der Zusammenhang zwischen der Löslichkeit und der Konzentration bei konstantem Druck und unter verschiedenen Versuchsbedingungen untersucht. Es zeigte sich, daß der Betrag, in dem Wasserstoff durch Palladium gel. wird, nicht eine einfache Funktion der Konzentration des Gases in dem Metall ist. Die entsprechenden Kurven bestehen — außer beim Palladiumschwarz — aus zwei Teilen, was mit der obigen Annahme zweier Modifikationen des Metalls im Einklang steht. Der erste Teil des Lösungsvorgangs ist charakterisiert durch die Erscheinung der Oberflächendiffusion und spielt sich im α-Palladium ab; der zweite Teil besteht in der eigentlichen Lsg. des H in β-Palladium. Die Form der Kurve, die mit Palladiumschwarz erhalten

wird, weist darauf hin, daß hier nur eine Modifikation des Pd vorliegt. Auf die Diskussion dieser Kurve kann im Referat nicht näher eingegangen werden. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. **90**. 226—37. 1/5. [12/3.*] Liverpool. Univ. MUSPRATT Lab. of Phys. and Electro-Chem.) BUGGE.

Adolf Sieverts, *Palladium und Wasserstoff* I. Die vorliegende Unters. befaßt sich im Gegensatz zu früheren Unterss. über das gleiche Thema mit der Absorption bei höheren Temperaturen und dem Einfluß der Temp. auf die Absorption von H_2 unter Atmosphärendruck. Zur Verwendung kam chemisch reiner und technischer Pd-Draht, Pd-Mohr u. Pd-Schwamm. Die Menge des absorbierten H_2 wurde volumetrisch bestimmt. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt: Die Absorption nimmt oberhalb 100° zuerst sehr rasch, dann langsamer ab und ändert sich zwischen 800 und 1500° nur noch wenig. Die von der Gewichtseinheit Pd-Draht bei bestimmter Temp. aufgenommene Menge H_2 ist von der Größe der Oberfläche unabhängig; deshalb ist die Absorption von H_2 durch Pd als ein echter Lösungsvorgang aufzufassen. Technischer Draht hat etwas niedrigere Absorptionszahlen als chemisch reiner Draht. Beim F. löst das fl. Metall weniger H_2 als das feste; deswegen spratzt das Pd nicht beim Erstarren. Erstarrtes H_2-haltiges Pd ist zwar gasbaltig, aber nicht blasig.

Pd-Mohr absorbiert mehr H_2 als Pd-Draht. Wiederum fällt die Absorptionskurve oberhalb 100° steil ab. Die Größe der Absorption ist jedoch abhängig von der Oberfläche und der Art der Darst. Durch Erhitzen geht Pd-Mohr allmählich in Pd-Schwamm über, womit eine Abnahme des Absorptionsvermögens parallel geht. Oberhalb 600° werden die Absorptionszahlen für sämtliche Pd-Sorten identisch. Zur Erklärung kann man annehmen, daß das Mohr aus einem Gemisch von amorphem und krystallinischem Pd besteht, und daß ersteres beim Erhitzen allmählich in letzteres übergeht. Die amorphe Modifikation scheint ein größeres Lösungsvermögen für H_2 zu besitzen als die krystallinische. (Ztschr. f. physik. Ch. **88**. 103—27. 23/6. [2/4.] Lab. f. angewandte Chemie, Leipzig, Univ.) SACKUR.

C. W. Bennet und **A. W. Davison**, *Elektrolytische Darstellung von Messing an einer rotierenden Elektrode.* Die elektrolytische Abscheidung einer Legierung ist nur dann möglich, wenn beide Metalle gegen die Lsg. nahezu das gleiche Potential haben. Aber auch dann kann durch Verarmung der Lsg. an dem einen Ion in der Nähe der Elektrode eine Störung auftreten, wenn diese Verarmung nicht durch energische Rührung verhindert wird. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, haben die Vff. festgestellt, daß man Messing an einer rotierenden Elektrode aus einer Cyanidlsg. kathodisch fällen kann. Die mechanischen Eigenschaften dieses Nd. sind jedoch nicht befriedigend, anscheinend infolge des Einschlusses irgend einer Verunreinigung, die aus dem Cyanid stammt. Die Zus. des abgeschiedenen Messings variiert mit der Zus. der Cyanidlsg. und der Geschwindigkeit der Elektrode. (Journ. of Physical Chem. **18**. 488—509. Juni. Elektrochem. Lab. Cornell Univ.) SACKUR.

Organische Chemie.

C. Harries, *Zur Kenntnis der physikalischen Konstanten des Isoprens.* (Vgl. HARRIES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 573; C. **1914**. I. 1183.) Die von STEIMMIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 852; C. **1914**. I. 1657) für das *Isopren* angegebenen Konstanten weichen von den früher durch den Vf. (LIEBIGS Ann. **383**. 167; C. **1911**. II. 1110) mitgeteilten ab. Der Vf. hat ein synthetisches Isopren aus Hexamethylammoniumbase, von den Elberfelder Farbenfabriken dargestellt, u. ein solches der

Bad. Anilin- u. Sodafabriken verglichen. Um vergleichbare Werte für den Kp. zu erhalten, muß man den Siedekolben in ein mäßig über den Kp. erwärmtes Wasserbad stellen u. so langsam destillieren, daß in der Minute ca. 30—35 Tropfen übergehen. Der Kp. ist um einige Grade niedriger als der nach dem üblichen Verf. des Erhitzens über freier Flamme ermittelte und kann keineswegs als exakt angesehen werden. — Das Isopren (Elb.) geht bei 32—34° vollkommen über, während das Isopren (Bad.) bei 33,25—34,5° sd. und einen dicköligen Rückstand hinterläßt. Beide Präparate werden fraktioniert destilliert. Die Hauptfraktion des Isoprens (Elb.), C_5H_8, sd. bei 33,75—33,80° und zeigt $D.^{16,5}_4$ 0,6867, $n_D^{16,5} = 1,42617$. Die Hauptfraktion des Isoprens (Bad.) weist die Konstanten auf: Kp. 33,75—33,80°, $D.^{15,5}_4$ 0,6863, $n_D^{15,5} = 1,42317$. Während die Hauptfraktionen der beiden Isoprene nach den Ergebnissen der Elementaranalyse sehr rein sind, und ihre Dichten nur wenig abweichen, zeigen die optischen Eigenschaften größere Unterschiede; der Vf. schließt hieraus, daß das Präparat der Bad. Anilin- u. Sodafabrik eine die Abweichung bedingende Beimengung enthält oder ein physikalisch-isomeres Isopren darstellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1999—2003. 27/6. [29/5.] Kiel. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Victor Henri, *Untersuchung der Dispersion der ultravioletten Strahlen durch organische Körper.* (Vgl. BIELECKI, HENRI, C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1114; C. **1913**. II. 2086.) Zur Unters. der Brechungsindices im Ultraviolett wurde ein Quarzrefraktometer mit einem Spektrographen kombiniert. *Methyl-*, *Äthyl-*, *Propyl-*, *Butyl-*, *Amyl-* u. *Heptylalkohol*, ferner *Glykol*, *Pentan*, *Hexan*, *Heptan* u. *Cyclohexan* wurden untersucht; die Ergebnisse der refraktometrischen Messungen gestatten, das *molekulare Brechungsvermögen* für CH_2, H und O des Hydroxyls für Wellenlängen von λ 4200—2150 zu berechnen. Es ergab sich, daß bis λ 2600 das Brechungsvermögen von CH_2 vollkommen additiv ist (wie im sichtbaren Spektrum); für kürzere Wellenlängen besteht Additivität nur in erster Annäherung. Die Änderung des Brechungsindex oben erwähnter Substanzen kann sehr genau durch die Formel $n^2 = a + \frac{b\lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$ dargestellt werden; ebenso läßt sich das molekulare Brechungsvermögen durch die Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = \alpha + \frac{\beta\lambda_0^2}{\lambda^2-\lambda_0^2}$ wiedergeben. Eine Tabelle im Original enthält die berechneten u. beobachteten Werte von n für Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol. Die Konstanten α, β und λ_0, welche die Werte der Molekularrefraktionen für λ 6563—2150 vollkommen bestimmen, werden tabellarisch für Methyl-, Äthyl-, Propyl- u. Amylalkohol, Pentan u. Hexan mitgeteilt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1892—94. [22/6.*].) BUGGE.

E. Chenard, *Theorie der fraktionierten Destillation der Gemische von Wasser und Alkohol.* (Forts. von S. 615.) Vf. erörtert in der vorliegenden Abhandlung die Fraktionierung durch Kondensation, welche als Hauptzweck die ständige Entfernung der kondensierten Fll. aus den diese erzeugenden Dämpfen ermöglicht. Das Studium dieser Fraktionierung wird durch die Anbringung eines kleinen, im Original abgebildeten App. aus Kupfer oder Glas zwischen dem Destillationskolben und Kühler sehr erleichtert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 646—49. 20/7.) DÜSTERBEHN.

G. Magnanini, *Über die Verbindungen zwischen Borsäure und Mannit.* Erwiderung auf die von F. AGENO und ELENA VALLA (vgl. Gazz. chim. ital. **43**. II. 162; C. **1913**. II. 1280) in der gleichnamigen Veröffentlichung gegen den Vf. erhobenen Vorwürfe, deren Berechtigung ebenso wie derjenigen von HERZ bestritten wird. (Gazz. chim. ital. **44**. I. 396—98. 18/4. Modena. Allg. chem. Lab.) CZENSNY.

E. E. Blaise, *Synthese mit Hilfe der Organozinkverbindungen: Aldehyde.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 661—66. 20/7. — C. **1912**. I. 1984.) DÜSTERBEHN.

G. B. Frankforter und W. Kritschewsky, *Die Einwirkung von Chloral, Chloralhydrat und Bromal auf verschiedene organische Verbindungen in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Teil I. Viele organische Kondensationsprozesse werden durch die FRIEDEL-CRAFTsche, bezw. die BAEYERsche Rk. zustande gebracht. Die eine Rk. ist rein katalytisch u. beruht auf der Eliminierung von HCl, die andere wirkt dehydrolysierend, es wird W. abgespalten. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß die beiden Rkk. in manchen Fällen gleich wirken, denn Aluminiumchlorid wirkt nicht nur katalytisch bei der Abspaltung von HCl, sondern wirkt auch als Ersatz von H_2SO_4 wasserabspaltend. Die Ergebnisse der ersten Verss. mit Anisol u. Phenetol, Chloral u. Aluminiumchlorid sind von FRANKFORTER u. POPPE 1912 in New York vor dem Internat. Congress of Applied Chem. vorgetragen. Die allgemeine Arbeitsmethode ist folgende: Die in Rk. zu bringenden Körper werden gut gemischt und nach dem Abkühlen unter 0° allmählich mit Aluminiumchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch bleibt 24—72 Stdn. im Kältegemisch stehen. Nach Beendigung der Rk. wird mit W. gewaschen, u. die unveränderten Anteile werden mit Wasserdampf abgeblasen. Das erhaltene Kondensationsprod. wird in den meisten Fällen durch Extraktion erhalten und aus Ä. oder Chlf., bezw. A. umkrystallisiert. In wenigen Fällen resultiert eine halbkrystalline M.; in diesen Fällen dient der scharfe F. als Reinheitsgrad. Zuweilen muß das Kondensationsprod. zur Reinigung im Vakuum destilliert werden. Verss., *Pentan* mit Chloral zu kondensieren, ergaben bei der äußerst heftigen Rk. ein Gemisch von mehreren Substanzen, aus dem kein einheitlicher Körper isoliert werden konnte. Bei *Bzl.*, *Toluol* und *Xylol* verläuft die Rk. analog folgendem Schema:

$$2RH + OCH\cdot CCl_3 + Al_2Cl_6 = R_2CH\cdot CCl_3 + H_2O + Al_2Cl_6,$$

wo R = Phenyl, Toluyl oder Xylyl ist. Bei der Kondensation von Bzl. mit Chloral wurden vier verschiedene Substanzen erhalten: 1. *Diphenylchloralhydrochlorid*, $(C_6H_5)_2CH\cdot CCl_3\cdot HCl$ (Flüssigkeit von aromatischem Geruch), 2. *Diphenylchloräthan*, $(C_6H_5)_2CHCHCl_2$, F. 74°, 3. *Tetraphenyläthan*, $(C_6H_5)_2CH\cdot CH(C_6H_5)_2$, und 4. eine unbekannte Verb. $C_{22}H_{17}Cl$, F. 83°. BILTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 1952) erhielt bei der gleichen Einw. Tetraphenyläthan, Diphenyldichloräthylen und Triphenylvinylalkohol neben einer unbekannten Verb. vom F. 233°. DINESMANN (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 201; C. **1905**. II. 753) erhielt bei der Einw. von 1000 g Bzl. auf 200 g Chloral bei Ggw. von 40 g Al_2Cl_6 folgende Rk.:

$$C_6H_6 + OCH\cdot CCl_3 = C_6H_5(OH)CH\cdot CCl_3.$$

Den gleichen sekundären Alkohol erhielt JOTSITCH (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **34**. 96). Die Rk. von DINESMANN (l. c.) ist von besonderem Interesse, weil er unter ähnlichen Verhältnissen wie die Vff. arbeitete, mit dem einzigen Unterschiede, daß er mehr Benzol verwendet, von welchem die Vff. genau zwei Moleküle nehmen. — Die Einw. von *Chloralhydrat* ($1^1/_4$ Mol.) auf *Bzl.* (2 Mol.) in Ggw. von Al_2Cl_6 erfolgt äußerst lebhaft. Die Reaktionsmasse wird nach 48 Stdn. mit W. verd. und mit Wasserdampf destilliert. Es ist nur ein kleiner Teil des Bzl. in Rk. getreten. Wird die Rk. in Ggw. von großen Mengen Al_2Cl_6 ausgeführt, so resultiert nach der Wasserdampfdestillation ein schwarzes Öl, welches beim Fraktionieren folgende Körper ergibt: 1. $C_6H_5CCl_2\cdot CHO\cdot HCl$. $Kp._{55}$. 180°. Farbloses Öl von ausgesprochen aromatischem Geruch. Die Verb. ist zuerst von COMBES (Bull. Soc. Chim. Paris **45**. 226) beschrieben; 2. resultiert *Diphenyltrichloräthan*, $(C_6H_5)_2CH\cdot CCl_3$, F. 63—64°, aus A. und Ä. gut ausgebildete, durchscheinende

Krystalle (vgl. BAEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5. 1098). — *Toluol* gibt in gleicher Weise mit Chloral *p-Ditoluyltrichloräthan*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CCl_3$. Aus A. und Ä. gut ausgebildete, durchscheinende Krystalle vom F. 88°, nebenbei entsteht *p-Toluyldichloracetaldehydhydroohlorid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2CHO \cdot HCl$. — *Xylol* gibt in gleicher Weise *m-Dixylyltrichloräthan* vom F. 106° aus A. — *Cymol* gibt ein Gemisch von Verbb. z. T. ungesättigter Natur, aus dem kein einheitlicher Körper isoliert werden konnte.

Bei der Einw. von Chloral auf *A.* in Ggw. von Al_2Cl_6 entsteht in der Hauptsache *Trichloracetal* (Kp. 197°), daneben wird ein Körper gebildet von scharfem, stechendem Geruch, dessen Kp. unter dem des Ä. liegt, weiter wird *Acetaldehyd* infolge des oxydierenden Einflusses des Chlorals gebildet. Das erhaltene Trichloracetal besitzt nicht alle Eigenschaften, die in der Literatur beschrieben sind, vielleicht liegt die von LIEBEN (LIEBIGs Ann. **104**. 114) beschriebene isomere Verb. vor. — *Benzylalkohol* gibt in gleicher Weise *Benzaldehyd*, neben einem Gemisch verschiedener, von 150—300° siedender Körper, aus denen kein einheitlicher Körper isoliert werden konnte. Das erhaltene Gemisch ist halogenhaltig und gibt Aldehydrk. — *Phenol* ergibt bei gleicher Behandlung einen in Bzl. unl. und einen in Bzl. l. festen Körper. Der in Bzl. unl. Anteil stellt ein feines krystallinisches Pulver dar, welches als *p-Dioxydiphenyltrichloräthan* vom F. 212° (F. des Acetylproduktes 138°) identifiziert wurde. (Vgl. TER MEER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 1200.) Der in Bzl. lösliche Anteil stellt ein dunkelbraunes, harzartiges, chlorhaltiges Pulver dar, nähere Unterss. über diesen Körper erfolgen später. — *Diresorcyldichloräthylen*, $CCl_2{=}C[C_6H(OH)_2]_2$. B. aus Resorcin und Chloral bei Ggw. von Al_2Cl_6 in CS_2, gibt beim Acetylieren *Tetraacetyldiresorcyldichloräthylen* als hellbraunes Pulver. — *Dianisyltrichloräthan* $(CH_3OC_6H_4)_2{=}CH \cdot CCl_3$. B. aus 2 Mol. Anisol und $1^1/_2$ Mol. Chloral bei Ggw. von Al_2Cl_6. Aus h. A. dicke, glänzende, durchsichtige, in den meisten organ. Lösungsmitteln l. Krystalle. F. 78°. ELBS gibt für die aus Chloralhydrat und Anisol in Ggw. von H_2SO_4 (konz.) erhaltene Verb. den F. 92°. Vff. erhielten bei der Wiederholung des ELBSschen Vers. die gleiche obige Verb. vom F. 78°. Bei der Reduktion der Dianisylverb. mit Zink u. alkoh. NH_3 resultiert *p-Dimethoxystilben* vom F. 212°. — *Dianisyldichloräthylen* resultiert beim Erwärmen des Dianisyltrichloräthans mit alkoh. Kali. Aus h. A. F. 109°. — *Octonitrodianisyltrichloräthan.* B. durch Behandeln des Dianisyltrichloräthans mit rauchender HNO_3. Aus A. schöne hellgelbe, filzartige Krystalle vom F. 173°. — Mit *Phenetol* resultiert analog *Diphenetyltrichloräthan.* Farblose, hexagonale Krystalle vom F. 105°. Die gleiche Verbindung resultiert, wenn an Stelle von Al_2Cl_6 konz. H_2SO_4 Verwendung findet. — *Diphenetyldichloräthylen.* Aus h. A. kleine Nadeln vom F. 97° l. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und ammoniakal. A. *p-Diäthoxystilben.* In Bzl. wl., den anderen organischen Lösungsmitteln unl. Kleine Nadeln vom F. 207°. — *Octonitrodiphenetyltrichloräthan.* Aus h. A. kleine gelbliche Nadeln vom F. 137°. — *Diphenetyltribromäthan* resultiert bei der Einw. von Bromal (1 Mol.) auf 2 Mol. Phenetol in Ggw. von Al_2Cl_6. Aus h. A. gelbliche Krystalle vom F. 112°. — Bei der Behandlung mit rauchender HNO_3 bei 0° entsteht *Octonitrodiphenetyltribromäthan* aus h. A., gelbe Krystalle vom F. 153°. — Wird bei der Einw. von Phenetol und Bromal Aluminiumbromid an Stelle von Aluminiumchlorid verwendet, so ist keine Rk. bemerkbar. — *Phenyläther* (1 Mol.) gibt mit Chloral (1 Mol.) und Al_2Cl_6 ($1^1/_4$ Mol.) einen in Ä. l. neben einem unl. Anteil. Der in Ä. l. Anteil stellt ein gelbes Harz dar, welches Al und Cl enthält. Eine Aldehydrk. gibt der Körper nicht, infolge schnell eintretender Zers. konnte der Körper nicht identifiziert werden. Der in Ä. unl. Anteil wird mit Bzl. in einen l. und einen unl. Anteil zerlegt werden. Der in Bzl. l. Anteil enthält Al, und ist eine Reindarst. nicht gelungen.

Acetophenon (2 Mol.) gibt bei der Einw. von Chloralhydrat (1 Mol.) in Ggw. von Al_2Cl_6 ein dickes, gelbes Öl, welches beim Stehen eine feste, harzartige M. bildet, die in den meisten organischen Lösungsmitteln l. ist. Bei der Vakuumdest. resultiert ein Destillat vom $Kp._{40}$ 170°; wahrscheinlich liegt ein Zersetzungsprod. vor. *Benzophenon* und Chloralhydrat geben kein Kondensationsprod. — *Chloralaluminiummonochloracetat*, $Al_2Cl(OOCCH_3)_5CCl_3CHO$. B. aus 20 g Eg. 25 g Chloral und 20 g Al_2Cl_6 bei gewöhnlicher Temp. Im Vakuum tritt bei der Dest. Zers. ein. Die Verb. ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unl., wl. in absol. A., unl. in k. W., l. in h. W. Hellgelbes Pulver, welches vor dem Schmelzen Zers. erleidet. Wird das Salz mit abs. A. extrahiert, so geht das gesamte gebundene Chloral in Lsg. — *Benzoesäure* gibt bei gleicher Behandlung keine Rk. — *Pyridin* gibt mit Chloral und Al_2Cl_6 eine äußerst heftige Rk. Es wird ein in allen organischen Lösungsmitteln unl. hellgelbes Pulver gebildet, welches Al u. Cl enthält und bisher nicht identifiziert werden konnte. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1511—29. Juli. [13/5.] Minneapolis, Minn. The Univ. of Minnesota.) STEINHORST.

Geo. B. Frankforter und V. R. Kokatnur, *Die Einwirkung von Trioxymethylen auf die verschiedenen Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Vff. haben an Stelle des im vorstehenden Referate zu Kondensationen in Gegenwart von $AlCl_3$ verwendeten Chlorals *Trioxymethylen* benutzt. Aus den angestellten Verss. folgt, daß die zwischen KW-stoffen und Trioxymethylen eintretende Rk. in weiten Grenzen variiert, je nach den Versuchsanordnungen. Die B. von Oxyprodukten ist in keinem Falle konstatiert, woraus folgt, daß Trioxymethylen in Ggw. von $AlCl_3$ verschieden von Formaldehyd wirkt. 500 g Bzl. und 40—50 g Trioxymethylen werden bei 0° mit 170 g $AlCl_3$ allmählich unter Kühlen u. Rühren versetzt. Die Rk. ist in 10 Stdn. beendet. In der Hauptsache entsteht *Diphenylmethan*, farblose, prismatische Nadeln. Kp. 259—262° und F. 26—27°. Daneben entsteht *Anthracen*. Der Reaktionsverlauf dürfte daher folgender sein:

$$4\,C_6H_6 + (CH_2O)_3 + AlCl_3 = CH_2(C_6H_5)_2 + C_{14}H_{10} + 3\,H_2O + AlCl_3 + H_2.$$

Um zu erweisen, ob Trioxymethylen analog Formaldehyd in Ggw. von $AlCl_3$ reagiert, sind 50 g Diphenylmethan mit 9 g Trioxymethylen und 20 g $AlCl_3$ behandelt worden, es ist keine B. von Anthracen konstatiert. Es folgt aus dem Vers., daß Trioxymethylen in Ggw. von $AlCl_3$ nicht gleich Formaldehyd in Ggw. von konz. H_2SO_4 wirkt. BAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **6**. 222) erhielt bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Bzl. in Gegenwart von H_2SO_4 Diphenylmethan während NASTJUKOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **35**. 825; C. **1903**. II. 1425) bei der gleichen Reaktion Diphenylmethan und Anthracen erhielt. — *Toluol* ergab, in gleicher Weise behandelt, *Ditoluylmethan*, Kp. 285—287°, und *Dimethylanthracen* vom F. 225—226°. — *Xylol* ergibt in analoger Weise *Dixylylmethan*, $C_{17}H_{20}$, Kp. 311—313°, und *Tetramethylanthracen*, $C_{18}H_{18}$. Gelbe monokline Platten mit Perlmutterglanz aus Bzl. + A. In Lsgg. besitzt die Verbindung eine intensive grüne Fluorescenz. Zersetzungspunkt 233—235°. Durch Sublimation werden Krystalle mit wunderbarem Irisieren erhalten. — *Mesitylen* ergibt mit Trioxymethylen ein *Tetramethylanthracen* vom F. 286—287° (hellgelbes, krystallinisches Pulver) und *Dimesitylmethan* vom F. 129—130° (weiße, monokline Platten). Die letztere Verb. ist identisch mit dem von BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5. 1098) erhaltenen Prod. Außerdem wird *Duren*, $C_{10}H_{14}$, gebildet. Aus A. F. 79 bis 80°. Duren ist durch B. der Dibrom- und Dinitroverb. identifiziert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1529—37. Juli. [13/5.] Minneapolis, Minn. Univ. of Minnesota.) STEINHORST.

E. E. Blaise, *Synthesen mit Hilfe der Organozinkverbindungen: α-Monochlorketone.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1912**. II. 1007.) Nachzutragen ist folgendes. *α-Chloräthylmalonsäure*, erhalten durch Chlorierung von Äthylmalonsäure in sd. CCl_4-Lsg., Nadeln aus Bzl., F. 106—107° unter geringer Zers., ll. in h., wl. in k. Bzl., mischbar mit W. Durch Erhitzen auf 140° zerfällt die S. in CO_2 und *α-Chlorbuttersäure*, Kp.$_{24}$ 109,5°. — *α-Chlorbutyrylchlorid*, aus der S. und Thionylchlorid, $C_{10}H_{12}ONCl$, sehr unangenehm und stark riechende Fl., Kp.$_{70}$ 62—63°, Kp.$_{41}$ 51—52°. Anilid, weiße Nadeln aus Bzl. + PAe. — *α-Chloracetoxypropionsäure* (*α-Chloracetylmilchsäure*), $C_5H_7O_4Cl = CH_2Cl\cdot COO\cdot CH(CH_3)\cdot COOH$, aus Chloracetylchlorid und Milchsäure in Ggw. von Diäthylanilin und Bzl., Krystalle aus Bzl., F. 76°, Kp.$_{15}$ 160—162°, ll. in h., wl. in k. Bzl. — *Chloracetylmilchsäurechlorid*, $C_5H_6O_3Cl_2 = CH_2Cl\cdot COO\cdot CH(CH_3)\cdot COCl$, Kp.$_{11}$ 94°. Anilid, weiße Nadeln aus Bzl., F. 95—96°, wl. in k. A. — *Milchsäurecycloacetal des Chlormethyläthylketons*, $C_7H_{11}O_3Cl = CH_2Cl\cdot C(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot O$, aus Chloracetoxypropionylchlorid und C_2H_5ZnJ in Ggw. von Bzl., Fl., Kp.$_{12}$ 106°; Ausbeute 45%. — Zur Darst. der *reinen Milchsäure* kocht man technische S. 12 Stdn. mit dem gleichen Gewicht W. und dampft erst bei Bedarf die erforderliche Menge dieser Lsg. rasch unter möglichst vermindertem Druck bei einer 60° nicht übersteigenden Temp. ein. — Semicarbazon des *Chloracetaldehyds*, $C_3H_6ON_3Cl$, wenig beständige, warzenförmige Nadeln aus A., F. 148°. — *Chlormethyläthylketon*, aus 25 g des Cycloacetals, 25 g Eg. und 7 g HCl auf dem Wasserbade während 6 Stunden, Kp.$_{57}$ 67—68°. — Alle diese Chlorketone sind schwach gelb gefärbt, anscheinend infolge der Ggw. einer Spur von α-Diketon. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 666—73. 20/7.) DÜSTERBEHN.

A. Koehler, *Geschwindigkeit der Katalyse der Buttersäure mit Hilfe von Thorerde.* Es wurden die Beziehungen studiert, welche zwischen der Geschwindigkeit, mit welcher die Buttersäure über die Thorerde geleitet wird, und dem Prozentgehalt an gebildetem *Butyron* existiert. Die Rk. wurde bei 450° ausgeführt. Die Resultate waren folgende. 1. Die Menge an gebildetem Butyron in der Zeiteinheit ist für eine gegebene Anordnung des Katalysators konstant und unabhängig von der Geschwindigkeit, mit welcher die Buttersäure über die Thorerde geleitet wird. Die Butyronmenge ist gleichfalls unabhängig von dem Gewicht, aber abhängig von der Oberfläche des Katalysators und dieser wahrscheinlich proportional. Die Butyronmenge nimmt ab, wenn die Verdünnung der Buttersäure, z. B. mit Xylol, eine gewisse Grenze (30%) übersteigt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 649 bis 657. 20/7.) DÜSTERBEHN.

A. Geake und **M. Nierenstein**, *Zur Kenntnis der Aminosäuren.* I. Mitteilung. Es wurde versucht, Aminosäuren in Äthersuspension mit Hilfe von Diazomethan zu methylieren. Dabei wurden Glykokoll, Alanin und Leucin unverändert zurückerhalten; aus Glykokollchlorhydrat wurde Glykokoll gewonnen. Ebenso blieben Glykokolläthylesterchlorhydrat u. Diketopiperazin bei Behandlung mit Diazomethan unangegriffen; Glycylleucin lieferte Glycylleucinanhydrid. — *Carbäthoxyglykokoll*, $HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2C_2H_5$, liefert bei Einw. von Diazomethan *Carbäthoxyglykokollmethylester*, $CH_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2C_2H_5$. — Die Verss. sprechen für die Auffassung, daß die Aminosäuren keine freie NH_2-Gruppe enthalten, sondern daß ihnen die Betainformel $R\cdot CH\cdot CO\cdot O\cdot NH_3$ zukommt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **92**. 149—53. 29/7. Bristol. Biochem. Univ.-Lab.) HENLE.

Martin Knopf, *Oxydation der Guanylsäure zu Xanthylsäure mittels salpetriger Säure.* Wurde *Guanylsäure*, $NH_2\cdot C_{10}H_{12}O_8N_4P$ (aus Nucleoproteid von Rinder-

pankreas), der Einw. von $NaNO_2$ u. Eg. unterworfen, so resultierte *Xanthylsäure*, $OH \cdot C_{10}H_{12}O_8N_4P$, gelbes, hygroskopisches Pulver, aus wss. Lsg. durch A. fällbar. — Brucinsalz, $C_{10}H_{13}O_9N_4P \cdot 2C_{23}H_{26}O_4N_2$, farblose Nadeln aus 30%ig. A., F. ca. 200°. — Beim Kochen mit 5%ig. H_2SO_4 lieferte die Xanthylsäure Xanthin. (Ztschr. f. physiol. Ch. **92**. 159—62. 29/7. Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.) HENLE.

Oelker, *Nitroverbindungen von Kohlenwasserstoffen und Derivaten derselben.* Tabellarische Zusammenstellung der auf diesen Gegenstand bezüglichen Patente. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **9**. 193—95. 15/5.) PRAGER.

E. Molinari und **M. Gina**, *Ein Abfallprodukt aus der Fabrikation des Trinitrotoluols.* Die von den Vff. untersuchte ölige Substanz stammt aus der Sprengstoffabrik Cengio der „Società Italiana Prodotti Esplodenti" zu Mailand und wird beim Zentrifugieren des rohen festen Dinitrotoluols gewonnen. Es gelang den Vff., in dem untersuchten Öl die Anwesenheit folgender Verbb. nachzuweisen: 3- und 4-Nitrotoluol ($CH_3 = 1$), 2,4-, 2,5-, 2,6- und 3,4-Dinitrotoluol, 2,4,6-Trinitrotoluol und ein neues *Trinitrotoluol* vom F. 79,5° (korr.), dessen Nitrogruppen die Stellung 2,3,5 oder 2,3,6 haben müssen. Außer Nitroderivaten des Toluols scheinen noch andere Prodd. anwesend zu sein, die weiterer Unters. unterliegen.

In einer Anmerkung wird darauf hingewiesen, daß das von den Vff. untersuchte Öl keineswegs identisch ist mit dem sogen. Dinitrotropföl, welches von den deutschen Farbenfabriken an die Sprengstoffabriken zur Darst. von Trinitrotoluol abgegeben wird. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **9**. 239—42. 15/6.) PRAGER.

James Colquhoun Irvine und **Alexander Walker Fyfe**, *Die Reaktionen der α-Amino-β-oxyverbindungen als cyclische Verbindungen.* Da zur Erklärung eines Teiles der Rkk. des Glucosamins und seiner Derivate eine betainähnliche Ringbildung (vgl. Journ. Chem. Soc. London **105**. 698; C. **1914**. I. 1819) angenommen worden ist, sollte die Möglichkeit dieser Konstitution an einem einfacheren Beispiel nachgeprüft werden, als welches β-Oxy-α,β-diphenyläthylamin, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$, ausgewählt wurde. Dieses zeigt eine deutliche Neigung, in der cyclischen Form zu reagieren, und verliert diese beim Ersatz des Hydroxyls durch Methoxyl. Denn bei Einw. von CH_3J und Ag_2O treten in β-Oxy-α,β-diphenyläthylamin nur zwei CH_3 ein, die am N sitzen müssen, da das Prod. kein Methoxyl enthält, und da es auch keine basischen Eigenschaften hat, muß man ihm die Formel I. geben. Es müßte also ein Isomeres des β-Oxy-α,β-diphenyläthyldimethylamins, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot C_6H_5$, von GOLDSCHMIDT und POLONOWSKA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 492) sein, das sich jedoch zum größten Teil als das Monomethylderivat erweist. Die normale tertiäre Base konnte durch Zers. des Jodmethylats gewonnen werden und zeigt zum Unterschied von I. starke basische Eigenschaften; sie läßt sich ferner weiter methylieren zum β-Methoxy-α,β-diphenyläthyldimethylamin, $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot C_6H_5$, das auch aus β-Methoxy-α,β-diphenyläthylamin entsteht. Letzteres verhält sich in jeder Beziehung normal; allerdings bildet das Jodmethylat der tertiären Base eine Additionsverb. mit AgJ, was in der Glucosaminreihe für eine Eigentümlichkeit der Ringstruktur angesehen wurde, während es tatsächlich eine allgemeine Eigenschaft der Jodmethylate ist (DATTA, GHOSH, S. 143). Die Verbb. vom Betaintypus vereinigen sich aber als

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \cdot O \\ \quad\ \ | \qquad | \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot NH(CH_3)_2 \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{l} \cdot CH \cdot O : JAg \\ \quad\ \ | \qquad | \\ \cdot CH \cdot NR_3 \end{array} \qquad \text{III.}\ \begin{array}{l} \cdot CH \cdot OR \\ \quad\ \ | \\ \cdot CH \cdot N(R_3)J : JAg \end{array}$$

freie Basen mit AgJ, wobei AgJ wahrscheinlich durch O gebunden (II.) wird, in

den quartären Salzen aber wohl durch die Salzgruppe (III.). Zum Unterschied von den jetzt beschriebenen Verbb. werden die Jodmethylate der Glucosaminreihe durch HJ leicht zers.

Experimentelles. *β-Oxy-α,β-diphenyläthylamin*, aus 26 g α-Benzoinoxim, 40 g NaOH in W. und 60 g Zn-Staub bei 100° in 3 Stdn., Nadeln aus A., F. 159°. — *Verb.* $C_{14}H_{13}ON(CH_3)_2$ (I.), aus 1 Mol. β-Oxy-α,β-diphenyläthylamin in 10 Mol. CH_3J und etwas Aceton beim Eintragen von 3 Mol. Ag_2O, Krystalle aus A., F. 135—137°, bildet keine Salze, enthält kein CH_3O·; gleichzeitig entsteht *Verb.* $C_{16}H_{19}ON \cdot AgJ$, die gegen sd. W. beständig ist und erst durch alkoh. HCl in die Komponenten zerlegt wird, ohne daß hierbei Salzbildung erfolgt. — *β-Oxy-α,β-diphenyläthylmethylamin*, aus β-Oxy-α,β-diphenyläthylamin in A. bei 1-stdg. Kochen mit viel CH_3J, Krystalle aus Essigester, F. 145—150°; $C_{15}H_{17}ON \cdot H_2PtCl_6$, F. 202—203°. — *β-Oxy-α,β-diphenyläthyldimethylaminjodmethylat*, $C_{17}H_{22}ONJ$, aus β-Oxy-α,β-diphenyläthylamin und viel CH_3J bei 100° in 3 Stdn., Nadeln aus A., F. 211—212°. — *β-Oxy-α,β-diphenyläthyldimethylamin*, $C_{16}H_{19}ON$, aus dem Jodmethylat in 80%ig. A. und wss. NaOH bei 50° in 1 Stde., Nadeln aus Lg., F. 132—133,5°, ll. in organischen Fll. außer KW-stoffen; bildet mit SS. Salze; Chloroplatinat, F. 207 bis 208°; läßt sich mittels Methylalkohol und HCl nicht methylieren; doch entsteht bei Einw. von CH_3J und Ag_2O β-Methoxy-α,β-diphenyläthyldimethylamin (s. u.).

β-Methoxy-α,β-diphenyläthylamin, aus Benzoinmethylätheroxim mittels Zn-Staub und wss. NaOH oder Na-Amalgam und verd. Essigsäure in schlechter Ausbeute, farblose Nadeln aus verd. A., F. 84—87°, unl. in W., zl. in organischen Fll.; HNO_2 erzeugt Hydrobenzoinmethyläther; $C_{15}H_{17}ON \cdot H_2PtCl_6$, gelbe Nadeln, zers. sich bei 185°. — *β-Methoxy-α,β-diphenyläthyldimethylamin*, $C_{17}H_{21}ON$, aus β-Methoxy-α,β-diphenyläthylamin bei $1^1/_2$-stdg. Kochen mit viel CH_3J, Nadeln aus verd. A., F. 123—125°; $C_{17}H_{21}ON \cdot H_2PtCl_6$, zers. sich bei 205—206° (unkorr.). — *β-Methoxy-α,β-diphenyläthyldimethylaminjodmethylatsilberjodid*, $C_{18}H_{24}ONJ \cdot AgJ$, aus β-Methoxy-α,β-diphenyläthylamin bei $1^1/_2$-stdg. Erhitzen mit 1 Mol. Ag_2O und überschüssigem CH_3J, weiße Flocken. — *Hydrobenzoin* reagiert mit Acetylbromid nur symmetrisch, so daß Diacetylhydrobenzoin und α-Stilbendibromid entstehen. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1642—56. Juni. St. Andrews. Univ. United College of St. Salvator und St. Leonard. Chem. Research Lab.) FRANZ.

Douglas Frank Twiss, *Die Einwirkung von nitrosubstituierten Arylhalogeniden auf Alkalithiosulfate und -selenosulfate.* Während Alkalialkylthiosulfate (Journ. Chem. Soc. London **105**. 36; C. **1914**. I. 1068) leicht durch Umsetzung von Alkylhalogenid mit $Na_2S_2O_3$ entstehen, setzt sich dieses Salz nur mit mehrfach nitrierten Arylhalogeniden um; die entstehenden Prodd. sind jedoch unbeständig u. wandeln sich in einfachere Stoffe um. So erhält man aus Pikrylchlorid nach:

$$2\,C_6H_2(NO_2)_3Cl + Na_2S_2O_3 + H_2O = [C_6H_2(NO_2)_3]_2S + 2\,NaCl + H_2SO_4$$

Pikrylsulfid u. analog aus Selenosulfat Pikrylselenid. Da die Rk. aber bimolekular ist, dürfte sie in zwei Stufen über das Pikrylthiosulfat verlaufen:

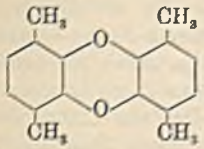
$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + Na_2S_2O_3 = C_6H_2(NO_2)_3 \cdot S_2O_3Na + NaCl,$$
$$C_6H_2(NO_2)_3 \cdot S_2O_3Na + C_6H_2(NO_2)_3Cl + H_2O = [C_6H_2(NO_2)_3]_2S + NaCl + H_2SO_4.$$

Ebenso verläuft die Rk. mit 4-Brom-1,3-dinitrobenzol und 4-Chlor-1,3-dinitrobenzol; verwendet man aber bei diesen einen Überschuß an Thiosulfat, das die Pikrylderivate zu tiefgefärbten Prodd. reduziert, so erhält man neben dem Sulfid auch Disulfid, das durch langsame Zers. des vom Dinitroarylhalogenid nicht angegriffenen Alkaliarylthiosulfats entsteht; beim Selenosulfat entsteht nur Diselenid (PRICE, JONES, Journ. Chem. Soc. London **95**. 1729; C. **1910**. I. 523).

Experimentelles. *Pikrylsulfid*, aus 6 g Pikrylchlorid in 80 ccm h. A. und 3 g $Na_2S_2O_3$ in 100 ccm h. W. in 5—10 Min., goldgelbe Tafeln aus Essigester + A., F. 226°, detoniert bei höherer Temp. — *Pikrylselenid*, $C_{12}H_4O_{12}N_6Se$, aus 3 g Pikrylchlorid in 40 ccm h. A., 0,7 g Na_2CO_3 in 15 ccm W. u. der Hälfte einer Lsg. von 1 g Se in einer Lsg. von 2,6 g Kaliumsulfit in 15 ccm W. beim Erwärmen in 10—15 Min., mkr. orange Rhomben aus Essigester + A., beginnt bei 240° dunkel zu werden u. schm. bei höherer Temp. unter Explosion und Abscheidung von Se, swl. in h. A., zl. in Eg. — *2,4-Dinitrophenylselenid*, $C_{12}H_8O_8N_4Se$, aus Kaliumselenosulfat in W. u. 4-Brom-1,3-dinitrobenzol in h. A. bei kurzem Erhitzen, goldgelbe Nadeln aus Essigester + A., F. 194° (wird beim Erhitzen orange und bei ca. 179° hellgelb), zers. sich unterhalb 240° und explodiert bei höherer Temp. — *2,4-Dinitrophenyldiselenid*, $C_{12}H_8O_8N_4Se_2$, aus 4-Brom-1,3-dinitrobenzol in h. A. und überschüssigem K_2SeSO_3 in W. in Ggw. von Na_2CO_3 beim Erwärmen in 5—10 Min., gelbe Rhomben aus Nitrobenzol + A., F. oberhalb 240°, swl. — *2,4-Dinitrophenylsulfid*, F. 193°, aus 4-Brom-1,3-dinitrobenzol in h. A. und $Na_2S_2O_3$ in h. W. bei ½-stdg. Erhitzen; beim Stehen der Mutterlauge an der Luft scheidet sich *2,4-Dinitrophenyldisulfid*, $C_{12}H_8O_8N_4S_2$, gelb, schm. nicht bis 240°, swl., ab. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1672—78. Juni. Birmingham. Municipal Techn. School. Chem. Abt.) FRANZ.

Fr. Fichter und Robert Stocker, *Die elektrochemische Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe und Phenole.* (Vgl. FICHTER, Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 781; C. **1913**. II. 2037.) DRECHSEL (vgl. u. a. Journ. f. prakt. Ch. [2] **38**. 65; C. **88**. 1263) hat aus Phenol in schwach saurer Sulfatlsg. an Platinektroden mit Hilfe von Wechselströmen Phenylschwefelsäure, Hydrochinon, Brenzcatechin, p-Biphenol, Cyclohexanon, Bernsteinsäure, Oxalsäure und Ameisensäure erhalten und das Vork. von Buttersäure, Normalvaleriansäure u. Malonsäure wahrscheinlich gemacht. Um die Unzulänglichkeit der Annahme einer spezifischen Wrkg. des Wechselstromes zu beweisen, haben die Vff. die Rk. von DRECHSEL mit Gleichstrom wiederholt und das Verhalten des Phenols sowohl an der Anode, als auch an der Kathode untersucht. Bzl. und Phenol geben bei der elektrochemischen Oxydation dieselben Endprodd. Bzl. und seine Abkömmlinge werden nämlich bei der elektrochemischen Oxydation im Kern hydroxyliert. Aus Bzl. entsteht als erstes Prod. *Phenol*, das aber unter den Versuchsbedingungen zu *Brenzcatechin* und *Hydrochinon* oxydiert wird. Während die erstere dieser beiden Verbb., ebenso wie das Phenol, als solche kaum festgehalten werden kann, geht die letztere in *Chinon* u. durch weiteren Abbau in *Maleinsäure* über. Entgegen der Ansicht von KEMPF (vgl. u. a. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3715; C. **1907**. I. 31) spielt bei der elektrochemischen Oxydation des Bzl. an Bleianoden das Bleisuperoxyd nicht die Hauptrolle, da die Vff. auch an Platin- und Graphitanoden in wss.-schwefelsaurer Suspension aus Bzl. die gleichen Prodd. wie an Bleianoden, nämlich Hydrochinon und Chinon, erhielten. Allerdings sind die Ausbeuten an diesen Verbb. bei der Verwendung von Bleianoden am höchsten. Die anodische Oxydation des Bzl. kann nicht auf der intermediären B. von Perschwefelsäure beruhen; denn die Oxydationsverss. in wss. Phosphorsäure und in wss. Perchlorsäure liefern quantitativ dasselbe Resultat wie die in wss. H_2SO_4; bei der Perchlorsäure ist die B. einer „Persäure" ausgeschlossen, bei der Phosphorsäure unwahrscheinlich. Die Vff. gelangen zu dem Schluß, daß der anodische Sauerstoff eine spezifische Wrkg. ausübt, die in der Hydroxylierung der Kernwaserstoffatome der aromatischen Verbb. besteht, und die in gleicher Weise auch das Hydroperoxyd aufweist. Der Vergleichspunkt zwischen Wasserstoffperoxyd u. anodischem Sauerstoff liegt, abgesehen von dem hohen Oxydationspotential, darin, daß bei beiden die reine Sauerstoffwrkg. ohne katalytische Unter-

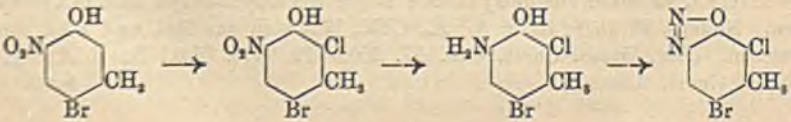
stützung durch niedere, aus den Oxydationsmitteln entstandene Oxyde zur Geltung kommen muß. Die Auffassung wird durch das Verhalten des in verd. H_2SO_4 suspendierten *Toluols* bei der elektrochemischen Oxydation an Bleidioxydanoden bestärkt. Hierbei werden neben untergeordneten Mengen Benzaldehyd *Toluchinon*, *Hydrochinon* und *Phenol*, d. h. drei Prodd. erhalten, die durch Hydroxylierung im Kern entstanden sind. Die Rk. ist in der Weise aufzufassen, daß das Toluol zunächst in o-Kresol u. p-Kresol übergeht. o-Kresol gibt bei der weiteren Oxydation Toluhydrochinon, das zu Toluchinon oxydiert wird, und Isohomobrenzcatechin, das oxydativ gespalten wird. p-Kresol liefert einerseits das einer weiteren Veränderung unterliegende Homobrenzcatechin und andererseits unter Oxydation der Seitenkette p-Oxybenzaldehyd, der weiter zu Hydrochinon oxydiert wird. Vermutlich entsteht auch das Phenol bei dieser Rk. als Nebenprod. Die Zulässigkeit dieser Erklärung wird durch Verss. über die elektrolytische Oxydation von *o-Kresol* und *p-Kresol* gestützt. *p-Xylol* gibt in verd. H_2SO_4 an einer Bleidioxydanode neben kleinen Mengen *p-Toluylaldehyd p-Xylohydrochinon* und eine *Verb.* $C_{16}H_{16}O_2$, die vielleicht als *p-Xylylendioxyd* (s. Formel) aufzufassen ist. *Nitrobenzol* wird anodisch sehr schwer angegriffen; als einziges Oxydationsprodukt wird Maleinsäure erhalten. *Trichlorphenol* liefert bei der elektrochemischen Oxydation *2,6-Dichlorhydrochinon* in unbefriedigender Ausbeute. *Thymol* gibt *Thymohydrochinon* und ein Gemisch von schwer krystallisierbaren Verbb., aus dem sich *Bithymol* isolieren läßt.

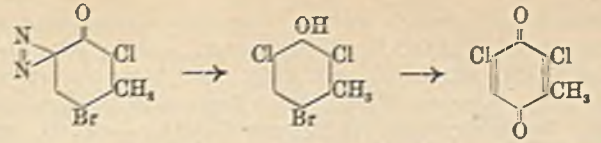


Während also die eine Gruppe der von DRECHSEL gewonnenen Verbb., nämlich das Hydrochinon, das Brenzcatechin, das p-Biphenol, die Oxalsäure und die Ameisensäure Prodd. der elektrolytischen Oxydation des Phenols sind und in der anodischen Phase des Wechselstromes entstehen, sind die *Bernsteinsäure* und das *Cyclohexanon* als Reduktionsprodd. aufzufassen. Erstere entsteht aus der durch Abbau aus Chinon sich bildenden Maleinsäure, letzteres verdankt seine Entstehung der intermediären B. von Cyclohexanol, das aber unter den DRECHSELschen Versuchsbedingungen zu dem cyclischen Keton oxydiert wird. Diese Auffassung wird durch den Vers. bestätigt. Phenol wird an platinierten Platinkathoden in verd. H_2SO_4 leicht zu *Cyclohexanol*, und Maleinsäure zu Bernsteinsäure reduziert. Die Überführung des Cyclohexanols in Cyclohexanon läßt sich leicht in Sodalsg. an einer Platinanode vollziehen; bei Anwendung eines Stromüberschusses entsteht durch zu weit getriebene Oxydation Maleinsäure. — DRECHSEL hat die *Phenylschwefelsäure* weder als solche, noch in Form ihrer Salze isolieren können, sondern schließt auf ihre Existenz aus der Spaltung in Phenol und H_2SO_4. Die Vf. haben in Wiederholung der Verss. DRECHSELs Phenol in Sulfatlsg. mit Gleichstrom elektrolysiert und den erhaltenen Schwefelsäureester verseift, hierbei aber *Hydrochinon* an Stelle von Phenol erhalten, so daß die vermeintliche Phenylschwefelsäure in Wirklichkeit *Hydrochinonschwefelsäure* gewesen sein dürfte.

Über die experimentellen Einzelheiten der elektrolytischen Oxydation des Benzols, Phenols, o-Kresols, p-Kresols, Cyclohexanols, Trichlorphenols, p-Xylols und Thymols, sowie die der elektrolytischen Reduktion des Phenols muß auf das Original verwiesen werden. — Bei der elektrolytischen Oxydation des Bzl. in NH_3 an einer Platinanode entsteht neben Hydrochinon *Melanurensäure*. — *Xylylendioxyd*, $C_{16}H_{16}O_2$ (s. obige Formel). Bei der elektrolytischen Oxydation von p-Xylol in verd. H_2SO_4 an einer Bleidioxydanode neben p-Toluylaldehyd und p-Xylohydrochinon. Nadeln, F. 161°; ll. in A., Ä., Chlf., läßt sich aus Bzl. und PAe. umkrystallisieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2003—19. 27/6. [5/6.] Basel. Anorg. Abteilung d. Chem. Anstalt.) SCHMIDT.

L. Chas. Raiford und Gladys Leavell, *4-Brom-6-nitro-m-kresol und einige seiner Derivate.* Claus u. Hirsch (Journ. f. prakt. Ch. [2] 39. 62) erhielten beim Bromieren von 6'-Nitro-m-kresol eine Verb. vom F. 93°, der sie die Konstitution 2,4-Dibrom-6-nitro-m-kresol zuschreiben. Bei der Nitrierung von *2,4,6-Tribrom-m-kresol* erhielt Raiford (Amer. Chem. Journ. 46. 417; C. 1912. I. 230) zwei isomere Mononitrodibromkresole von dem F. 87, bezw. 134°, die als 2,6-Dibrom-4-nitro-m-kresol (F. 134°) u. 2,4-Dibrom-6-nitro-m-kresol (F. 87°) identifiziert sind; durch die experimentellen Resultate der vorliegenden Arbeit sind die früheren Schlüsse bestätigt. Zu den Verss. ist reines m-Kresol vom Kp. 199—200° benutzt. 50 g m-Kresol werden nach Staedel u. Orth (Liebigs Ann. 217. 51) nitriert, von den entstehenden isomeren Nitroverbb. durch Wasserdampfdestillation getrennt. Das *6-Nitro-m-kresol*, welches mit Wasserdampf flüchtig ist, hat den F. 56° u. ist ohne jede weitere Reinigung verwendet worden. Durch Bromieren in Eg. resultiert *4-Brom-6-nitro-m-kresol*, $C_7H_6O_3NBr$ = I. Aus A. gelbe Platten vom F. 126°. Durch Wasserdampf destilliert, mit welchem die Verb. langsam flüchtig ist, kann eine Reinigung erzielt werden. L. in Ä. und A. Das Filtrat enthält ein mit Eiswasser ausfällbares Prod., welches als *2,4-Dibrom-6-nitro-m-kresol* vom F. 87° identifiziert wurde. Mit dem durch Nitrierung von 2,4,6-Tribrom-m-kresol von Raiford (l. c.) erhaltenen Prod. vom F. 87° tritt keine Schmelzpunktserniedrigung ein. Das von Claus und Hirsch (l. c.) erhaltene Prod. vom F. 93° dürfte ebenfalls mit dieser Dibromverb. identisch sein. Mit Basen bildet das 4-Brom-6-nitro-m-kresol folgende Salze: *Ammoniumsalz*, $C_7H_9O_3N_2Br$. Orangefarbene Nadeln. In W. fast unl., aus verd. NH_4OH umkrystallisierbar. — Das *Kaliumsalz*, $C_7H_5O_3NBrK$, bildet tiefrote, nadelförmige Krystalle. Aus W. umkrystallisierbar. — Das *Natriumsalz*, $C_7H_5O_3NBrNa$, bildet aus W. rote Nadeln. — Das *Ag-Salz* resultiert bei der Einw. von $AgNO_3$ auf das Na-Salz. Dunkelroter Nd. — *Äthyläther des 4-Brom-6-nitro-m-kresols*, $C_9H_{10}O_3NBr$. B. durch Einw. von Äthyläther in Ggw. von Äthyljodid auf das oben beschriebene Ag-Salz. Das Gemisch wird 5 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Der abfiltrierte Rückstand wird mehrfach mit Ä. extrahiert, und die äth. Lsg. mehrfach mit Soda ausgeschüttelt. Durch Abdestillieren des Ä. resultiert der gesuchte Äther, der durch Umkrystallisation aus Lg. (vom Kp. 70—80°) in Form von Platten, die eine hellbraune Farbe besitzen, erhalten wird. Durch mehrfache Krystallisation aus A. werden nahezu farblose Krystalle erhalten, F. 124°. Der Äther gibt beim Erhitzen mit konz. NH_3 im Bombenrohr auf 150° kein Einwirkungsprod. Der Beweis, daß das Bromatom in Stellung 4 und nicht in Stellung 2 eingetreten ist, konnte nicht auf dem von den Vff. beabsichtigten Wege erbracht werden, da einmal die Bromierung des 4,6-Dinitro-m-kresyläthers nicht gelang, und außerdem auch nicht die B. des Nitrobromtoluidins ($NH_2 : CH_3 : Br : NO_2$ = 1 : 3 : 4 : 6) durch Einw. von NH_3 auf 4-Brom-6-nitro-m-kresol erfolgt ist. Der Beweis dafür, daß das Bromatom in Stellung 4 eingetreten ist, mußte daher auf einem anderen Wege versucht werden, und zwar durch Herst. des 2-Chlor-4-brom-6-nitro-m-kresols, welches über die entsprechende Aminoverb. und die zugehörige Diazoverb. zum 2,6-Dichlor-4-brom-m-kresol umgewandelt wird; letztere Verb. gibt dann bei der Oxydation das bekannte 2,6-Dichlortoluchinon.. Der Reaktionsverlauf ist folgender:



oder: 

Hydrochlorid des 4-Brom-6-amino-m-kresols, $C_7H_9ONClBr$. Die Verb. resultiert bei der Reduktion der entsprechenden Nitroverb. mit $SnCl_2$ u. HCl. Das Hydrochlorid wird zur Reinigung in wenig h. W. gel., filtriert u. das Filtrat mit der gleichen Menge konz. HCl versetzt. Nahezu farblose, nadelförmige Krystalle. — Die freie Base, das *4-Brom-6-amino-m-kresol*, C_7H_8ONBr, resultiert bei der Einw. von $(NH_4)_2CO_3$ auf das Hydrochlorid. L. in A., Bzl. und wl. in Lg. Aus Bzl. nahezu farblose Krystalle vom F. 145°.

Bei der Nitrierung von 4-Brom-6-nitro-m-kresol mit Nitriersäure entsteht bei 30—35° *4-Brom-2,6-dinitro-m-kresol*, $C_7H_5O_5N_2Br$, vom F. 77°, aus Lg. kleine, gelbe Nadeln. Wird die Nitrierung bei höherer Temp. ausgeführt, so wird *2,4,6-Trinitro-m-kresol* vom F. 106° gebildet. 4-Brom-2,6-dinitro-m-kresol gibt mit NH_3 das *Ammoniumsalz*, $C_7H_8O_5N_3Br$. Orangefarbene Krystalle. — *Kaliumsalz*, $C_7H_4O_5N_2BrK$. Scharlachfarbene Platten, aus W. umkrystallisierbar. — Das *Ag-Salz* bildet scharlachrote Krystalle u. gibt mit Ä. in Ggw. von Äthyljodid den *Äthyläther des 4-Brom-2,6-dinitro-m-kresols*, $C_9H_9O_5N_2Br$. Die Rk. tritt unter heftigem Erhitzen plötzlich ein u. ist in wenigen Minuten beendet. Der abfiltrierte Rückstand wird mehrfach mit Ä. extrahiert, u. die äth. Lsg. mit Soda ausgeschüttelt. Durch Verdunsten des Ä. resultiert ein brauner Sirup, der erst bei längerem Stehen im Vakuum Krystalle ausscheidet. Aus Methylalkohol fast farblose Krystalle vom F. 64—65°, bei längerem Stehen tritt Gelbfärbung ein; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Bei der Einw. von Brom auf 4-Brom-6-nitro-m-kresol in Eg. in der Wärme entsteht *2,4-Dibrom-6-nitro-m-kresol*, aus A. lange, gelbe Nadeln vom F. 87°, identisch mit dem durch Nitrierung von 2,4,6-Tribrom-m-kresol erhaltenen Tribromprod. (vgl. ZINCKE, Journ. f. prakt. Ch. [2] **61**. 561; C. **1900**. II. 435; RAIFORD, Amer. Chem. Journ. **46**. 426; C. **1912**. II. 232). — Die Chlorierung des 4-Brom-6-nitro-m-kresols wird in einer Lsg. von CCl_4 bei Ggw. von Eisen ausgeführt. Das gebildete *2-Chlor-4-brom-6-nitro-m-kresol*, $C_7H_5O_3NClBr$. Die Reinigung erfolgt über das Kaliumsalz, $C_7H_4O_3NClBrK$. Die freie Nitroverb. ergibt aus A. gelbe Nadeln vom F. 80°. — Durch Reduktion der vorstehenden Verb. erhält man das Hydrochlorid des *2-Chlor-4-brom-6-amino-m-kresols*, $C_7H_7ONClBr \cdot HCl$. Fast farblose Krystalle, aus denen durch Zers. mit $(NH_4)_2CO_3$ das freie *2-Chlor-4-brom-6-amino-m-kresol*, $C_7H_7ONClBr$, erhalten wird. Aus Bzl. fast farblose Schuppen vom F. 145 bis 146°. Mit Essigsäureanhydrid resultiert eine Verb., die wahrscheinlich ein Diacetylprod. darstellt, aus A. lange, farblose, seidenartige Nadeln vom F. 199°. — Mittels der SANDMEYERschen Rk. gelingt die Diazotierung der Aminoverb. Da kein in W. l. Diazoniumsalz resultiert, muß die Rk. wie folgt ausgeführt werden: Das Gemisch des Aminohydrochlorids mit W. und HCl wird zu einer möglichst geschmeidigen Paste angerieben u. in eine Glasstöpselflasche gegeben. Nach jedesmaliger Zugabe der verwendeten $NaNO_2$-Lsg. wird aus dem Kältegemisch herausgenommen u. einige Minuten tüchtig geschüttelt. Enthält das Gemisch freie HNO_2, so wird ein Teil des braunen Prod. filtriert, mit W. gewaschen u. getrocknet. Der Zersetzungspunkt, der plötzlich eintritt, liegt über 155°. Zweimalige Umkrystallisation aus A. ergibt braune Nadeln des *Diazooxyds*, $C_7H_4ON_2ClBr$. Die Umsetzung mit CuCl erfolgt ziemlich schwierig, und muß daher die dreifache sonst übliche Menge verwendet werden. Das Reaktionsgemisch muß durch Schütteln in einer

Glasstöpselflasche gut gemischt werden. Durch Wasserdampfdest. wird das *2,6-Dichlor-4-brom-m-kresol*, $C_7H_3OCl_2Br$, übergetrieben. Aus Lg. (Kp. 70—80°) hellbraune Nadeln vom F. 65°, wl. in W., mit $FeCl_3$ wird keine Farbrk. erhalten. Ll. in NaOH, mit CO_2 wieder ausfällbar. Ohne Zers. unter gewöhnlichem Druck nicht destillierbar. Durch Oxydation in Eg. mit $Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ wird *2,6-Dichlortoluchinon*, $C_7H_4O_2Cl_2$, erhalten. F. aus Lg. 102°. Ein Gemisch mit 2,6-Dichlortoluchinon, durch Oxydation des 2,4,6-Trichlor-m-kresol erhalten, zeigt keine Erniedrigung des F. Durch Reduktion mit SO_2 resultiert das entsprechende *Hydrochinon* vom F. 171°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1498—1511. Juli. [13/5.] Chicago, Illinois. Univ. of Chicago. Kent Chem. Lab.) STEINHORST.

R. F. Weinland und **Wilhelm Denzel**, *Über Verbindungen des Brenzcatechins mit Alkalisalzen von Carbonsäuren.* Analog wie Brenzcatechin sich an seine eigenen Alkalisalze anzulagern vermag (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 737; C. 1914. I. 1420), verbindet es sich auch mit Alkalisalzen organischer SS. Bis jetzt wurden Verbb. mit Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure und Salicylsäure dargestellt. Man erhält diese Verbb. direkt aus den wss., bezw. alkoh. Lsgg. der Komponenten in bestimmtem Verhältnis. Die wss. Lsg. dieser Verbb. des Brenzcatechins zeigt gegen Lackmus die Rk. des zugrunde liegenden Alkalisalzes. Wie die Alkaliformiate und Acetate in konz., wss. Lsg. schwach alkal. reagieren, so verhalten sich auch ihre Brenzcatechinverbb.; verd. man die Lsgg., so reagieren sie gegen Lackmus nur noch äußerst schwach alkal. und sind annähernd neutral. Ähnlich ist es bei den Brenzcatechinverbb. der n. Succinate. Die Verb. des Brenzcatechins mit dem primären Kaliumsuccinat reagiert natürlich stark sauer. Die Natriumsalicylatverb. reagiert ganz schwach sauer oder neutral.

Bei den sauren Alkalisalzen des Brenzcatechins war angenommen worden, daß die Brenzcatechinmoleküle durch Nebenvalenzen des OH-Sauerstoffatoms an das Metallatom gebunden sind: $HO \cdot C_6H_4 \cdot OK \cdots O \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H), das Brenzcatechin entspricht hiernach dem Wasser in den Aquometallverbb. Diese Konstitutionsauffassung läßt sich auch auf die Verbb. des Brenzcatechins mit den Alkalisalzen der Carbonsäuren übertragen, die dann als Aquosalze erscheinen, deren W. durch Brenzcatechin ersetzt ist, z. B. beim Natriumformiat $: H \cdot COONa < {OH \atop OH} > C_6H_4$. — Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daß Brenzcatechin mit den freien SS., deren Alkalisalze es zu binden vermögen, keine Verbb. bildet. Hiernach ist anzunehmen, daß das Alkalimetallatom für die Bindung der Brenzcatechinmoleküle wesentlich ist. Die Verbb. stellen Einlagerungsverbb. im Sinne A. WERNERS dar. — Auch Hydrochinon u. Pyrogallol sind zur Anlagerung an Kaliumacetat befähigt. Brenzcatechin vermag sich auch an das K-Salz der *Benzolsulfosäure* zu addieren.

Alkaliformiate und Brenzcatechin. *1-Natriumformiat + 1-Brenzcatechin*, $H \cdot COONa + C_6H_4(OH)_2 + H_2O$, aus den Komponenten in w. W.; nadelförmige Krystalle, u. Mk. lange, grade abgeschnittene Tafeln. Die konz., wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch, die verd. annähernd neutral. — *Natriumformiat + 2-Brenzcatechin*, $H \cdot COONa + 2\,C_6H_4(OH)_2$, nadelig; u. Mk. vierseitige, rechtwinklig abgeschnittene, parallel aggregierte Säulen. Die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus wie die des vorigen Salzes. — *1-Formiat + 1-Brenzcatechin*, $H \cdot COOK + C_6H_4(OH)_2$, dicke, rechtwinklige Tafeln (bis 2 cm lang und $^1/_2$ cm breit); etwas hygroskopisch. — *4-Kaliumformiat + 7-Brenzcatechin*, $4\,H \cdot COOK + 7\,C_6H_4(OH)_2 + H_2O$, sehr schmale, lange, zuweilen schräg abgeschnittene Tafeln. Die wss., Lsg. reagiert neutral. — *2-Kaliumformiat + 7 Brenzcatechin*, $2\,H \cdot COOK + 7\,C_6H_4(OH)_2$

aus den Lsgg. der Komponenten im molekularen Verhältnis 1 : 2,75; glashelle, dicktafelige, vielflächige, bis 2 cm große Krystalle.

Alkaliacetate und Brenzcatechin. *1-Kaliumacetat + 1-Brenzcatechin*, $CH_3 \cdot COOK + C_6H_4(OH)_2$, u. Mk. sehr lange, schmale, rechtwinklig abgeschnittene Tafeln. Die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus wie diejenige der Formiatverbb. — *2-Kaliumacetat + 5-Brenzcatechin*, $2CH_3 \cdot COOK + 5C_6H_4(OH)_2$, oktaedrische Krystalle; Rk. der wss. Lsg. wie bei den anderen Formiaten und Acetaten. — Kaliumsuccinate u. Brenzcatechin. *Monokaliumsuccinat + 2-Brenzcatechin*, $COOK \cdot [CH_2]_2 \cdot COOH + 2C_6H_4(OH)_2$, lange, dicke, dachförmig begrenzte Tafeln; dicke, gestreifte Säulen, spitzrhombische, bezw. sechsseitige Tafeln. Die wss. Lsg. reagiert stark sauer. — *Dikaliumsuccinat + 3-Brenzcatechin*, $COOK \cdot [CH_2]_2 \cdot COOK + 3C_6H_4(OH)_2 + 4{,}5H_2O$, flache Säulen; rhombische Tafeln. Die konz., wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch, die verd. annähernd neutral. — *Dikaliumsuccinat + 5-Brenzcatechin*, $COOK \cdot [CH_2]_2 COOK + 5C_6H_4(OH)_2 + H_2O$, ungleich sechsseitige Säulen. Rk. gegen Lackmus wie beim vorigen Salz. — *Natriumsalicylat + Brenzcatechin*, $C_6H_4(OH)COONa + C_6H_4(OH)_2 + H_2O$; äußerst feinnadelig. Die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus ganz schwach sauer. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2244—52. 11/7. [29/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

C. Loring Jackson und E. K. Bolton, *Einige Derivate des Jodanils.* Das verwendete *Jodanil* ist nach Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 305; C. **1914**. I. 1561 hergestellt. Zur B. von Dijoddiphenoxychinon werden 20 g Jodanil mit Natriumphenolat (6,2 g Phenol + 2,6 g NaOH in 50 ccm W.) $^1/_2$ Stde. erwärmt und dann aus Toluol umkrystallisiert. Zur Reduktion zum *Dijoddiphenoxyhydrochinon*, $C_{18}H_{12}O_4J_2 = C_6J_2(OC_6H_5)_2(OH)_2$, werden 2 g in Eg. so lange mit Phenylhydrazin versetzt, bis kein N mehr gebildet wird. Kleine, weiße Nadeln aus Bzl. oder Toluol, F. 260°, die bei 255° zu sintern beginnen. Wl. in k. Chlf., Aceton, Ä., Essigäther, Eg., Nitrobenzol und Anilin, unl. in k. CCl_4, Bzl., Toluol oder Naphtha, l. in den genannten Lösungsmitteln in der Wärme. In NaOH l., mit SS. unverändert ausfällbar. — *Dijoddimethoxychinon*, $C_8H_6O_4J_2 = C_6J_2(OCH_3)_2O_2$. B. durch Erwärmen des Dijoddimethoxychinondimethylhemiacetals (vgl. TORREY, HUNTER, Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 702; C. **1912**. II. 110) für kurze Zeit mit wenig Essigsäureanhydrid. Aus Methylalkohol hellrote Nadeln vom F. 196°, ll. in Aceton, Essigäther, CCl_4, Bzl. oder Toluol, unl. in Ä., k. A. und W. Beim Erwärmen mit W. entsteht Jodanilsäure. — Analog wird *Dijoddiäthoxychinon*, $C_{10}H_{10}O_4J_2 = C_6J_2(OC_2H_5)_2O_2$, gebildet. Aus A. orangerote Nadeln vom F. 186°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnliche wie bei der vorstehenden Verb. Beim Erwärmen mit W. wird langsam, mit NaOH sehr leicht Jodanilsäure gebildet. Die gleiche Verb. entsteht beim Behandeln von Dijoddiphenoxychinon und Natriumbenzylat in Ä. Die im Ä. enthaltenen Spuren an A. genügen zur Ausführung der Rk. — *Dijoddibenzyloxychinon*, $C_{20}H_{14}O_4J_2 = C_6J_2(OC_7H_7)_2O_2$. B. aus 2 g Dijoddiphenoxychinon u. Natriumbenzylat (aus 0,4 g Na u. 4 g Benzylalkohol) in 50 g trockenem, reinem Bzl. durch 2-stdg. Erwärmen. Orangerote, längliche Platten aus Naphtha + wenig Bzl. vom F. 160°. Gibt beim Erwärmen mit W. Jodanilsäure. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie die der Dimethylverb. — *Dibromdibenzyloxychinon*, $C_{20}H_{14}O_4Br_2 = C_6Br_2(OC_7H_7)_2O_2$. Analog der vorstehenden Verb. herstellbar. Als Lösungsmittel wird an Stelle von Bzl. alkoholfreier Ä. verwendet. Aus Naphtha orangerote Platten vom F. 146°. Mit w. W. tritt leicht Verseifung ein. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie bei der entsprechenden Dijodverb. — *Dibromdiacetoxychinon*, $C_{10}H_6O_6Br_2 = C_6Br_2(C_2H_3O_2)_2O_2$. Die verwendete Bromanilsäure erhält man durch Einw. von wss. NaOH auf Bromanil. Die erhaltene S. wird mit Essigsäureanhydrid erwärmt. Aus CCl_4 lange, gelbe, längliche Platten

vom F. 205°, l. in A., Aceton, Essigäther, Eg., Bzl. oder Toluol, unl. in k. Naphtha oder Ä. Mit w. W. oder Alkali leicht zur Bromanilsäure verseifbar. — *Silberjodanilat*, $C_6O_4J_2Ag_2 = C_6J_2(OAg)_4O_2$. B. aus Jodanilsäure in verd. Lsg. und $AgNO_3$. Dunkelrote, amorphe Substanz, unl. in organischen Lösungsmitteln und verd. SS. Konz. HNO_3 greift das Salz in der Kälte nicht an, wohl aber in der Wärme. — *Dijoddiamidochinon*, $C_6H_4O_2N_2J_2 = C_6J_2(NH_2)_2O_2$. B. durch Erhitzen von Jodanil mit alkoh. NH_3. Die Reinigung erfolgt durch mehrfaches Lösen in alkoh. Alkali und Ausfällen mit SS. Braune, amorphe M. vom F. 230° (unter Jodabscheidung), unl. in A., Aceton, CCl_4, Eg., Bzl. u. Toluol. Beim Erwärmen mit alkoh. NaOH tritt geringe Verseifung ein. — *Dijoddianilidochinon*, $C_{18}H_{12}O_2N_2J_2 = C_6J_2(C_6H_5NH)_2O_2$. B. aus 2 g Dijoddiphenoxychinon und etwas mehr als 2 Mol. Anilin in A. Aus Toluol kurze, dunkelpurpurfarbene Nadeln, die sich bei 220° zu zersetzen beginnen, F. 240°. Mit Anilin erhitzt, wird Dianilidochinon gebildet. Beim Erwärmen mit Nitrobenzol tritt Abscheidung von Jod ein, wenig Dianilidochinon wird dabei gebildet. — *Dijoddi-p-toluididochinon*, $C_{20}H_{16}N_2O_2J_2$. Analog der vorstehenden Verb. herstellbar. Die Reinigung erfolgt durch Waschen mit Bzl., A. und Ä. Dunkelpurpurfarbene, längliche Platten mit metallischem Reflex, die sich unter Schwärzen und Abspaltung von Jod bei 205° zers. L. in Nitrobenzol, unl. in A., Ä., Aceton, Chlf., CCl_4, Eg., Bzl. und Toluol.

Dijodchinondimalonsäureäthylester, $C_{20}H_{22}O_{10}J_2 = C_6J_2[CH(COOC_2H_5)_2]_2O_2$. 2 g Dijoddiphenoxychinon werden in 15 ccm absol. A. suspendiert und mit der Na-Verb. aus 4 g Malonsäureäthylester und 0,3 g Na in 20 ccm absol. A. versetzt. Das gebildete blaue Na-Salz wird mit verd. SS. zers. Aus 50%ig. A. gelbe, farnartige Krystalle vom F. 138°, l. in A., Ä., Aceton, CCl_4, Eg., Bzl. und Toluol. Das Na-Salz ist in W. ll., in A. swl., in den anderen organischen Lösungsmitteln unl. Die Verseifung des Esters führt zu keinem einwandsfreien Resultat. Der Farbe nach zu urteilen, entsteht die Verb. auch beim Erwärmen von Jodanil und Na-Malonsäureäthylester. Eine Reindarstellung gelang bei der geringen Menge an Material nicht. — *Dibromchinondimalonsäureäthylester*, $C_{20}H_{22}O_{10}Br_2 = C_6Br_2[CH(COOC_2H_5)_2]_2O_2$. B. analog der vorstehenden Verb. Aus 50%ig. A. kleine, gelbe Nadeln vom F. 109°, ll. in A., Ä., Aceton, Chlf., CCl_4, CS_2, Essigäther, Eg., Bzl., Toluol und Nitrobenzol. Mit Anilin wird eine dunkelpurpurne Lsg., mit Dimethylanilin eine tiefblaue Lsg. erhalten. Mit verd. HCl oder H_2SO_4 tritt zum größten Teil Verkohlung ein, verd. HNO_3 verwandelt die Verb. in ein rotes Öl, welches sich nicht löst; mit konz. HNO_3 tritt Lsg. ein, beim Verdünnen fällt ein orangebrauner Teer aus, aus welchem kein Bestandteil isoliert werden konnte. Starke H_2SO_4 löst den Ester mit dunkelbrauner Farbe, mit W. fällt ebenfalls ein stark verkohlter Nd. aus. Das blaue Natriumsalz nimmt nach kurzem Stehen in Alkali eine dunkelrote Farbe an. Mit SS. wird dann eine braune, amorphe Substanz erhalten; das Filtrat enthält Brom und A. Der Reaktionsverlauf konnte noch nicht geklärt werden. — *Dibromhydrochinondimalonsäureäthylester*, $C_{20}H_{24}O_{10}Br_2 = C_6Br_2[CH(COOC_2H_5)_2]_2(OH)_2$. B. durch Reduktion der vorstehenden Verb. mit wenig Phenylhydrazin in Toluol. Aus Toluol kurze, weiße Prismen vom F. 183°, l. in A., Ä., Chlf., Bzl., Nitrobenzol und Anilin, unl. in W., Naphtha und Eg. Verd. SS. wirken nicht ein. Verd. NaOH gibt eine Lsg., die zuerst hellgrün, dann dunkelgrün und zuletzt purpurrot ist. Nach längerem Stehen fällt ein nicht näher untersuchtes weißes Salz aus, das sich an der Luft blaugrün färbt. — *Dibromchinondibrommalonsäureäthylester*, $C_{20}H_{20}O_{10}Br_4 = C_6Br_2[CBr(COOC_2H_5)_2]_2O_2$. B. durch Bromieren von Dibromchinondimalonsäureäthylester in A. in der Wärme. Aus h. A. Rosetten kleiner, gelber Nadeln vom F. 172°, im Sonnenlicht werden die Nadeln grünlichgelb. L. in h. A., Aceton, Chlf., Essigäther, CS_2, Bzl., Nitrobenzol und Anilin, swl. in Ä., CCl_4, Eg., Naphtha, Toluol, k. A. Mit verd. NaOH erhält

man eine rötlichbraune Lsg., aus der mit SS. nichts ausfällbar ist. Beim Erhitzen mit Br in A. wird Dibromchinondimalonsäureäthylester vom F. 108—109° gebildet. Bei der Einw. von Anilin in A. wird ein purpurfarbener Körper vom F. 175—180° (unter äußerst heftiger Zers.) gebildet, der in Aceton, Chlf., Essigäther, CS_2 und Bzl. l. ist, unl. in A., Ä., CCl_4, Eg., Naphtha, Toluol u. Nitrobenzol. Die Verb. ist frei von Brom und ist in NaOH l. Wahrscheinlich liegt Dianilidochinondimalonsäureäthylester vor. — *Tetrajodhydrochinon*, $C_6H_2O_2J_4 = C_6J_4(OH)_2$. B. durch Erwärmen von 2 g Jodanil, die in 35 g Eg. suspendiert sind, mit 3—5 Tropfen Phenylhydrazin. Aus Eg. unter Ausschluß von Luft umkrystallisierbar als cremefarbene Krystalle, die bei 238° sich zu zersetzen beginnen und bei 258° schmelzen. Durch den Sauerstoff der Luft wird die Verb. schnell unter B. von Jodanil oxydiert. L. in Ä., Aceton, Chlf., CS_2, Anilin und h. NaOH, unl. in k. A., Essigäther, Eg., Naphtha, Bzl., Toluol und Nitrobenzol, l. mit Ausnahme von Naphtha in den genannten Lösungsmitteln beim Erwärmen. — *p-Diacetoxytetrajodbenzol*, $C_{10}H_6O_4J_4 = C_6J_4(OC_2H_2O)_2$. B. durch Erwärmen der vorstehenden Verb. mit Essigsäureanhydrid und wenig geschmolzenem Natriumacetat. Aus Bzl. kleine, weiße Nadeln, die sich bei 270° zu zersetzen beginnen und bei 285° schmelzen, wl. in Essigäther, unl. in k. A., Ä., Aceton, Chlf., CCl_4, Eg., Naphtha, Bzl., Nitrobenzol und Anilin. In der Wärme mit Ausnahme von A. und Naphtha in den genannten Lösungsmitteln l. SS. und Alkalien greifen die Verb. nicht an. Beim Erhitzen von Jodanil und Essigsäureanhydrid mit wenig H_2SO_4 tritt B. des gleichen Prod. ein. — *Dichlorchinon*, $C_6H_2O_2Cl_2$, wird bei der Einw. von 25 g Jodchlorid (JACKSON, BIGELOW, Amer. Chem. Journ. **46**. 549; C. **1912**. I. 647) auf 15 g Chinon in 200 ccm CCl_4 gebildet. Gelbe, aus Naphtha umkrystallisierte Substanz, F. 161°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1473—84. Juli. [23/4.] Cambridge, Mass. HARVARD Univ. Chem. Lab.) STEINHORST.

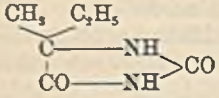
Giacomo Ciamician und **P. Silber**, *Chemische Lichtwirkungen. XXX.* (XXIX. Mitteilung, s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 640; C. **1914**. I. 1247.) Über die Photork. von Benzophenon und Benzaldehyd haben Vff. bereits früher (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1578 u. **44**. 1560; C. **1903**. I. 1397 u. **1911**. II. 132) berichtet. Da neuerdings dieselbe Rk. von PATERNÒ (s. S. 530) ausgeführt und dem dabei entstehenden Prod. auf Grund einer Mol.-Gew.-Best. vom Autor die Konstitution eines Trimeren des Benzaldehyds beigelegt wurde, haben Vff. ihr altes Präparat dieses Körpers nach mehrmaligem Umkrystallisieren von neuem analysiert u. ihre frühere Ansicht, daß es sich um ein *Additionsprod. von 2 Mol. Benzaldehyd mit einem Benzophenon* der Zus. $C_{27}H_{22}O_3$ handelt, bestätigt gefunden. Der Körper verbindet sich, in Eg. gel., weder mit Semicarbazid, noch mit Phenylhydrazin. — Bei der Photork. von Acetophenon mit Äthylalkohol wurde früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 1537) ein Körper vom F. ca. 80—90° erwähnt. Nach neuen Ergebnissen schm. der Körper bei 86—87° und ist, wie schon früher vermutet, das *optische Isomere des gewöhnlichen Acetophenonpinakons*, $C_{16}H_{18}O_2$. Außerdem waren die schon früher gefundenen Verbb. nämlich Acetophenonpinakon vom F. 122°, und Acetaldehyd, dagegen keine Additionsverb. von Acetophenon und Äthylalkohol entstanden.

Isopropylalkohol liefert bei der Photork. mit Benzophenon Aceton und Benzpinakon, mit Acetophenon Aceton u. die beiden Acetophenonpinakone vom F. 122, bezw. 86—87°; andere Prodd. waren bei der Rk. nicht entstanden. — Aus *Äthylphenylketon* und A. wurden neben unverändertem Keton Acetaldehyd, sowie die *beiden isomeren Äthylphenylpinakone*, $C_{18}H_{22}O_2$, Blätter oder Prismen aus PAe., F. 138—139°, l. in A. und Bzl., wl. in PAe. und Krystalle aus Ä., F. 113°. — Die Photork. von Acetophenon mit Benzylalkohol wurde aus Anlaß der Veröffentlichungen PATERNÒs noch einmal wiederholt. Dabei entstehen neben dem

Additionsprod., dem Diphenylmethyläthylenglykol, das in Form seines Monobenzoylderivates isoliert wurde, noch Acetophenonpinakon vom F. 122° u. Hydrobenzoin, das ebenfalls als *Benzoylderivat* erhalten wurde — Nadeln aus A., F. 247° — und sich als identisch mit dem *Dibenzoylhydrobenzoin*, $C_{28}H_{22}O_4$, von FORST und ZINCKE (vgl. LIEBIGS Ann. **182**. 278) erwies. Daraus, daß PATERNÒ unter Nichtberücksichtigung der Arbeiten der Vff. die Ggw. der das Additionsprod. begleitenden Körper vernachlässigte und das Rohprod. direkt analysierte, erklären sich seine unbefriedigenden Analysenzahlen. — *Monobenzoylderivat des Diphenylmethyläthylenglykols*, $C_{22}H_{20}O_3$ = $CH_3 \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot OCO \cdot C_6H_5$, Nadeln aus A., F. 147—148°. Das nach den Angaben von TIFFENEAU u. DORLENCORT (Ann. Chim. et Phys. [8] **16**. 252) dargestellte Diphenylmethyläthylenglykol lieferte bei der Benzoylierung in Pyridinlsg. einen im Aussehen identischen Körper aber vom F. 139—140°. Eine Erklärung für diese Abweichung beider Körper im F. kann nicht gegeben werden, möglicherweise handelt es sich, da das Glykol in zwei stereoisomeren Formen auftreten kann, um das Überwiegen je eines der beiden Stereoisomeren.

Ferner beschreibt PATERNÒ (vgl. PATERNÒ, CHIEFFI u. PERRET, Gazz. chim. ital. **44**. I. 152; C. **1914**. I. 2150) ein zwischen 175 u. 188° sd. *Kondensationsprod. von A. mit Acetaldehyd*, das er für das bei 184° sd. Dimethyläthylenglykol hält. Den genauen Beweis dafür hätte der Autor bei Berücksichtigung der Arbeiten der Vff. leicht erbringen können, da es bei der Oxydation mit Bromwasser im Licht Diacetyl liefert, das in Form seines Dioxims leicht zu charakterisieren ist.

In einem Anhang gehen Vff. auf die *Photorkk. der Blausäure* näher ein. Die Rk. mit Methyläthylketon verläuft analog derjenigen mit Aceton. Es wurden isoliert: oxalsaures Ammonium, Oxamid, das dem Acetonylharnstoff entsprechende nächst höhere Homologe (s. nebensteh. Formel), dem die Methyläthylaminoessigsäure entspricht. Der *Harnstoff*, $C_6H_{10}O_2N_2$, bildet Prismen aus W., F. 146°, l. in den meisten anderen Lösungsmitteln. Außerdem wurde das *Amid der α-Methyl-α-oxybuttersäure*, $C_5H_{11}O_2N$, Krystalle, F. 160°, erhalten. Der Harnstoff wurde mit konz. HCl im Rohr zersetzt und daraus die *Aminosäure*, $C_5H_{11}O_2N$, erhalten, Nadeln aus A. + Ä., sublimiert, ohne zu schm. Die Rk. mit Methyläthylketon verläuft im Gegensatz zu der mit Aceton auch im Dunkeln, dagegen wurden mit Aceton im Dunkeln durchaus verschiedene Resultate erhalten. Da aber auf die Veränderlichkeit der Blausäure geringe Mengen von Fremdkörpern von großem Einfluß sind, kann die Frage, ob es sich bei der Rk. mit Aceton um eine echte Lichtrk. handelt, zurzeit noch nicht mit voller Bestimmtheit bejaht werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1806—14. 13/6. [23/5.] Bologna.) CZENSNY.



Dorothy A. Hahn und **Ruby Murray**, *Die Reaktion zwischen Phenylmagnesiumbromid und ungesättigten Verbindungen, die mehrere Phenylgruppen enthalten.* Ein Vergleich der Resultate, die bei der Einw. des GRIGNARDschen Reagenses auf hoch phenylierte Verbb. erhalten werden, ergibt, daß die Anwesenheit von Phenylgruppen in α- und β-Stellung zum Carbonyl einen stärkeren hindernden Einfluß ausübt, als die gleiche Anzahl von Phenylgruppen in der α-Stellung. Mit Tetraphenylpropenon ist keine Rk. bemerkbar, während Benzpinakolin leicht mit $C_6H_5 \cdot MgBr$ reagiert. Bei Diphenylpropionylmesitylen (KOHLER, Amer. Chem. Journ. **38**. 511; C. **1908**. I. 229). Um das verschiedenartige Verhalten zu erklären, ist das Studium von Verbb., die an Stelle der Phenylgruppe andere negative Gruppen enthalten, notwendig. Vff. haben Verss. mit *symmetrischem Dibenzoylstilben*, welches an Stelle der Phenylgruppe die Benzoylgruppe besitzt, angestellt, zum Vergleich

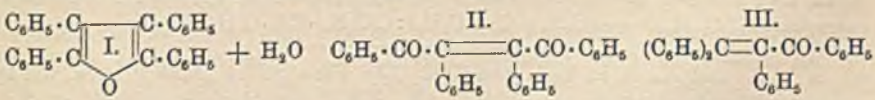
ist *Dibenzoylstyrol* angewandt. Beide Verbb. reagieren leicht mit C_6H_5MgBr. Im ersteren Falle wird *Dibenzoyldiphenyläthan* und *Lepiden* gebildet:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(C_6H_5)CO\cdot C_6H_5 + C_6H_5\cdot MgBr =$$
$$C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)C(C_6H_5):C(C_6H_5)O\cdot MgBr \longrightarrow$$
$$C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)OH.$$

Durch Behandlung mit W. wird Dibenzoyldiphenyläthan, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)H\cdot CO\cdot C_6H_5$, gebildet, welches zum Teil Dehydratation zum Lepiden erleidet (I.). Die mit Dibenzoylstilben ausgeführte Rk. gibt zwei nahe verwandte Verbb., deren Struktur etwas ungewiß ist. Die empirischen Formeln beider Substanzen ergeben, daß 1 Mol. Keton mit 1 Mol. GRIGNARDschem Reagens reagiert. Beide Körper geben bei der Reduktion und Oxydation gleiche Prodd. Die beiden möglichen Rkk. sind folgende:

$$\text{I. (1,2-Addition): } C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)CO\cdot C_6H_5 + C_6H_5MgBr =$$
$$C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)C(C_6H_5)_2OMgBr \longrightarrow$$
$$C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)COH(C_6H_5)_2 \text{ und}$$
$$\text{II. (1,4-Addition): } C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)CO\cdot C_6H_5 + C_6H_5\cdot MgBr =$$
$$C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5)_2C(C_6H_5):C<\begin{matrix}C_6H_5\\OMgBr\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5)_2C(C_6H_5):C<\begin{matrix}C_6H_5\\OH\end{matrix} \longrightarrow$$
$$C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5)_2C(C_6H_5)H\cdot CO\cdot C_6H_5.$$

Die beiden gebildeten Substanzen mit den FF. 208 und 157° können nicht die in den Gleichungen I. und II. angegebenen Endprodd. sein, denn diese beiden Prodd. können unmöglich bei der Reduktion und darauf folgenden H_2O-Abspaltung das gleiche Prod.: *Pentaphenylbutenyloxyd* geben. Wahrscheinlich sind die beiden als *γ-Benzoyltetraphenylpropenol* anzusprechenden Verbb. geometrische Isomere. Das genannte Reduktionsprod. reagiert ebenfalls leicht mit C_6H_5MgBr unter B. von *Hexaphenylbutenyläther*. Die beiden isomeren γ-Benzoyltetraphenylpropenole ergeben bei der Oxydation mit Chromsäure und Eg. ebenfalls die gleichen Prodd. Benzoesäure, Benzil, Benzophenon u. eine Verb., die bei der Reduktion Triphenylvinylalkohol ergibt. Werden die isomeren γ-Benzoyltetraphenylpropenole jedes für sich in Essigsäureanhydrid gelöst, so resultiert in jedem Falle ein Gleichgewichtsgemisch, aus welchem beide Isomeren krystallisieren. Aus den mit Dibenzoylstyrol und Dibenzoylstilben erhaltenen Resultaten folgt, daß die Einführung einer Phenylgruppe in die β-Stellung zum CO der 1,4-Addition hinderlich ist. Dies Resultat stimmt mit den Angaben KOHLERS (l. c.) überein, daß α,β-Triphenylpropenon mit C_6H_5MgBr glatt ein 1,4-Additionsprod. ergibt, während Tetraphenylpropenon mit dem gleichen Reagens keine Einw. ergibt. Die reaktivierende Wrkg. des CO im Dibenzoylstilben (II.) ist im Vergleich zur völligen Inaktivität im Tetraphenylpropenon (III.) merkwürdig. Wahrscheinlich ist der reaktivierende Einfluß der CO-Gruppe auf C_6H_5MgBr von anderen Faktoren abhängiger als von der Anwesenheit der Phenylgruppe in der α-Stellung.



Experimenteller Teil. Das zur Verwendung gelangte *Dibenzoylstyrol* ist nach JAPP u. KLINGEMANN (Journ. Chem. Soc. London 57. 673) hergestellt. Die Einw. von C_6H_5MgBr ist in Ä. vorgenommen. Durch Zers. mit Eis und HCl resultiert ein Gemisch von Verbb., welches durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton getrennt werden kann. Insgesamt resultieren vier Körper, zwei als primäre Additionsprodd. und zwei als sekundäre Prodd., entstanden durch die Oxydation

der primären Prodd. Zur Aufarbeitung der erhaltenen Reaktionsprodd. wird die äth. Lsg. mit Eg. versetzt und der nach dem Abdunsten des Ä. verbleibende Rückstand mehrfach mit kleinen Mengen Chlf. extrahiert. Der in Chlf. unl. Rückstand, der aus *Dibenzoyldiphenyläthan* besteht, hat nach dem Umkrystallisieren aus Bzl. den F. 256°. Die Identität wurde erwiesen durch Vergleich mit dem bei der Reduktion von Oxylepiden erhaltenen Körper. Wird die Lsg. in Chlf. mit wenig Ä. versetzt, so fällt *Dibenzoylstilben* vom F. 212—213° (aus Eg.) aus. Durch Ausfällung der konz. Chlf.-Lsg. mit h. A. wird das zweite primäre Additionsprod. in Form glänzender Platten vom F. 175° (aus Eg.) erhalten, dieser in 40—60%ig. Ausbeute erhaltene Körper wurde als *Lepiden* identifiziert. Ein viertes Prod. wurde in geringer Menge durch Einengen der Mutterlaugen erhalten, der als *Dioxylepiden* identifizierte Körper besitzt den F. 157° (aus A.). Durch Versetzen des Reaktionsgemisches mit Eg. erhält man das Lepidin direkt.

Die Herst. von *Dibenzoylstilben* erfolgt einmal durch Oxydation der bei der Einw. von C_6H_5MgBr auf Dibenzoylstyrol erhaltenen äth. Lsg. des Reaktionsprod. direkt mit HNO_3 + Eg. Die Ausbeute an dem Oxydationsprod. beträgt ca. 50%, doch ist der F. trotz mehrfacher Reinigung nur 205—206°. Eine 60 bis 80%ige Ausbeute erhält man, wenn man die Oxydation mit Brom unter Schütteln ausführt. Das erhaltene *Dibromlepiden* gibt beim Versetzen mit Eis und HCl Dibenzoylstilben vom F. 212—213°. Die Einw. von C_6H_5MgBr auf Dibenzoylstilben wird in Ä. ausgeführt. Nach längerem Stehen der zersetzten äth. Lsg. scheidet sich ein weißer Körper vom F. 208° (aus Eg.) aus. Aus dem äth. Filtrat scheidet sich ein zweiter Körper vom F. 157° (aus Aceton) aus. Diese beiden Körper sind die einzigen isolierten Reaktionsprodd. Dieselben sind zwei geometrische Isomere des *γ-Benzoyltetraphenylpropenols.* Der bei 208° schmelzenden Isomeren geben Vff. die Formel: $C_{34}H_{26}O_2 = C_6H_5CO \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5)COH(C_6H_5)_2$; wl. in Ä., fast unl. in A., l. in h. Eg., wl. in k. Eg., l. in Aceton, sll. in Chlf. Durch Stehen mit Eg., bezw. Essigsäureanhydrid wird die andere Isomere vom F. 157° gebildet. Bei der Krystallisation aus Aceton oder Chlf. + A. wird das *Hydrat* $C_{34}H_{26}O_2 \cdot H_2O$ gebildet. Aus Aceton sehr große transparente Platten oder Prismen vom F. 203 bis 206°. Das Hydrat ist sehr unstabil u. spaltet schon bei Zimmertemp. W. ab. Durch Lösen des Hydrats in Essigsäureanhydrid wird ein Prod. vom F. 190—192° erhalten. Der F. wird durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Eg. nach vorherigem Extrahieren mit Ä. auf 204—206° erhöht. Die andere Isomere vom F. 157°, $C_{34}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5)COH(C_6H_5)_2$, wird rein erhalten durch Lösen der bei 208° schmelzenden Modifikation in A., welcher mit HCl gesättigt ist. Aus Ä. und dann Aceton wird umkrystallisiert; ll. in Ä., Eg., h. A. und Aceton. Von der bei 208° schmelzenden Isomeren durch Extraktion mit Ä., in welchem es l. ist, trennbar. Aus Aceton große Platten oder Prismen, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird die höher schm. Modifikation gebildet.

Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und HCl oder rotem Phosphor und HJ erhält man aus den beiden isomeren γ-Benzoyltetraphenylpropenolen *Pentaphenylbutenyloxyd*, $C_{34}H_{26}O = (C_6H_5)_2 \cdot \underbrace{C \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot CH}_{O} \cdot C_6H_5$. Aus A.; F. 185°; wl. in k. A. und Ä., ll. in h. A. und Chlf. Die Verb. bildet große Platten, die in charakteristischen Rosetten angeordnet sind. Mit Phenylmagnesiumbromid wird in der Wärme *Hexaphenylbutenyläther*, $C_{30}H_{32}O = [(C_6H_5)_2 \cdot C \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5)]_2O$, gebildet. Aus Chlf. + A. große transparente Platten oder Prismen vom F. 232°. — Bei der Oxydation der beiden isomeren γ-Benzoyltetraphenylpropenole mit Chromsäure + Eg. resultiert das gleiche *Oxydationsprod.* $C_{27}H_{22}O_3 = (C_6H_5)_2 \cdot CO \cdot \underbrace{HC \cdot (C_6H_5)}_{O} \cdot COH \cdot C_6H_5$. Aus h. A. gut definierte Platten, die in Rosetten

angeordnet sind, vom F. 143°; ll. in allen organischen Lösungsmitteln. In konz. HNO_3 und konz. H_2SO_4 mit leuchtend roter Farbe l., bei der weiteren Oxydation werden Benzophenon und Benzoesäure gebildet. Neben dem Oxydationsprod. $C_{27}H_{22}O_3$ ist die Ggw. von Benzophenon, Benzil und Benzoesäure nachgewiesen. Bei der Reduktion des Oxydationsprod. $C_{27}H_{22}O_3$ mit $SnCl_2$ und HCl in A. auf dem Wasserbade resultiert *Triphenylvinylalkohol*, $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (aus A., F. 135°), und Benzaldehyd. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1484—97. Juli. [24/4.] Mt. Holyoke College Lab. Bryn Mawr College Lab.) STEINHORST.

F. W. Semmler und **W. Jakubowicz**, *Zur Kenntnis der Bestandteile der ätherischen Öle* (*Einwirkung hoher Temperaturen auf die Sesquiterpene, Abspaltung von Terpinen, künstliche Darstellung der in vielen ätherischen Ölen enthaltenen blauen Verbindung*). In der früher veröffentlichten Arbeit über die *Gurjunene* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1141; C. **1914**. I. 1942) wurde die Vermutung ausgesprochen, daß diese Sesquiterpene in naher Beziehung zu den Terpenen stehen. Der einwandfreie Beweis für diese Ansicht fehlte bisher, da es noch nicht gelungen war, ein Terpen oder einen terpenartigen Körper aus einem Sesquiterpen abzuspalten. Verss. der Vff. haben nun ergeben, daß Isopren, Terpene, Sesquiterpene etc. sich bis ca. 275° kondensieren lassen, daß aber bei ca. 330° eine umgekehrte Rk. eintritt. Das Optimum dieser Abspaltung liegt bei den meisten Sesquiterpenen bei 330°, wenn die Bombe ca. zu $^1/_{20}$ mit KW-stoff gefüllt ist und dieser Temp. ca. 12 Stdn. ausgesetzt ist. Es lag nun nahe, daß die bei dieser hohen Temp. gewonnenen Terpene, bezw. das Isopren, einer weiteren Wärmeentwicklung unterliegen müssen; es läßt sich nun auch das Isopren primär nicht mehr nachweisen, seine B. geht daraus hervor, daß gewisse Diterpene entstehen, deren B. man durch Einw. von Isopren auf Sesquiterpene annehmen muß. Die Aufspaltung des *β-Gurjunens*, des Tricyclogurjunens vom Cedrentypus, in der Bombe bei 330°, ergibt ein Gemisch von *α-Terpinen*, eventuell mit wenig *β-Terpinen* und einem Diterpen. Das erhaltene α-Terpinen hat Kp.$_{10}$ 60—65°, D.^{20} 0,8520, $n_D = 1{,}4800$, $\alpha_D = \pm 0°$, Mol.-Refr. $C_{10}H_{16}|\overline{=}_2$. Ber. 45,24, Gef. 45,32. Das Nitrosit des erhaltenen α-Terpinens hat den F. 154° und zeigt beim Vermischen mit reinem Terpinennitrosit keine Erniedrigung des F. Das erhaltene Diterpen, welches durch Addition von Isopren an β-Gurjunen entstanden sein dürfte, hat die Konstanten D.^{20} 0,9603, $n_D = 1{,}54043$, $\alpha_D = \pm 0°$. Kp.$_{10}$ über Na destilliert 170°. — Linksdrehendes *α-Gurjunen* (Tricyclengurjunen) gibt in gleicher Weise ein Terpen $C_{10}H_{16}$, welches kein festes Nitrosit, bezw. Dichlorhydrat gibt. Wiederum entsteht auch ein *Diterpen* $C_{20}H_{32}$, über Na destilliert Kp.$_{13}$ 163—175°, D.^{20} 0,9495, $n_D = 1{,}54125$, $\alpha_D = \pm 0°$. Mol.-Refr. $C_{20}H_{32}|\overline{=}_3$. Ber. 88,70, Gef. 90,03. Beim Erhitzen des α-Gurjunens in der Bombe entsteht ferner die in vielen ätherischen Ölen vorhandene prachtvolle blaue Verb. Es ist vielleicht anzunehmen, daß diese Verb. teilweise in analoger Weise bei der Dest. der Pflanzenteile mit Wasserdampf entsteht, bezw. es findet schon in der Pflanze die Oxydation von Sesquiterpenen, die vielleicht nahe verwandt mit dem α-Gurjunen sind, statt. Dieser blaue Körper ist frei von N und verliert beim Erhitzen mit Na seine Farbe. Über die Konstitution dieser Verb. ist noch nichts zu sagen, es könnte sein, daß H_2 durch oxydative Einw. abgespalten ist, und mehrere doppelte Bindungen entstanden sind, durch deren Anhäufung ein Farbstoffcharakter bedingt wird, es könnte aber auch der Fall sein, daß der Farbstoffcharakter durch eine chromophore Gruppe CO hervorgerufen wird, oder aber daß ein Molekül mit oxoniumartigem Sauerstoff vorliegt.

Bei dergleichen Behandlung erhält man aus *Cedren* ebenfalls ein Terpen $C_{10}H_{16}$. Kp.$_{10}$ 65—70°, D. 0,8692, $n_D = 1{,}48900$, $\alpha_D = \pm 0°$, ob Terpinen vorliegt, konnte noch nicht erwiesen werden, da kein festes Nitrosit und Dihydrochlorid erhalten

ist. Die Mol.-Refr. $C_{10}H_{16}$, Ber. 45,24, Gef. 45,93, ergibt ein Inkrement von 0,69, was auf einen KW-stoff mit 2 benachbarten Doppelbindungen hindeutet. Aus den hochsiedenden Anteilen wurde eine Fraktion vom Kp.$_{12}$ 170—180°, D. 0,9500, $n_D = 1,53800$, $\alpha_D = \pm 0°$ erhalten. Mol.-Ref. $|\overline{=}_3|$, Ber. 88,70, Gef. 89,50. Inkrement 0,73. *Caryophyllen* spaltet bei gleicher Behandlung ebenfalls ein Terpen ab. Kp.$_{15}$ 60—70°, D. 0,8340, $n_D = 1,46512$, $\alpha_D = -0,5°$. Feste Additionsprodukte konnten nicht erhalten werden, weshalb auch die Konstitution des erhaltenen Terpens sich nicht einwandfrei feststellen lies. Wahrscheinlich liegt ein KW-stoff vor, dessen CH_3-Gruppen etwas anders als im Pinen stehen. Die erhaltene Diterpenfraktion hat die Eigenschaften Kp.$_{10}$ 160—172°, D. 0,9372, $n_D = 1,5201$, $\alpha_D = -2°$. Das *Cadinen* verhält sich beim Erhitzen in der Bombe etwas anders, wenn überhaupt ein Terpen $C_{10}H_{16}$ entsteht, so kann es sich nur in geringer Menge bilden, in der Hauptsache entsteht ein monocyclisches Sesquiterpen, durch Aufspaltung des einen Ringes des hydrierten Naphthalins. Der größte Teil des Cadinens bleibt unverändert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2252—59. 11/7. [29/6.] Breslau, Technische Hochschule.) STEINHORST.

Maximilian Toch, *Die Chemie des Kiefernöls* („*pine oil*"). Vf. bespricht zunächst die Verarbeitung harzhaltiger Hölzer auf Terpentinöl, Kiefernöl und Harz, oder auf Teeröle, Pech u. Holzkohle durch Wasserdampfdest., Erschöpfung durch geeignete Lösungsmittel oder trockene Dest. Soweit dem Vf. bekannt, ist die chemische Zus. des zwischen dem Terpentinöl und dem Harz stehenden Erzeugnisses, des *Kiefernöles*, noch nicht untersucht worden, mit Ausnahme von TEEPLE (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 412; C. **1908**. I. 1544). Kiefernöl ist das schwere Öl, das bei der fraktionierten Dest. rohen, durch Dampfdest. erhaltenen Terpentinöles erhalten wird. Wird das Splintholz der Kiefer mit Dampf destilliert, so besteht das flüchtige Öl (Terpentinöl) fast völlig aus *Pinen* $C_{10}H_{16}$. Werden indes die Stümpfe und Wurzeln der Kiefer, nachdem sie mehrere Jahre noch im Boden belassen worden sind, mit Dampf destilliert, so erhält man, infolge von hydrolytischen und Oxydationsvorgängen durch Einw. der Atmosphäre, bei der Dampfdest. gewisse schwere Öle, die als „Kiefernöl" bezeichnet werden. Gewöhnlich enthält Kiefernöl etwas W. in Lsg., von dem es nur schwer zu befreien ist. Zur Prüfung auf W. vermischt Vf. 5 ccm Kiefernöl mit 1 ccm Mineralöl, wie Bzn., Kerosin, oder mit Bzl. Bei Ggw. von W. wird das Gemisch milchig trübe. Die Unters. von 9 Proben Kiefernöl des Handels ergab nach dem Entwässern D.^{15,5} 0,9291—0,9583, Jodzahl 118,4—173,9, Entzündungspunkt 62,8—80°, Elementarzus. C 77,0—81,8%, H 10,6—11,5%, O 7,6—11,9%, im Mittel C 79,0%, H 11,2%, O 9,8%. Die fraktionierte Dest. ergab:

Temp.	%	D.^{15,5}	Temp.	%	D.^{15,5}
Wasser bei 100°	2	—	210—213°	35	0,941
174—194°	5	0,882	213—216°	6	0,942
194—205°	11	0,920	216—218°	1	0,942
205—208°	10	0,933	218°	4	—
208—210°	25	0,939			

Bei 9-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade verdampften 85,7—98,7%, und es verblieb ein harter, gelber bis tiefdunkler, harzartiger Rückstand; beim Verdunsten bei Zimmertemp. (etwa 18°) waren nach 32 Stdn. 90,4—97,5% verdunstet (bei 7 Proben). (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 576—78. 15/6. [24/4.*].) RÜHLE.

F. W. Semmler und K. G. Jonas, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. I. Über Galbanumöl. II. Synthesen in der Sesquiterpen- und Diterpenreihe.* In

der Einleitung sind die bisherigen Arbeiten über *Galbanumöl* zusammengestellt, das von den Vff. zur Untersuchung verwendete Öl stammte von SCHIMMEL & Co., Miltitz, u. hatte Kp.$_{15}$ 55—195°, n_D^{25} = 1,493 95, α_D^{25} = +8°, D.^{25} 0,9353. Durch häufiges fraktioniertes Destillieren wurden die zur weiteren Unters. verwendeten, nachstehenden Fraktionen erhalten:

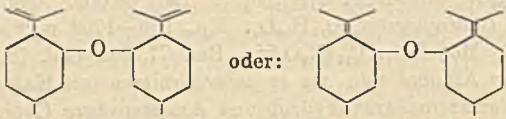
	Kp.$_{15}$	%	n_D^{22}	α_D^{22}	D.^{22}
1.	56,5—75°	29,5	1,477 51	+10° 12′	0,8679
2.	75—100°	1	1,489 32	+10°	0,9234
3.	100—120°	2,5	1,491 81	+10°	0,9504
4.	120—135°	1	1,495 90	+12° 30′	0,9445
5.	135—150°	4	1,502 18	+4°	0,9459
6.	150—160°	10	1,505 63	+1°	0,9673
7.	160—170°	26	1,508 80	+8°	0,9710
8.	170—200°	12	1,513 54	+13°	1,0073
9.	Über 200°	14	—	—	—

In der über Na destillierten Fraktion 1. konnten *Pinen*, als Pinennitrosochlorid (F. 107—108°), und *Nopinen*, als Nopinsäure (F. 128°), nachgewiesen werden, was auch noch durch B. der Terpineole vom F. 35 und 32° erwiesen wurde. Camphen konnte nicht festgestellt werden. Es gelang der Nachweis des Vorhandenseins von *Myrcen* durch Überführung in das α-Camphorentetrahydrochlorid vom F. 129—130°. Aus der Fraktion 3. wurde durch mehrfache Fraktionierung ein Körper der Zus. $C_{10}H_{16}O$ (Kp.$_{15}$ 110—115°, D.^{20} 0,951, n_D = 1,4918, α_D = +6°) gewonnen, es liegt wahrscheinlich ein leicht enolisierbares Keton vor, da die Fraktion veresterbar ist. Bei der Oxydation wird eine Ketosäure, $C_{10}H_{16}O_3$, erhalten, die mit alkal. Bromlsg. in eine Dicarbonsäure, $C_9H_{14}O_4$, übergeht. Die über Na wiederholt destillierten Fraktionen 3. und 4. ergaben ein Prod. vom Kp.$_{10}$ 132—138°, D.^{19} 0,9282, n_D^{19} = 1,505 26, α_D^{19} = +33°, in dieser Fraktion konnte das *Cadinen* als Dihydrochlorid vom F. 117—118°, $[\alpha]_D$ = —36° 24′ 36″ nachgewiesen werden. Aus der rechtsdrehenden Fraktion sind Derivate des l-Cadinens erhalten. Aus den Fraktionen vom Kp.$_{15}$ 150—170° wurde ein Prod. von den Eigenschaften Kp.$_{15}$ 155—165°, D.^{20} 0,9720, n_D = 1,507 02, α_D = +22° erhalten. Die Zus. des *Cadinol* genannten Körpers ist $C_{15}H_{26}O$. Mol.-Refr. $C_{15}H_{26}O\overline{|}_1$. Ber. 68,069. Gef. 67,967. Die Veresterung führt zu *Cadinylacetat*, $C_{17}H_{28}O_2$. Kp.$_9$ 160—170°, n_D^{19} = 1,498 70, α_D^{19} = +14°, D.^{19} 0,9916. Mol.-Refr. $C_{17}H_{28}O_2\overline{|}_1$. Ber. 77,551. Gef. 78,127. Das Cadinol dürfte ein tertiärer Alkohol sein, da er beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat, Phthalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und Ameisensäure Cadinen gibt. Cadinol steht demnach in sehr einfacher Beziehung zum Cadinen, ungefähr in derselben wie Terpineol zum Limonen. Die Eigenschaften der bis jetzt bekannten bicyclischen Sesquiterpenalkohole, sowie der völlig hydrierten bicyclischen Sesquiterpene vom Naphthalin- und Terpentypus sind in einer Tabelle zusammengestellt. Cadinen, auf verschiedenem Wege erhalten, gibt bei der Reduktion in absol.-äth. Lsg. bei Anwesenheit von Platin *Tetrahydrocadinen*, $C_{15}H_{28}$. Die Eigenschaften des Tetrahydrocadinens, erhalten aus dem aus Hydrochlorid regenerierten Cadinen, sind: Kp.$_{10}$ 125—128°, D.^{20,5} 0,8838, $n_D^{20,5}$ = 1,480 45, $\alpha_D^{20,5}$ = —20°, der durch Reduktion von aus Cadinol erhaltenem Cadinen gewonnene hydrierte Körper hat Kp.$_{10}$ 125 bis 128°, $n_D^{18,5}$ = 1,482 21, $\alpha_D^{18,5}$ = —15°, D.^{18,5} 0,8846. Das durch Reduktion von Cadinendihydrochlorid erhaltene Tetrahydrocadinen hat Kp.$_{10}$ 125—128°, $n_D^{21,5}$ = 1,480 94, $\alpha_D^{21,5}$ = —52°, D.^{21,5} = 0,8827. Die von WALLACH (LIEBIGS Ann. **238**. 87) angegebene Farbreaktion des Cadinens wurde nicht erhalten, weshalb die Blaufärbung wohl auf eine Verunreinigung zurückzuführen ist.

Bei der Hydrierung des synthetisch erhaltenen *α-Camphorens* (vgl. SEMMLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 771 und 1568; C. **1913**. I. 1422; II. 150) mit H_2 und Pt resultiert *Octahydro-α-camphoren*, $C_{20}H_{40}$, Kp.$_{14}$ 183—186°, n_D = 1,460 01, α_D = ±0°, D.^{20} 0,8331. Mol.-Refr. $C_{20}H_{40}$. Ber. 92,064, Gef. 92,075. — *Iso-α-camphoren*, $C_{20}H_{38}$. Das bicyclische Diterpen wird erhalten durch Invertierung des α-Camphorens mit Eg. und H_2SO_4, desgleichen entsteht es durch HCl-Abspaltung aus den fl. Prodd., die bei der Einw. von HCl auf die bei der Polymerisation des Myrcens entstehende Diterpenfraktion erhalten werden. Kp.$_{19}$ 193—197°, n_D = 1,503 00, α_D = ±0°, D.^{21} 0,9029. Mol.-Refr. $C_{20}H_{32}$|$_3$. Ber. 89,045. Gef. 89,05. Bei der Reduktion mit H_2 und Pt entsteht *Hexahydroiso-α-camphoren*, $C_{20}H_{38}$, Kp.$_{14}$ 180—186°, n_D = 1,468 00, α_D = ±0°, D.^{21} 0,8588. Mol.-Refr. $C_{20}H_{38}$. Ber. 89,958. Gef. 89,983. Die Resultate weiterer synthetischer Verss. in der Diterpenreihe sind aus der nachstehende Tabelle ersichtlich:

Diterpen aus	Darstellungsweise	Kp.$_{10}$	n_D	α_D	D.^{20}	Mol.-Refr. Gef.
l-α-Phellandren	Erhitzen im Einschlußrohr	175—185°	1,506 11	—6°	0,9125	88,608
r-β-Phellandren		175—185°	1,508 03	+9,5°	0,9130	88,806
Pinen		170—180°	1,516 20	—1°	0,8892	92,430
Nopinen . . .		170—185°	1,509 50	—3,5°	0,8950	90,840
Limonen . . .	Erhitzen im Einschlußrohr bei Ggw. von H_2SO_4	175—190°	1,503 76	±0°	0,9081	88,644

Der Mol.-Refr. nach (ber. 92,191 für $C_{20}H_{32}$|$_5$, acyclisch, 90,484 für $C_{20}H_{34}$|$_4$, monocyclisch, 88,777 für $C_{20}H_{32}$|$_3$, bicyclisch) scheinen die Diterpene aus α- und β-Phellandren, sowie aus Limonen, bicyclischer Natur zu sein, während Nopinen anscheinend ein monocyclisches Diterpen liefert. Dem aus Pinen hergestellten Diterpen ist acyclische Natur zuzusprechen. Feste HCl-Additionsprodd. konnten aus keinem der erhaltenen Diterpene gewonnen werden. Durch Erhitzen von Linalool mit wasserfreier Oxalsäure im Bombenrohr wurde *α-Camphoren* gewonnen. *Citronellal* gibt, auf gleiche Weise behandelt, ein *Oxyd* $C_{20}H_{34}O$, über Na destilliert, Kp.$_{17}$ 190—200°, n_D = 1,491 56, α_D = +4°, D.^{20} 0,9193. Mol.-Refr. $C_{20}H_{34}O$|$_2$. Ber. 90,851. Gef. 91,41. Die Struktur dürfte:



sein. SPORNITZ (Privatmitteilung) erhielt bei der Reduktion mit Pt u. H_2 $C_{20}H_{38}O$, Kp.$_{17}$ 183—187°, n_D = 1,473 19, α_D = +3°, D.^{20} 0,8944. — Bei der Reduktion des Cycloisoprenmyrcens (SEMMLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1569; C. **1913**. II. 150) mit Pt u. H_2 in absol.-äth. Lsg. erhielten Vff. *Hexahydrocycloisoprenmyrcen*, $C_{15}H_{30}$. Kp.$_{15}$ 133—135°, n_D = 1,454 97, α_D = ±0°, D.^{20} 0,8245, Mol.-Refr. $C_{15}H_{30}$. Ber. 69,045. Gef. 69,103. Durch die B. dieses Körpers ist einwandfrei die monocyclische Natur des Cycloisoprenmyrcens erwiesen. Dieser Körper enthält anscheinend kein konjugiertes System mit zwei doppelten Bindungen, da mit Na und A. keine Reduktion eintritt. Die Daten der bis jetzt bekannten völlig hydrierten monocyclischen Sesquiterpene sind in einer Tabelle zusammengestellt (Hexahydrolimen und Hexahydrozingiberen).

Über Verss. zur Synthese des *Cadinens* ist folgendes zu erwähnen: α- und β-Phellandren ergeben beim Erhitzen mit Isopren im Bombenrohr Sesquiterpene der folgenden Eigenschaften, zum Vergleich sind die Eigenschaften von β-Santalen

herangezogen, welches bei der genannten Behandlung aus β-Phellandren entstehen dürfte:

Sesquiterpen aus	Kp.	n_D	α_D	D.^{20}	Mol.-Refr. gef.	Mol.-Refr. ber. $C_{15}H_{24}$
l-α-Phellandren + Isopren	129–132° 15 mm	1,4949	—15°	0,8976	66,278	66,153
r-β-Phellandren + Isopren	137–140° 15 mm	1,4958	+4°	0,8958	66,524	66,153
β-Santalen	125–127° 9 mm	1,493	—35°	0,892	66,463	66,153

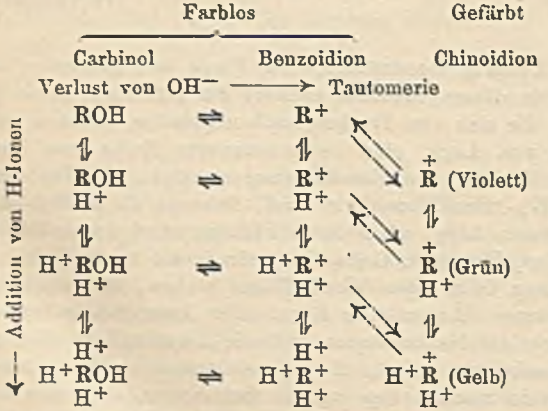
Durch Reduktion des aus β-Phellandren und Isopren erhaltenen bicyclischen Sesquiterpens wird eine *Verb.* $C_{15}H_{28}$ erhalten, deren Konstanten wegen Substanzmangel nicht bestimmt werden konnten. Limonen mit Isopren im Verhältnis 2 : 1 gemischt, wird unter Rühren mit der dreifachen Menge auf —18° abgekühlter Äthylschwefelsäure langsam versetzt, so daß die Temp. nicht über —10° steigt. Die Rk. setzt plötzlich unter starker Erwärmung und Braunfärbung ein. Die auf diese Weise, sowie durch Erhitzen von Limonen und Isopren mit Eg. + H_2SO_4 auf 35° im Bombenrohr erhaltenen Prodd. sind identisch. Es scheint ein monocyclisches Sesquiterpen vorzuliegen, welches folgende Konstanten hat: Kp.$_{10}$ 120 bis 127°, n_D = 1,502, α_D = ±0°, D.^{20} 0,889. Die mit Pinen und Sabinen vorgenommenen Kondensationsversuche nach dem Eg. + H_2SO_4-Verf. führten zu Sesquiterpenen, offenbar monocyclischer Natur, die mit dem aus Limonen erhaltenen Sesquiterpen identisch sein dürften, wie aus nachstehenden Daten ersichtlich ist:

Sesquiterpen aus	Kp.	n_D	α_D	D.^{20}
Pinen + Isopren	130—137° 16 mm	1,501 44	±0°	0,891
Sabinen + Isopren	129—135° 15 mm	1,501 72	±0°	0,890

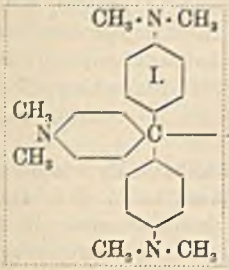
Aus Linalool, Isopren u. wasserfreier Oxalsäure (im Bombenrohr erhitzt) wird Cycloisoprenmyrcen erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2068—82. 27/6. [15/6.] Breslau. Techn. Hochschule.) STEINHORST.

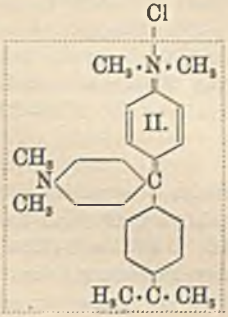
Elliot Q. Adams und **Ludwig Rosenstein**, *Die Farbe und Ionisation von Krystallviolett.* Die *Chromogene* (dieser Ausdruck schließt die gefärbten, sowie die farblosen Modifikationen ein), die sich von *Triphenylmethan* ableiten, erleiden beim Zusatz konz. SS. zu ihren wss. Lsgg. eine bemerkenswerte Reihe von Farbumwandlungen. Die größte Varietät von Farbänderungen zeigen die Farbstoffe N-Penta- und N-Hexamethyl-p-trianilidomethylchlorid, bekannt als *Methyl-* und *Krystallviolett.* Die in neutralen Lsgg. blauviolette Färbung wird durch Zugabe konz. SS. über Violettblau, Blau, Blaugrün, Grün, Gelbgrün in ein reines Gelb umgewandelt. Läßt man die Lsgg. in S. oder Alkali länger stehen, so vermindert sich die Intensität der Färbung. Äquivalente Lsgg. aller konz. SS. rufen die gleichen Wrkgg. hervor, nach der Neutralisation tritt die ursprüngliche Färbung wieder ein, was die Farbe anbelangt sofort, die Intensität nach einigem Stehen. Prüfungen mit dem Dunkelfeldultramikroskop ergaben bei sauren, neutralen und alkal. Lsgg., daß Krystallviolett nur im letzten Falle kolloidale Lsgg. gibt. Alle Änderungen werden durch Rkk. der Chromogene mit H_2- oder OH-Ionen (oder mit H_2O) hervorgerufen, alle Rkk. sind vollständig umkehrbar. *Rosanilin, p-Rosanilin, Malachitgrün* und *Anilinblau* zeigen mit Ausnahme der geringen Farbänderung ein in jeder Beziehung dem Methyl- u. Krystallviolett ähnliches Verhalten. Die beim

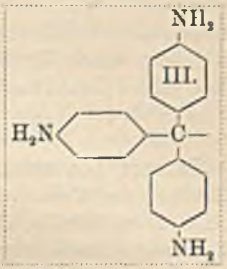
Ansäuern der alkal. Lsg. von *Triphenylmethanfarbstoffen* eintretenden Farbumwandlungen sind von BIDDLE (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 84; C. 1914. I. 789) näher untersucht. Bezeichnet man den durch das Quadrat abgegrenzten Teil der Formeln von Krystallviolett (I.) (farbloses Carbinol, Farbbase), bezw. Violettchlorid (II.) mit R, so können die Formeln einfach als R(OH und $\frac{Cl}{R}$ ausgedrückt werden, und ist die wahre (gefärbte) Base mit $\frac{OH}{R}$ zu bezeichnen. Salzbildung an den beiden verbleibenden N-Atomen wird durch Addition des Symbols für H oder S. links oder unterhalb des R angedeutet. Das Dichlorid des Krystallvioletts ist demnach durch $\frac{Cl}{ClHR}$ zu bezeichnen und ein Farbbasedichlorid, welches farblos ist, durch $\frac{Cl\ H}{ClHR—OH}$. Die Ionen solcher Chloride können alle durch Ersatz der Chloratome durch positive Ladungen dargestellt werden. Im Falle des p-Rosanilins repräsentiert das Symbol R die Anordnung III. Die in Frage kommenden Änderungen sind alles reversible Rkk. des Chromogens mit H- und OH-Ionen oder mit W. Die Farbbase des Krystallvioletts, ROH, die drei N-Atome enthält, kann ein, zwei oder drei Äquivalente des H-Ions addieren unter B. der Ionen $\frac{ROH}{H^+}$, $\frac{H^+ROH}{H^+}$ und $H^+\frac{ROH}{H^+}$, jedes der vier Substanzen kann das (OH)-Ion verlieren unter B. der Ionen R^+, $\frac{R^+}{H^+}$, $\frac{H^+R^+}{H^+}$ und $H^+\frac{R^+}{H^+}$. Die ersten drei befinden sich im tautomeren Gleichgewicht mit R^+, $\frac{R^+}{H^+}$ und $\frac{H^+R^+}{H^+}$. Rkk. mit W. können keine Änderungen hervorrufen, die nicht auch durch sukzessive Rkk. mit H- oder OH-Ionen hervorgebracht werden können. Infolge der Symmetrie des Krystallvioletts können keine Isomeren dieser Formen existieren. Die genetischen Beziehungen zwischen den hypothetischen Substanzen sind aus der nebenstehenden Tabelle ersichtlich. Für eine Verb. mit einem Amid-N weniger werden die Verbb. der unteren Reihe unmöglich, mit einem Amid-N verbleiben nur die Verbb. der beiden ersten Reihen. *Triphenylcarbinol*, welches keinen N besitzt, ist unter allen Bedingungen farblos. Andererseits vergrößert molekulare Asymmetrie, wie beim Rosanilin, die Zahl der Formen durch Einführung von Isomeren. Während die Salzbildung der Amide augenblicklich vor sich geht, verläuft die Rk. zwischen Carbinolen u. SS. beständig langsam. Die durch Verlust von OH^--Ionen in obiger Tabelle angedeuteten Rkk. sind daher im Gegensatz zu den anderen, die plötzlich eintreten, als langsame zu betrachten. Die angestellten Verss. sind mit KAHLBAUMschem



Krystallviolett = *N-Hexamethyl-p-trianilidomethylchlorid* ausgeführt. Es werden 0,001 mol. Lsgg. u. 2-n. Lsgg. von HCl zu den spektrophotometrischen Messungen verwendet. Die Carbinolformen, sowie die Benzoidformen (vgl. die Tabelle) sind farblos, daher müssen die Messungen ihrer Konzentrationen auf indirektem Wege erfolgen. Die Studien von HANTZSCH und anderen über das zwischen Carbinol, Violettion und (OH)-Ion in alkal. Lsg. bestehende Gleichgewicht ergeben, daß die Carbinolkonzentration in neutralen Lsgg. sehr klein ist in sauren Lsgg. kann die-

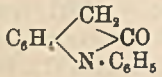






selbe vernachlässigt werden. Die Konzentration des Ions $\frac{ROH}{H^+}$ kann aus den Reaktionsverhältnissen in neutraler Lsg. nach den zwei Richtungen abgeleitet werden. Das Verhältnis der Farbverbleichung ist aus der dem Original beigegebenen Tabelle K_1 = 0,002 min. $^{-1}$ in 0,004-n. S.-Lsg., in neutraler Lsg. beträgt es wahrscheinlich noch weniger, während BIDDLE (l. c.) gefunden hat, daß das Verhältnis der umgekehrten Reaktion in neutraler Lösung zur Messung zu groß ist. Vff. schließen, daß beim Gleichgewicht die Konzentration an Carbinolion sicher unter 0,1% und wahrscheinlich unter 0,01% liegt, und sich entsprechend der Verminderung des Violettions beim Ansäuern erhöht. Das Verhältnis des Gleichgewichts zur Intensität der Anfangsfärbung ist mit γ bezeichnet, aus der Definition von γ_∞ aus der Formel: $[\ln(\gamma/\gamma_\infty - 1) = -(K_1 + K_2)t + \ln(1 - \gamma_\infty)]$ folgt, daß $(1/\gamma_\infty - 1)/(y)$ das Verhältnis der gesamten Carbinolkonzentration zur Konzentration an gelbem Ion (+ dessen Isomeren) ist. Dies Verhältnis ist ziemlich konstant u. vergrößert sich wenig mit der Zunahme der Konzentration an S. Wahrscheinlich ist das Carbinol $H^+\frac{H^+}{H^+}ROH$ die hauptsächlichste farblose Form in konz. S.-Lsgg. Die Form $\frac{H^+ROH}{H^+}$, deren Konzentration im Gleichgewichtszustande nicht groß ist, kann in einigen Lsgg. einen beträchtlichen Teil des gesamten Carbinols ausmachen. Die Rk. $ROH \longrightarrow R^+ + OH^-$ verläuft aber schnell, die umgekehrte Rk. findet schnell statt, wenn die Lsg. stark alkal. ist. In bezug auf die Einzelheiten der Ergebnisse muß auf die Tabellen und Kurven des Originals verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1452—73. Juli. [5/5.] Berkeley. Cal. Chem. Lab. of the Univ. of California.) STEINHORST.

R. Stollé, *Über Phenyloxindol.* Das *Phenyloxindol* (s. nebenstehende Formel) entsteht beim Erhitzen von Chloracetyldiphenylamin mit $AlCl_3$ auf 160—180°. Krystallpulver aus A., Blättchen aus h. W. oder Lg., F. 121°; ll. in A., Ä., wl. in W. — *Benzalphenyloxindol*, $C_{21}H_{15}ON$. Aus Phenyloxindol und Benzaldehyd in A. in Ggw. von Piperidin. Gelbe Nadeln aus A., F. 121°; ll. in Ä. u. h. A., unl. in W. — *Diphenylisoindigotin*, $C_{28}H_{18}O_2N_2$. Aus Phenyloxindol und Phenyl-



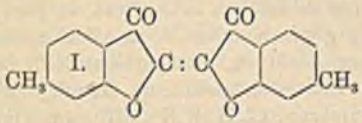
isatin in sd. Eg. unter Zusatz von etwas konz. HCl. Rotbraune Nadeln aus Eg., F. ca. 305°, wl. in A. und Ä., ll. in h. Eg., unl. in W. — *Hydraziphenylisatin*, $C_{14}H_{11}ON_3$. Aus Phenylisatin und Hydrazinhydrat in A. Gelbe Nadeln aus A., F. 192°; zl. in Ä. u. h. A., unl. in W. — *Chloracetyläthylanilin*. Aus Chloracetylchlorid und Äthylanilin in Ä. Krystalle, F. ca. 35°; Kp.$_{21}$ 165°. — *Äthyloxindol*, $C_{10}H_{11}ON$ (MICHAELIS, ROBISCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 2814; C. **98**. I. 96). Aus Chloracetyläthylanilin und $AlCl_3$ bei ca. 160°. — Die von AUWERS u. ARNDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 544; C. **1909**. I. 758) als *p-Thiokresolchloracetylester* angesprochene Verb. ist als *p-Tolylthioglykolsäurechlorid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COCl$, aufzufassen und liefert bei der Verseifung die bekannte *p-Tolylthioglykolsäure*, die sich leicht durch Erhitzen von Thiokresol mit Chloressigsäure auf ca. 160° darstellen läßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2120—22. 11/7. [20/6.] Heidelberg. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

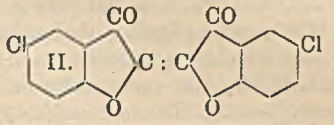
Herbert Levinstein, *Einige neue Abkömmlinge des Indigos.* Es wurde beabsichtigt, die Verb. $(C_{16}H_6N_2O_2Br_3)_2S$ (vgl. LEOPOLD CASSELLA & Co., DRP. Nr. 220321 u. 220629; C. **1910**. I. 1309 u. 1473) daraufhin zu untersuchen, ob das Indigomolekül auch mit anderen Elementen, wie Se und As, wie mit S entsprechend obiger Formel reagiert. Se und As reagierten sehr ähnlich dem S, indes ließ die Zus. der erhaltenen Verbb. keinen Schluß auf deren etwaige Formel zu. Es wurde derart verfahren, daß zu 15 Tln. in Nitrobenzol aufgeschwemmtem Indigo 32 Tle. Brom und darauf 1,8 Tle. S oder äquivalente Mengen von As, As_2O_3 oder As_2O_5 zugefügt wurden. Nach 12-stdg. Stehen wurde das Gemisch allmählich auf 180° erhitzt und dabei mehrere Stunden belassen. Über den Mechanismus der Rk. wird bemerkt, daß S, Se, As, As_2O_3 und As_2O_5 nur bei Ggw. von Brom reagieren, derart, daß das Br mit S, Se, As, As_2O_3 u. As_2O_5 in Verb. tritt, u. daß dann diese Verb. mit dem Indigo reagiert. Der Gehalt an S entsprach obiger Formel; bei Ersatz des S durch Se, As, As_2O_3 oder As_2O_5 waren die Gehalte an Se und As erheblich geringer; bei Verwendung von As_2O_5, als dem reaktionsfähigsten der 4 genannten Stoffe, enthielt die Tribromindigoverb. nur 5,19 und 5,25% As. Die Einführung von S, Se oder As in das Indigomolekül hat nur wenig Wrkg. auf die Farbtönung, so daß alle solche Verbb. in der Farbe dem Tribromindigo ähneln. Dies gilt auch für die As-Verbb. geringer und höher bromierter Indigoabkömmlinge.

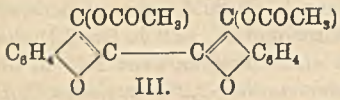
Die Darst. von *5,5'-Dihydroxy-7,7'-disulfonaphthylindigo* geschieht einfach derart, daß man 20 g von *5-Hydroxy-7-sulfo-2-naphthylglycin* allmählich in 60 ccm konz. H_2SO_4 von 100° einträgt und dann die Temp. auf 170° erhält, bis keine Rk. mehr zu beobachten ist. Nach dem Abkühlen wird die braungelbe Lsg. auf 300 bis 400 g fein gemahlenes Eis gegossen, der Indigo abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und getrocknet; Ausbeute 19 g. Die Verb. zeigt starken Bronzeglanz und Dichroismus; sie ist wenig in k., mehr in h. W. l. Die wss. Lsg. wird durch NaOH nahezu entfärbt, mit Soda geht die Färbung beim Erhitzen in Grün über. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresciert stark und gibt beim Eingießen in W. eine tiefblaue Färbung. Beim Bromieren in Eg. nimmt die Verb. 4 Atome Br auf. Die *Bromverbindung* ist in A. l., in W. löslicher als die nicht bromierte Verb., schmelzen von beiderlei Verbb. mit Alkali führt zu völliger Sprengung des Moleküls, Einw. von 30%ig. rauchender HCl höchstwahrscheinlich zu *Tetrahydroxynaphthylindigo*. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 574—76. 15/6. [6/3.*].) RÜHLE.

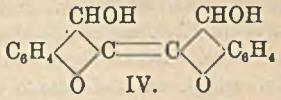
K. Fries, A. Hasselbach und L. Schröder, *I. Zur Kenntnis des Oxindigos.* (Vgl. FRIES und HASSELBACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 124; C. **1911**. I. 655.) In der l. c. angegebenen Weise haben Vff., vom 6-Methyl-3-cumaranon, bezw. 5-Chlor-3-cumaranon ausgehend, den 6,6'-Dimethyl-2,2'-biscumaronindigo (I.), bezw.

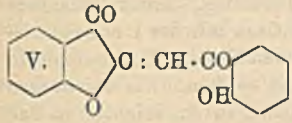
5,5′-Dichlor-2,2′-biscumaronindigo (II.) gewonnen. Diese beiden neuen Vertreter aus der Reihe des Oxindigos sind, wie das Oxindigo selbst, gegen Alkalien sehr empfindlich und werden durch alkal. Reduktionsmittel weitgehend zers. Dagegen lassen sich in saurer Lsg. wohldefinierte Reduktionsprodd. erhalten, die zu den indigoiden Verbb. noch in nahen Beziehungen stehen. So entsteht aus dem Oxindigo mit Zinkstaub bei Ggw. von Essigsäureanhydrid das Diacetat des Oxindigoweiß (III.), das durch Oxydation den Indigo zurückliefert. Führt man die Reduktion mit Zinkstaub in Eg.-Lsg. aus, so gelangt man zu einer Verb., der wahrscheinlich die Konstitution IV. zukommt, die sich aber zur indigoiden Verb. nicht zurückoxydieren läßt. Auch gegen Mineralsäuren ist das Oxindigo unbeständig und wird beim Kochen damit ziemlich rasch zers. Unter geeigneten Bedingungen entsteht hierbei u. a. o-Oxybenzoylameisensäure und eine Verb. $C_{16}H_{10}O_4$, die eine freie Phenolgruppe enthält u. Alkalisalze bildet, welche in W. mit tief blutroter Farbe l. sind und prächtigen Goldglanz besitzen. Durch Erhitzen mit hochsd. Lösungsmitteln, z. B. Nitrobenzol, erleidet die Verb. $C_{16}H_{10}O_4$, für welche Vff. die Formel V. oder VI. als möglich bezeichnen, Umwandlung in ein Isomeres, das ebenfalls in Alkalien l. ist und eine Monoacetylverb. bildet, deren Alkalisalze aber weniger intensiv gefärbt sind u. weniger gut krystallisieren. — Der Oxindigo bindet leicht

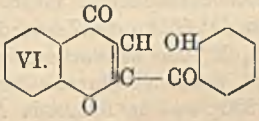


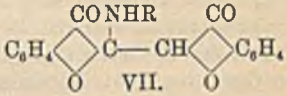


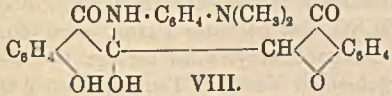


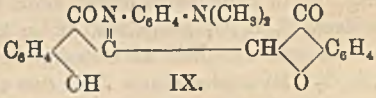


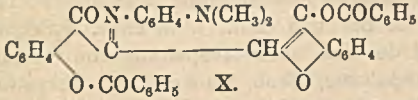


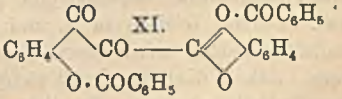


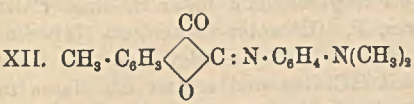


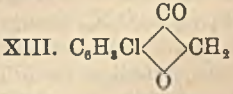












primäre Amine unter B. von Additionsprodd. (VII.), die durch Mineralsäuren bereits bei gewöhnlicher Temp. wieder in ihre Komponenten zerlegt werden. Das Additionsprod. aus Oxindigo und p-Aminodimethylanilin ist identisch mit dem Einwirkungsprod. von 3-Cumaranon auf Cumarandion-2-(p-dimethylaminoanil) (l. c.). Dieses Prod. ist in Alkalien leichter l., als der Oxindigo selbst, aber im Gegensatz zu diesem, ohne dabei eine tiefer greifende Zers. zu erleiden. Bei der Aufspaltung wird nur der das Amin tragende Ring angegriffen, wobei intermediär die Verb.

VIII. entsteht, die aber sofort unter Austritt von W. in das Anil IX. übergeht, welches in Form des Dibenzoats (X.) gefaßt werden konnte. Durch Mineralsäuren wird dieses Dibenzoat in p-Aminodimethylanilin u. die Verb. XI. zerlegt. Verss., aus dem Dibenzoat (XI.) durch Verseifung die entsprechende freie Verb. darzustellen, mißlangen; durch Alkalien werden tiefergreifende Zerss. hervorgerufen, durch Kochen mit alkoh. Natriumacetatlsg. wird Oxindigo gebildet, welcher auch aus den Dibenzoaten X. u. XI entsteht, wenn deren Lsgg. in konz. H_2SO_4 einige Minuten sich selbst überlassen werden.

Experimenteller Teil. I. Derivate des Oxindigos. *3,3'-Diacetoxy-2,2'-biscumaron* (*Diacetat des Oxindigoweiß*), $C_{20}H_{14}O_4$ (III.), durch Reduktion des Oxindigos mittels Zinkstaub in Ggw. von Essigsäureanhydrid, Nadeln aus wenig Eg., F. 221° unter vorherigem (210°) Sintern, swl. in Bzn., leichter in A., Bzl. und Eg., ll. in Chlf., l. in konz. H_2SO_4 mit schwach gelbroter Farbe, wird durch die S. mit der Zeit zers., ziemlich beständig gegen wss. Alkalilauge, löst sich in alkoh. Kalilauge unter weitgehender Spaltung. Die h. Eg.-Lsg. färbt sich auf Zusatz von einem Tropfen verd. HNO_3 sofort gelb und scheidet beim Verdünnen mit W. Oxindigo ab. — *3,3'-Dioxy-2,2'-dehydro-2,2'-biscumaran*, $C_{16}H_{12}O_4$ (IV.), durch Reduktion des Oxindigos mittels Zinkstaub in Eg.-Lsg., fast farblose, derbe Prismen aus wenig Eg., F. 119°, ll. in Bzl., etwas schwerer in Eg., zl. in A., zwl. in Bzn., l. in konz. H_2SO_4 mit hellgelber Farbe, beständig gegen Sodalsg., l. in Alkalilauge. Die alkal. Lsg. scheidet auf Zusatz von HCl einen flockigen, orangegelben Nd. aus, der in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe l. ist. Läßt sich nicht zum Oxindigo zurückoxydieren. — *3,3'-Diketo-2-anilido-2,2'-biscumaran*, $C_{22}H_{15}O_4N$ (VII.), aus Oxindigo und Anilin in sd. Benzollsg., gelbe Nadeln aus A., F. 209° unter vorherigem (200°) Sintern, ll. in Chlf. und Eg., schwerer in Benzol und A., swl. in Bzn., l. ohne Zers. in Alkalilauge, wird in Ggw. von Eg. durch einen Tropfen konz. HCl in die Komponenten zerlegt. — *3,3'-Diketo-2-(p-dimethylaminoanilido)-2,2'-biscumaran*, $C_{24}H_{20}O_4N_2$ (VII.), aus Oxindigo u. p-Aminodimethylanilin in sd. Toluollsg., bronzeglänzende Prismen aus A. oder Bzl. + Bzn., F. 203° unter Zers., identisch mit der l. c. beschriebenen Verb. — *Verb.* $C_{31}H_{28}O_6N_2$ (X.), aus der vorhergehenden Verb. u. Benzoylchlorid in Ggw. von verd. Natronlauge, derbe Nadeln aus Benzol + Bzn., die schwarzen Oberflächenglanz besitzen, F. 220°, swl. in Bzn. und Ä., wl. in A., leichter in Bzl. u. Eg., ll. in Chlf., wird durch verd. Mineralsäuren in p-Aminodimethylanilin und die Verb. $C_{30}H_{18}O_7$ gespalten, ll. in konz. H_2SO_4 mit hellroter Farbe, wird durch diese S. mit der Zeit in Oxindigo und p-Aminodimethylanilin zerlegt. — *Verb.* $C_{30}H_{18}O_7$ (XI.), aus einem Teil der vorhergehenden Verb., 6 Tle. Eg. und 2 Tle. konz. HCl, derbe, schwach gelb gefärbte Prismen aus Holzgeist oder Eg., F. 148°, swl. in Bzn., leichter in A. und Eg., ll. in Bzl. und Chlf., l. in konz. H_2SO_4 mit hellroter Farbe, wird durch diese S. mit der Zeit unter Abspaltung von Oxindigo zers. Alkoh. Kalilauge ruft tiefgehende Spaltung, alkoh. Na-Acetatlsg. Abspaltung von Oxindigo hervor. Reagiert mit o-Phenylendiamin unter B. eines *Chinoxalinderivates*, $C_{36}H_{22}O_5N_2$, graugelbes Pulver, F. 102° unter vorherigem (74°) Sintern.

II. Spaltung des Oxindigos durch HCl. Sättigt man eine Aufschlämmung von Oxindigo in 5 Tln. Eg. mit HCl-Gas und erhitzt die Masse im Rohr 5 Stdn. auf 100°, so entsteht neben *o-Oxybenzoylameisensäure* und einem in Soda unl. braunen Produkt die *Verbindung* $C_{16}H_{10}O_4$ (V. oder VI.), die, swl. in den üblichen Lösungsmitteln, über ihre Alkalisalze gereinigt wird. Dunkelrote, metallisch glänzende Krystalle aus viel Eisessig, F. 255° unter vorherigem (228°) Sintern, l. in konzentrierter H_2SO_4 mit violetter Farbe ohne Zersetzung. Bildet gut krystallisierende Alkalisalze. Mononatriumsalz, rote, in W. ll. Krystalle mit goldenem Oberflächenglanz. Monoacetylverb., $C_{18}H_{12}O_5$, dargestellt mit Hilfe von Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4, glänzende, zinnoberrote Krystalle, F. 242° unter vor-

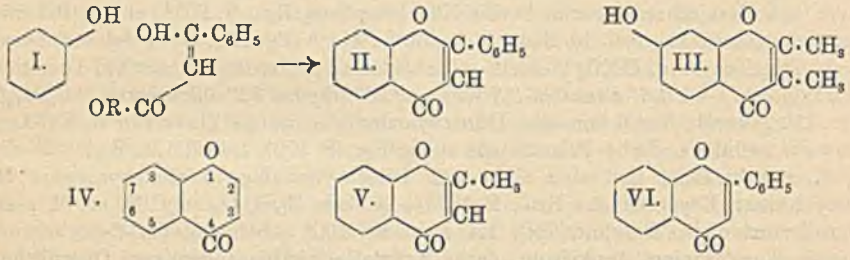
herigem (225°) Sintern, l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe. — Wird die eben beschriebene Verb. $C_{16}H_{10}O_4$ einige Zeit mit Nitrobenzol gekocht, so geht die dunkelrote Farbe der Lsg. plötzlich in Gelbrot über, u. auf Zusatz des gleichen Volumens A. krystallisieren derbe, rubinrote Krystalle oder goldglänzende, feine Blättchen aus, F. 223° unter vorherigem (216°) Sintern, swl. in Bzn., A., Bzl., etwas leichter in Eg., noch leichter in Nitrobenzol, l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe ohne Isomerisierung, l. in Alkalien mit brauner Farbe. Die Salze krystallisieren nicht gut. Monoacetylderivat, $C_{18}H_{12}O_5$, mit Hilfe von Essigsäureanhydrid und Na-Acetat, citronengelbe Krystalle aus A., F. 153—154°, l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe.

III. 6,6′-Dimethyl-2,2′-biscumaronindigo und Derivate. *6-Methylcumarandion-2-(p-dimethylaminoanil)*, $C_{17}H_{16}O_2N_2$ (XII.), aus 6-Methylcumaranon u. p-Nitrosodimethylanilin in Ggw. von verd. Alkali, große Prismen mit blauschwarzem Oberflächenglanz aus Bzl., rote Krystalle aus A., F. 152°, zll. in Bzl., schwerer in A., swl. in Bzn. — *6,6′-Dimethyl-2-(p-dimethylaminoanilido-2,2′-biscumaranon*, $C_{26}H_{24}O_4N_2$ (vgl. VII.), aus der vorhergehenden Verb. und 6-Methylcumaranon in sd. Xylollsg., rotbraune, glänzende Nädelchen aus Bzl. + Bzn., F. 245° unter Zers., zll. in Eg., schwerer in Bzl., wl. in A., swl. in Bzn., l. in Alkalien mit rotbrauner Farbe, l. in konz. H_2SO_4 mit rötlichgelber Farbe unter Abspaltung von Dimethyloxindigo, wird durch HCl gleichfalls in Dimethyloxindigo und p-Aminodimethylanilin gespalten. — *6,6′-Dimethyl-2,2′-biscumaronindigo*, $C_{18}H_{12}O_4$ (I.), aus der vorhergehenden Verb., Eg. und konz. HCl, gelbe, derbe Nädelchen aus Xylol, F. 296° unter Zers., wl. in A., Aceton, Bzl. und Chlf., leichter in Eg., zwl. in Xylol, sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen, l. in konz. H_2SO_4 mit bräunlichroter Farbe ohne Zers., unbeständig gegen Alkalien. — *6,6′-Dimethyl-3,3′-diacetoxy-2,2′-biscumaron*, $C_{22}H_{18}O_6$ (vgl. III.), durch Reduktion des Dimethyloxindigos mittels Zinkstaub in Ggw. von Essigsäureanhydrid, weiße Nädelchen aus Eg., F. 205°, zll. in Bzl. und Eg., schwerer in A., swl. in Bzn., ll. in Chlf.; die h. Eg.-Lsg. färbt sich auf Zusatz eines Tropfens verd. HNO_3 tiefgelb u. scheidet beim Verdünnen mit W. Dimethyloxindigo ab. — *6,6′-Dimethyl-3,3′-dioxy-2,2′-dehydro-2,2′-biscumaran*, $C_{18}H_{16}O_4$ (vgl. IV.), durch Reduktion des Dimethyloxindigos mittels Zinkstaub in Eg.-Lsg., schwach gelbliche, derbe Prismen aus wenig Eg., F. 172°, l. in Bzl. u. Eg., schwerer in A., swl. in Bzn., ließ sich nicht zum Dimethyloxindigo zurückoxydieren. Diacetylderivat, Krystalle aus Bzn., F. 137°. — *Verb.* $C_{18}H_{14}O_4$ (vgl. V. u. VI.), aus Dimethyloxindigo, Eg. und HCl im Rohr bei 100° neben 4-Methyl-2-oxybenzoylameisensäure, kleine, dunkelrote, derbe Krystalle mit blauschwarzem Oberflächenglanz (nach der Reinigung über das Na-Salz) aus Eg., F. 246° unter vorherigem (235°) Sintern, l. in konz. H_2SO_4 mit blauroter Farbe. Das Na-Salz bildet rote, goldglänzende Nadeln.

IV. 5,5′-Dichlor-2,2′-biscumaronindigo. *5-Chlor-3-cumaranon*, $C_8H_5O_2Cl$ (XIII.), aus 5-Chlor-2-oxy-ω-chloracetophenon und Na-Acetat in sd. alkoh. Lsg., gelbe Blättchen aus A., F. 117°, ll. in Bzl. u. Chlf., schwerer in A., Eg. u. Bzn., swl. in PAe., l. in konz. H_2SO_4 mit hellroter Farbe und olivgrüner Fluorescenz, verhält sich gegen Alkalien wie 3-Cumaranon. — *2-Benzal-5-chlor-3-cumaranon*, $C_{15}H_9O_2Cl$, aus 5-Chlor-3-cumaranon und Benzaldehyd in sd. alkoh. Lsg. in Ggw. von HCl, hellgelbe Nadeln aus A., F. 169°, sehr beständig gegen wss. und alkoh. Alkalilauge, l. in konz. H_2SO_4 mit rötlichgelber Farbe. — *p-Chlorphenolchloracetat*, $C_8H_6O_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot O \cdot COCH_2Cl$, aus p-Chlorphenol und Monochloracetylchlorid am Rückfluß bei 130—140°, Kp.$_{45}$ 181°, F. 36°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln. — *5-Chlor-2-oxy-ω-chloracetophenon*, $C_8H_6O_2Cl_2 = C_6H_3Cl(OH) \cdot CO \cdot CH_2Cl$, aus p-Chlorphenolchloracetat und fein pulverisiertem $AlCl_3$ bei 140—150°, weiße, spröde Nadeln aus Bzn., F. 65°, ll. in Bzl. und Eg., schwerer in Bzn. und A., flüchtig mit Wasserdämpfen, l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe ohne Zers., l. in Alkalien

unter Zers. — *5-Chlorcumarandion-2-(p-dimethylaminoanil)*, $C_{16}H_{13}O_2N_2Cl$ (vgl. XII.), dargestellt wie die chlorfreie Verb., rote, goldglänzende Nädelchen aus Bzl., F. 168 bis 169°, gleicht im übrigen der chlorfreien Verb. — *2-(p-Dimethylaminoanilido)-5,5'-dichlor-2,2'-biscumaranon*, $C_{24}H_{18}O_4N_2Cl_2$ (vgl. VII.), aus der vorhergehenden Verb. und 5-Chlorcumaranon in sd. Toluollsg., braunrote Nädelchen aus Bzl. + A., F. 214° unter Zers. und vorherigem (210°) Sintern, wl. in A. und Eg., zl. in Bzl., l. in Alkalilaugen ohne Zers., wird durch Mineralsäuren in Dichloroxindigo und p-Aminodimethylanilin gespalten. Als Nebenprod. entsteht eine in Bzl. swl., N-haltige Verb. — *5,5'-Dichlor-2,2'-biscumaronindigo*, $C_{16}H_6O_4Cl_2$ (II.), aus der vorhergehenden Verb., Eg. und HCl, gelbe Nädelchen aus Xylol, F. 320° unter vorherigem (288°) Sintern, gleicht in bezug auf Löslichkeit dem Oxindigo, l. in konz. H_2SO_4 mit braungelber Farbe, verhält sich gegen Alkalien wie die chlorfreie Verb. (LIEBIGS Ann. **405**. 346—72. 30/6. Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

H. Simonis und **P. Remmert**, *Eine neue Flavonsynthese.* Mit Hilfe der früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2014; C. **1913**. II. 514) beschriebenen Methode haben Vff. einige Chromone dargestellt, die schon vorher auf anderem Wege erhalten worden waren. Während der Aufbau des 3-Oxy-α,β-dimethylchromons glatt vonstatten ging, versagte die gleiche Arbeitsweise bei β-Methylchromon. Verwendet man jedoch an Stelle von Acetessigester Natracetessigester (in welcher Verb. die Enolform vorliegt), so verlaufen, hier wie auch bei anderen Verss., die Kondensationen mit Phenolen glatt. Durch Kondensation von Natriumbenzoylessigester u. Phenol gelangte man so in einfacher Weise zum Flavon (I. —→ II.), resp. dessen Derivaten, Verbb., die einen Hauptbestandteil wichtiger Pflanzenfarbstoffe bilden und auch bereits nach verschiedenen Methoden künstlich gewonnen worden sind.



7-Oxy-2,3-dimethylchromon (III.) (Bezifferung s. IV.), aus Resorcin und methylacetessigsaurem Methyl unter allmählicher Zugabe von P_2O_5. Die Rk.-Temp. steigt bis 160°; nach 2 Stdn. wird mit W. zers.; Krystalle aus A.; F. 262°; lange, weiße Nadeln durch Sublimation. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresciert violettblau; Spuren der Substanz erzeugen in sehr verd. NaOH blaue Fluorescenz. Ist mit dem von KOSTANECKI, LLOYD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 2948) beschriebenen 3-Oxy-α,β-dimethylchromon identisch. — *2-Methylchromon*, $C_{10}H_8O_2$ (V.), aus Phenol, Natracetessigester und P_2O_5 in Toluol bei 110° und Zers. mit W.; kleine Nadeln aus Lg.; F. 72,5°; Kp.$_{40}$ 197°. Identisch mit dem bekannten β-Methylchromon. Die farblose Lsg. in H_2SO_4 zeigt schwach bläuliche Fluorescenz. — *Flavon*, $C_{15}H_{10}O_2$ (VI.), aus Phenol, Natriumbenzoylessigester und P_2O_5 in Xylol bei 160°; Zers. mit W.; Krystalle aus PAe.; F. 99°; Krystallbüschel aus verd. A.; F. 96—97°. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresciert blau. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2229—33. 11/7. [27/6.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

J. Aloy und **Ch. Rabaut**, *Charakterisierung des Morphins und der Phenole mit Hilfe der Uransalze.* (Vgl. J. ALOY, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 610; C.

1903. II. 396.) Versetzt man eine geringe Menge von Morphin (freie Base) mit einigen Tropfen säurefreien Methyl- oder Äthylalkohols und einem kleinen Krystall von Urannitrat, so färbt sich die Fl. beim Umrühren je nach der vorhandenen Alkaloidmenge mehr oder weniger intensiv rot. Wenn das Alkaloid in großem Überschuß zugegen ist, so kann sich ein Nd. von Morphinuranat bilden, der bei Vermehrung der Urannitratmenge verschwindet. Liegt das Morphin als Chlorhydrat vor, so versetzt man die wss. Lsg. desselben mit einem Krystall Uranacetat oder einigen Tropfen einer gesättigten Lsg. dieses Salzes. Auf Zusatz von SS. oder Ätzalkalien verschwindet die rote Färbung wieder. — Die obige Farbenrk. ermöglicht den Nachweis von $^1/_{10}$ mg Morphin. Erhöhen läßt sich die Empfindlichkeit der Rk. dadurch, daß man das Alkaloid in sein Chlorhydrat verwandelt, den Überschuß an HCl auf dem Wasserbade verjagt, einen Tropfen Uranacetatlsg. zusetzt und die Fl. eindampft. Man erhält bei Ggw. von 0,05 mg Morphin einen deutlich wahrnehmbaren roten Rückstand.

Die in W. wl. Phenole geben bei der Behandlung mit A. und Urannitrat in der eingangs erwähnten Weise ebenfalls eine rote Färbung. Die l. Phenole behandelt man in wss. Lsg. mit Uranacetat oder neutralisierter Urannitratlsg. Die rote Färbung der Polyphenole ist um so intensiver, je mehr freie Phenolgruppen vorhanden sind. Die Ggw. einer Sulfo- oder Nitrogruppe verhindert den Eintritt der Rk. Andererseits ist die Ggw. einer freien Phenolgruppe die Vorbedingung für den positiven Verlauf der Rk. — Die erwähnte rote Färbung beruht offenbar auf der B. einer roten Uraniumverb. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 680 bis 682. 20/7.) DÜSTERBEHN.

Francis Howard Carr und **Frank Lee Pyman**, *Die Ipecacuanhaalkaloide.* (Vgl. KELLER, Arch. der Pharm. **251**. 701; C. **1914**. I. 1288.) In der Brechwurzel wurden bei einem Gesamtgehalt von 2,7% an Alkaloiden 1,35% Emetin, 0,25% Cephaelin und eine geringe Menge Psychotrin gefunden. Letzteres geht bei der Addition von 2H in Cephaelin über, wobei zugleich das wahrscheinlich stereoisomere Isocephaelin entsteht; Emetin ist ferner der O-Methyläther des Cephaelins und kann in N-Methylemetin übergeführt werden, das auch aus Cephaelin über N-Methylcephaelin erhalten wird. Durch Oxydation von Emetin mit $FeCl_3$ entsteht unter Verlust von 8H Rubremetin, wobei vielleicht unter Mitwirkung der NH-Gruppe ein Acridinderivat entsteht; bei der Oxydation mit $KMnO_4$ wurde etwas 6,7-Dimethoxyisochinolin-1-carbonsäure, ein anderes Mal etwas m-Hemipinsäure erhalten (vgl. das folgende Referat).

Experimentelles. *Emetin*, $C_{29}H_{40}O_4N_2 = C_{25}H_{27}(OCH_3)_4(NH)(N)$, farbloses, amorphes Pulver, durch verd. wss. Alkali aus W. oder aus Lsgg. seiner Salze abgeschieden, F. 74° (korr.), ll. in A., Ä., Chlf., l. in CCl_4, PAe., Bzl., wl. in W., $[\alpha]_D = -32,7°$ (c = 4,118 in 50%ig. A.), $= -25,8°$ (c = 1,805 in 50%ig. A.), $= -49,7°$ (c = 4,828 in Chlf.); zweiwertige Base; in wss. Lsg. scheinen auch basische, leicht dissoziierende Salze zu existieren. — $C_{29}H_{40}O_4N_2 \cdot 2HCl$, farblose Nadeln mit $7H_2O$ aus W. oder nach dem Trocknen an der Luft mit $3^1/_2 H_2O$ aus Methylalkohol, sintert nach dem Trocknen (100°) bei 235° u. wird bei 255° (korr.) unter Aufschäumen durchsichtig; 13,1 g wasserhaltiges Salz geben bei 18° 100 ccm gesättigter wss. Lsg., swl. in k. W., verd. HCl; $[\alpha]_D = +20,9°$ (c = 8,08 in W.), $= +11,2°$ (c = 0,936 in W.), HCl erhöht die Drehung; $[\alpha]_D = +53,1°$ (c = 1,74 in Chlf.). — $C_{29}H_{40}O_4N_2 \cdot 2HBr$, farblose Nadeln mit $4H_2O$ aus W., F. 250—265° (korr.) nach dem Sintern bei 245°, 100 ccm bei 17—18° gesättigter, wss. Lsg. enthalten 1,9 g wasserhaltiges Salz, ll. in h. W., $[\alpha]_D = +15,2°$ (c = 3,85 in W.), $= +12,1°$ (c = 1,385 im W.). — $C_{29}H_{40}O_4N_2 \cdot 2HJ$, farblose Nadeln mit $3H_2O$ aus A., F. 235 bis 238° (korr.) nach dem Sintern bei ca. 230°, wl. in W. — $C_{29}H_{40}O_4N_2 \cdot 2HNO_3$,

farblose Nadeln mit $3H_2O$ aus W., sintert bei 188° und schm. langsam bis 245° (korr.), 100 ccm gesättigter, wss. Lsg. enthalten bei 17—18° 3,7 g wasserhaltiges Salz. — $C_{29}H_{40}O_4N_2 \cdot H_2SO_4$, weiße Nadeln mit $7H_2O$, sintert bei 205° und schm. allmählich bis 245° (korr.), sll. in W., $[\alpha]_D = +10,0°$ (c = 3,13 in Wasser). — $C_{29}H_{40}O_4N_2 \cdot H_2PtCl_6$, brauner, amorpher Nd., sintert bei 253°, wird schwarz und zers. sich bei 265° (korr.). — Acetat, amorph, $[\alpha]_D = +12,6°$ (c = 6,224 in W.).

Cephaelin, $C_{28}H_{38}O_4N_2 = C_{25}H_{27}(OH)(OCH_3)_3(NH)(N)$, farblose Nadeln aus Ä., sintert lufttrocken bei 106° und schm. bei 115—116° (korr.), F. 120—130° nach dem Trocknen bei 100°, ll. in Chlf., A., wl. in Ä., PAe.; die Lsgg. in organischen Fll. färben sich beim Aufbewahren; $[\alpha]_D = -43,4°$ (berechnet für wasserfreie Base bei c = 2,207 in W. für Base mit 4,9% W.); zweisäurige Base; in W. anscheinend existierende basische Salze sind sehr unbeständig. — $C_{28}H_{38}O_4N_2 \cdot 2HCl$, Prismen mit $7H_2O$ aus verd. HCl, sintert bei 245° und schmilzt langsam bis 270° (korr.), 100 ccm gesättigter, wss. Lsg. enthalten bei 17—18° 26,5 g wasserhaltiges Salz, $[\alpha]_D = +29,5°$ (c = 6,72 für wasserfreies Salz in W.); aus stark saurer Lsg. krystallisiert das saure Salz $C_{28}H_{38}O_4N_2 \cdot 5HCl$, Nadeln, F. 84—86°, 1 Tl. löst sich bei 18° in 20 Tln. W., verliert leicht HCl. — $C_{28}H_{38}O_4N_2 \cdot 2HBr$, farblose Prismen mit ca. $7H_2O$ aus verd. HBr, sintert bei 266° und schm. bis 293° (korr.), 100 ccm gesättigte, wss. Lsg. enthalten bei 17—18° 5,4 g wasserfreies Salz. — $C_{28}H_{38}O_4N_2 \cdot H_2SO_4$, weißes Pulver aus Aceton + A., F. 230—235°. — *Psychotrin*, $C_{28}H_{36}O_4N_2 = C_{25}H_{20}(OCH_3)_3(OH)(N)(N)$, gelbe, blau fluorescierende Prismen mit $4H_2O$ aus A., nach dem Trocknen bei 100° sintert es bei 120°, wird bei 124—126° (korr.) durchsichtig und fließt bei 138°, wl. in W., Bzl., PAe., Ä., l. in Chlf., A.; die Lsgg. in SS. und Basen sind farblos. — $C_{28}H_{38}O_4N_2 \cdot H_2SO_4$, schwach gelbe Schuppen mit $3H_2O$ aus W., sintert, bei 100° getrocknet, bei 207° u. schm. bei 214—217° (korr.), sll. in W., $[\alpha]_D = +39,3°$ (für das wasserfreie Salz bei c = 3,628 in W.). — $C_{28}H_{36}O_4N_2 \cdot 2HNO_3$, farblose Nadeln mit $1H_2O$ aus W., sintert nach dem Trocknen (100°) bei 165° und schm. bei 184—187° (korr.), wl. in k. W. — $C_{28}H_{36}O_4N_2 \cdot 2HJ$, schwefelgelbe, mkr. Nadeln aus verd. HJ, sintert bei 200° und schm. bei 222° (korr.) unter Zers., wl. in k. W.

Benzoylemetin, $C_{36}H_{44}O_5N_2$, aus 10 g Emetin und 20 g Benzoesäureanhydrid auf dem Wasserbade in 2 Stdn., weiße Nadeln aus A., F. 185—186° (korr.), unl. in W., PAe., wl. in Ä., k. A., ll. in Bzl., Chlf.; einsäurige Base; wird beim Kochen mit verd. SS. oder Alkalien nicht hydrolysiert; $(C_{36}H_{44}O_5N_2)_2H_2PtCl_6$, brauner, amorpher Nd., sintert bei ca. 210°, zers. sich bei 224° (korr.), unl. in W., fast unl. in A., ll. in Aceton; das Jodmethylat ist amorph. KELLERS *Dibenzoylemetin* ist *Benzoylemetinbenzoat*. — *Normemetin*, identisch mit *Norcephaelin*, aus 2 g Emetin- oder Cephaelinhydrochlorid und 20 ccm konz. HCl bei 135—140° in 3 Stdn., weißer Nd. aus der Lsg. des Hydrochlorids durch Na_2CO_3 gefällt, unl. in Ä., Chlf., Bzl., l. in NaOH; wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt; wird in alkal. Lsg. an der Luft braun. $C_{25}H_{32}O_4N_2 \cdot 2HCl$, farbloses, amorphes Pulver aus Methylalkohol + Aceton, zers. sich bei ca. 240° (korr.) unter Aufschäumen, sll. in Methylalkohol, zl. in W., wl. in A., unl. in Aceton; das Hydrojodid ist auch amorph. — *N-Methylemetin*, aus 5 g Emetin, 0,5 Na in 25 ccm Methylalkohol und 2,5 g Methylsulfat beim Kochen in 45 Min. nach 10 Minuten langem Stehen; entsteht ähnlich aus Cephaelin und N-Methylcephaelin; farbloses Harz, unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf. $C_{30}H_{42}O_4N_2 \cdot 2HBr$, Nadeln mit $3H_2O$ aus W., sintert bei ca. 210° u. schm. bis ca. 230° (korr.), ll. in h. W., 100 ccm der bei 16—17° gesättigten, wss. Lsg. enthalten 2,4 g wasserhaltiges Salz, $[\alpha]_D = +5,9°$ (c = 6,000 in W.). $C_{30}H_{42}O_4N_2 \cdot 2HJ$, Nadeln mit $1H_2O$ aus W., verliert bei 100° $^1/_2 H_2O$, sintert bei 200°, wird bei 210—215° (korr.) durchsichtig und zers. sich bei 220° (korr.) unter Aufschäumen.

Cephaelin liefert beim Erhitzen mit Methylsulfat u. Natriummethylat in Methyl-

alkohol hauptsächlich N-Methylcephaelin, etwas Emetin und wenig N-Methylemetin, während mit Methylsulfat und Natriumamylat bei 130—140° hauptsächlich Emetin entsteht. *N-Methylcephaelin*, $C_{29}H_{40}O_4N_2$, farblose Tafeln aus A., F. 194—195° (korr.), wl. in k. A., Bzl., swl. in Ä., ll. in Chlf., unl. in W., $[\alpha]_D = -48,7°$ (c = 3,961 in Chlf.). $C_{29}H_{40}O_4N_2 \cdot 2HBr$, rechtwinklige Tafeln mit $1^1/_2 H_2O$ aus Wasser, F. ca. 220—230° (korr.), nach dem Trocknen bei 100°, ll. in h. W., 100 ccm der bei 16—17° gesättigten, wss. Lsg. enthalten 4,7 g wasserhaltiges Salz, $[\alpha]_D = +26,5°$ (c = 4,202 in W. für wasserfreies Salz). $C_{29}H_{40}O_4N_2 \cdot 2HJ$, Tafeln mit $1^1/_2 H_2O$ aus W., F. ca. 215—235° (korr.) nach dem Trocknen bei 100°, wobei $1 H_2O$ fortgeht, ll. in h. W. $C_{29}H_{40}O_4N_2 \cdot 2HNO_3$, Tafeln mit $2 H_2O$ aus W., verliert bei 100° $2 H_2O$, sintert bei 175° und zers. sich bei 210° (korr.). — Bei der Methylierung von N-Methylcephaelin mit Natriumamylat in Amylalkohol u. wasserfreiem Natriummethylsulfat bei 120—130° entsteht neben N-Methylemetin ein *isomeres N-Methylcephaelin*, $C_{29}H_{40}O_4N_2$, farblose Prismen aus Aceton, F. 196—197° (korr.), fast unl. in W., Ä., swl. in A., Aceton, ll. in Chlf., l. in verd. HCl, NaOH, $[\alpha]_D = -73,7°$ (c = 1,868 in Chlf.), das vielleicht N-Methylisocephaelin ist. — Die Methylierung von Psychotrin mit Natriumamylat und Natriummethylsulfat bei 120—130° erfolgt nur in geringem Maße und hat noch kein bestimmtes Resultat ergeben.

Während Emetin u. Cephaelin nicht reduziert werden konnten, liefert Psychotrin in h. A. mit Na Cephaelin und *Isocephaelin*, $C_{28}H_{38}O_4N_2$, farblose Tafeln aus A. + Ä., sintert unter Braunfärbung bei 155° und schm. bei 159—160° (korr.), fast unl. in W., Ä., ll. in A., Chlf., l. in verd. SS., NaOH, $[\alpha]_D = -71,8°$ (c = 1,991 in Chlf.). — *Rubremetin*, aus Emetinhydrochlorid bei 5-stünd. Kochen mit wss. $FeCl_3$, scheint eine quartäre Base zu sein. $C_{29}H_{32}O_4N_2 \cdot HCl$, orange Nadeln mit $6 H_2O$ aus wss. Aceton, F. 127—128° (korr.) unter Aufschäumen, verliert bei 100° $5^1/_2 H_2O$, sintert dann bei 166° und schm. bei 173° (korr.) unter Aufschäumen, doch hängen diese Tempp. sehr von der Art des Erhitzens ab, ll. in A., Chlf., h. W., wl. in k. Aceton, unl. in Essigester. $C_{29}H_{32}O_4N_2 \cdot HBr$, rote Nadeln mit $6 H_2O$ aus W., F. ca. 115—120° (korr.), sintert wasserfrei bei 160—180° und schm. bei 195—205° (korr.) unter Zers., swl. in k. W. $C_{29}H_{32}O_4N_2 \cdot HJ$, hellrote Nadeln mit $5 H_2O$ aus W., sintert wasserfrei von 177° (korr.) ab. Die Oxydation von Emetin mit $KMnO_4$ liefert kleine Mengen von *6,7-Dimethoxyisochinolin-1-carbonsäure* und *m-Hemipinsäure*.

Bei langem Kochen von Cephaelin in verd. HCl mit $FeCl_3$ in W. entstehen zwei Hydrochloride, die durch Krystallisation aus W. getrennt werden. Das wl. ist das der *Verb.* $C_{18}H_{18}O_3NCl$, gelbliche Nadeln mit $2 H_2O$ aus verd. A., F. 203 bis 204° (korr.) nach dem Trocknen bei 100°, fast unl. in W., Ä., ll. in A., unl. in NaOH. $C_{18}H_{18}O_3NCl \cdot HCl$, goldene Nadeln mit $4 H_2O$ aus W., F. 243° (korr.) unter Zers. nach vorherigem Trocknen bei 100° u. Sintern, wl. in k. W., enthält 2 Methoxyle. — *Verb.* $C_{20}H_{27}O_3NCl_2$, l. in Ä. $C_{20}H_{27}O_3NCl_2 \cdot HCl$, bräunliche Nadeln mit ca. $5 H_2O$ aus W., schm. unter 100°, sintert nach dem Trocknen bei 135—140° und zers. sich bei 158° (korr.) unter Aufschäumen, $[\alpha]_D = -11,0°$ (c = 2,549 für Salz mit 16,4% W.); enthält zwei Methoxyle; bei Einw. von 2%ig. wss. NaOH entsteht in 20 Min. *Verb.* $C_{20}H_{29}O_5N$, farblose Nadeln mit H_2O aus W., F. 290° (korr.) unter Zers., ll. in k. W., enthält 2 Methoxyle.

Neben den Alkaloiden wurde ein *Phytosterin*, $C_{27}H_{44}O$, mkr. sechseckige Tafeln mit $1 H_2O$ aus A., F. 160—162° (korr.), $[\alpha]_D = -53,9°$ (c = 1,884 in Chlf.) gefunden, das mit *Cluytiasterin* identisch ist, das ferner mit *Caulosterin* identisch sein kann. — *Acetylderivat*, $C_{29}H_{46}O_2$, Krystalle aus A., F. 139—140° (korr.).

Zu der Arbeit von HESSE (S. 46) ist zu bemerken, daß Emetin kein OH enthalten kann, da es nur Mono-N-acylderivate liefert. KELLERS *Trimethylemetindijodid*, von HESSE *Emetin(di)jodmethylat* genannt, ist *N-Methylemetinjodmethylat*,

$C_{32}H_{48}O_4N_2J_2$, Krystalle mit $3H_2O$ aus W., F. 225—226° (korr.) nach dem Trocknen, da es auch aus N-Methylemetin und CH_3J entsteht. Die Auffassung des Psychotrins als einer ditertiären Base ist allerdings durch die Darst. von HESSES amorphem, einbasischem O,N-Dibenzoylderivat zweifelhaft geworden. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1591—1638. Juni. Dartford. Kent. The Wellcome Chem. Works.) FRANZ.

James Johnston Dobbie und **John Jacob Fox**, *Die Beziehung zwischen den Absorptionsspektren und der Konstitution einiger Isochinolinalkaloide und der Ipecacuanhaalkaloide.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **103**. 1193; C. **1913**. II. 967.) *Tetrahydroberberin*, *Laudanosin*, *Tetrahydropapaverin* u. *Corydalin* haben praktisch dasselbe Absorptionsspektrum; wenn diese Erscheinung auf den Besitz derselben ungesättigten Gruppe zurückzuführen ist, so ist zu erwarten, daß, da diese Alkaloide zwei Brenzcatechingruppen enthalten, die Absorption mit der des Brenzcatechins und seiner Äther übereinstimmt, was bis auf einen kleinen Unterschied in der allgemeinen Absorption durch den Vergleich mit *Kreosol* bestätigt wird. Da nun auch *Emetin* (vgl. vorsteh. Ref.) eine sehr ähnliche Absorption hat, dürfte es ebenfalls zwei unreduzierte Brenzcatechinkerne enthalten, was dem entspricht, daß Emetin 4 Methoxyle enthält und bei der Oxydation m-Hemipinsäure liefert. Das Spektrum des *Cephaelins* ist dasselbe wie das des Emetins, beide stehen ja auch im Verhältnis eines Methyläthers zu seinem Phenol; das des *Psychotrins* ist dagegen ganz anders u. bietet keinen Anhalt bezüglich der Konstitution. Obwohl aber bei der Oxydation des Emetins auch *6,7-Dimethoxyisochinolin-1-carbonsäure* entsteht, und diese die Brenzcatechingruppe enthält, zeigt sie eine völlig andere Absorption: offenbar ist Emetin ein Derivat des Tetrahydroisochinolins. In der *Verb.* $C_{20}H_{27}O_3NCl_2 \cdot HCl$, einem Oxydationsprod. des Cephaelins, scheint nur noch eine Brenzcatechingruppe vorzukommen. *Morphin* und die Salze des *Kryptopins* und des *Protopins* lassen in ihrer Absorption ebenfalls die Verwandtschaft mit Kreosol deutlich erkennen. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1639—42. Juni. London. Government Lab.) FRANZ.

R. Feulgen, *Über die Kohlenhydratgruppe in der echten Nucleinsäure.* Auf Grund von Rkk. der Thyminsäure u. von Verss., die demnächst beschrieben werden sollen, nimmt Vf. an, daß in der Thyminsäure u. demgemäß auch in der Nucleinsäure keine Hexosegruppe, sondern ein dem Glucal (E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 196; C. **1914**. I. 758) nahestehenden Körper enthalten ist. (Ztschr. f. physiol. Chem. **92**. 154—58. 29/7. Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.) HENLE.

Herman Palme, *Über die Adsorption von Elektrolyten und kolloiden Körpern durch Casein.* Es wurde die Fähigkeit des Caseins studiert, aus Lsgg. fester Körper die gel. Substanz zu adsorbieren, und zwar wurde das Verhalten des Caseins gegen Lsgg. von Ferrocyanwasserstoffsäure u. von Cu-Acetat untersucht. Die für die Bindung von $H_4Fe(CN)_6$ durch Casein gefundene Kurve stellt bei niedrigen Säurekonzentrationen die eines hydrolysierbaren Salzes dar und nimmt von einem gewissen Punkte ab die Form einer Adsorptionskurve an, die sich sowohl der Adsorptionsformel von ARRHENIUS wie der von FREUNDLICH gut anpaßt. Die Adsorptionskurve für die Adsorption von Cu aus Cu-Acetat schließt sich der Formel von ARRHENIUS ausgezeichnet an; auch die Formel von SCHMIDT ist für den größeren Teil ihres Verlaufs gut verwendbar. — Bei vorbereitenden Verss. über die Adsorption von Fe aus Lsgg. von kolloidem $Fe(OH)_3$, sowie aus Lsgg. von Eisenchlorid u. Eisenoxychlorid durch Casein, hat sich gezeigt, daß die Adsorption um so geringer ist, je weniger Elektrolyte die Lsg. enthält. (Ztschr. f. physiol. Chem. **92**. 177—93. 29/7. Stockholm. Biochem. Abt. der Hochschule.) HENLE.

Physiologische Chemie.

Edward H. Farr, *Neuere Untersuchungen über pflanzliche Produkte.* Ein Sammelreferat über neuere Arbeiten aus dem Gebiete der Pflanzenchemie mit besonderer Berücksichtigung der Alkaloide, Kohlenhydrate, Fette und Öle, Glucoside und Enzyme. (Pharmaceutical Journ. [4] **39.** 117—19. 25/7. [21/7.*].) GRIMME.

W. Ruhland, *Zur Kenntnis der Wirkung einiger Ammoniumbasen und von Spartein auf die Zelle.* Bemerkungen zu den früher (vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **31.** 553; C. **1914.** I. 2059) referierten Mitteilungen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **31.** 578. 29/1.) SCHÖNFELD.

Josef Seissl, *Magnesiumoxyd und Calciumoxyd im alkoholischen Blattextrakt.* Der Vf. hat den *CaO- und MgO-Gehalt der alkoh. Blattextrakte* und den Gesamt-CaO- und -MgO-Gehalt von Aesculus hippocastanum, Acer Pseudoplatanus, Quercus robur, Philadelphus und Polygonum sachalinense bestimmt. Aus den in Tabellen zusammengestellten Resultaten ergibt sich, daß im alkoh. Extrakt des grünen und vergilbten Blattes die %-Menge MgO die %-Menge CaO bei weitem übertrifft. Im Anschluß an diese Bestst. bespricht der Vf. die Bedeutung und die Bindungsformen des Ca und Mg in den Pflanzen. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **17.** 623—33. Juni-Juli. Agrik.-chem. Versuchsstat. K. Böhm. landw. Akademie Tetschen-Liebwerd.) SCHÖNFELD.

Heinrich Fincke, *Die Verbreitung der Verbindungen mit einfachen Kohlenstoffketten im Pflanzenreich.* Als weiteren Ausbau seiner früheren Entwicklungen (Biochem. Ztschr. **61.** 157; C. **1914.** I. 1891) über Glykolaldehyd als Assimilationsprod. der grünen Pflanzen gibt Vf. eine Zusammenstellung, die erkennen läßt, in welchem Grade die einzelnen Verbb. in den Pflanzen verbreitet sind. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß man aus der Kenntnis der Häufigkeit des V. der verschiedenen Kohlenstoffketten in Verbindung mit anderen Tatsachen einigen Aufschluß über die Vorgänge im Pflanzenkörper erhält. Das Ergebnis der Darlegungen, die im Original nachzulesen sind, ist, daß sich unter den C-Verbb. der Pflanzen mit unverzweigter offener Kette die Verbb. mit zwei, sechs und achtzehn C-Atomen durch große Verbreitung auszeichnen. Für die B. anderer Stoffe sind die Verbb. mit zwei und mit sechs C-Atomen von besonderer Bedeutung. Diese und die genetischen Beziehungen der verschiedenen C-Ketten untereinander, insbesondere die vorwiegende B. ungeradzahliger C-Verbb. durch Abbau stehen mit der Annahme des Glykolaldehyds als erstes und wichtigstes Zwischenprod. der CO_2-Assimilation und anderer pflanzlicher Synthesen gut im Einklang. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **28.** 1—9. 1/7. [4/4.] Köln.) RÜHLE.

J. Gadamer, *Über die Nebenalkaloide von Papaver orientale.* (Vgl. W. KLEE, S. 540.) Vf. hat festgestellt, daß das nach der Abscheidung des Thebains u. Isothebains verbliebene, amorphe Basengemisch außer den beiden genannten Hauptalkaloiden mindestens noch zwei Alkaloide ohne Phenolcharakter und mindestens drei Alkaloide mit Phenolcharakter enthält. In der ersten Gruppe konnte *Protopin* nachgewiesen, in der zweiten Gruppe ein zur Gruppe des Glaucins gehörendes, vorläufig *Glaucidin* genanntes Alkaloid isoliert werden. Das Glaucidin zeigte Farbenrkk., welche denjenigen des Glaucins sehr ähnlich waren, und ein $[\alpha]_D$ von $+47$ bis $+54^0$. Der Vers., das Glaucidin durch Methylierung in Glaucin überzuführen, ist nicht einwandfrei geglückt. (Arch. der Pharm. **252.** 274—80. 22/7. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Th. M. Porodko, *Vergleichende Untersuchungen über die Tropismen. VI. Der relative chemotrope Wirkungswert von Alkali- und Erdalkalisalzen für Keimwurzeln von Lupinus albus.* (Vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **31**. 248; C. **1913**. II. 883.) Zum ersten Male gelang es, die Existenz der positivchemotropen Krümmungsfähigkeit bei den Wurzeln (als Versuchspflanzen benutzte der Vf. Keimlinge von Lupinus albus) unstreitig nachzuweisen. Die funktionelle Abhängigkeit des Chemotropismus der Wurzeln von der Konzentration des Reizstoffes entspricht in groben Zügen dem Schema, das ROTHERT (Ztschr. allg. Physiol. **7**. 157) für den Galvanotropismus der Wurzeln postuliert hat. Der Vf. stellt folgende Ionenreihen auf, die nach sinkender chemotroper Wirksamkeit geordnet sind: 1. Für den positiven Chemotropismus Tartrat > Citrat > Acetat > ClO_3 > Cl > NO_3 > J > CNS und Rb > Cs > K > Li > Na. 2. Für den negativen Chemotropismus a) durch Alkalisalze Acetat > Tartrat > J > Cl > Citrat > ClO_3 > CNS > SO_4 > NO_3 und Na > Li > K > Cs > Rb; b) durch Erdalkalisalze J > Br > Acetat > Cl und Mg > Ca, Br, Sr. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **32**. 25—35. 26/2. Odessa. Botan. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

M. Dietrich, *Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln.* 16. Mitteilung. *Über die Isolierung des Carnosins durch Mercurisulfat.* Man extrahiert 8 kg Kalbfleisch bei 80—90° mit W., koliert, behandelt mit Bleiessig, Soda, H_2SO_4, $Ba(OH)_2$, filtriert, dampft ein, versetzt mit 2 l A., etwas Ä. und einer gesättigten Lsg. von Mercurisulfat in 5%ig. H_2SO_4, saugt den Nd. nach 24 Stdn. ab, behandelt mit H_2S, $Ba(OH)_2$, CO_2, filtriert und dampft ein. Der resultierende Sirup verwandelt sich allmählich in eine krystallinische M., die mit A. u. W. verrieben, abgesaugt u. getrocknet wird u. dann beim Umkrystallisieren reines *Carnosin* liefert. (Ztschr. f. physiol. Ch. **92**. 212—13. 29/7. Moskau. Med.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Olof Hammarsten, *Studien über Chymosin- und Pepsinwirkung.* I. Mitteilung. *Die Gerinnungsgeschwindigkeit als Maß der Chymosinmenge.* Neutralisierte wie saure Kalbsmageninfusion wurde mit wechselnden Mengen W. oder mit durch Erhitzen unwirksam gemachter Infusion oder mit HCl verd.; die so hergestellten Lsgg. ließ man bei verschiedenen Tempp. auf Milch einwirken u. beobachtete die Gerinnungszeit. Die Verss. lehren, daß bei niedrigen Tempp. (20°) beträchtliche Abweichungen von dem Zeitgesetz statthaben, daß das Prod. aus Enzymmenge u. Gerinnungszeit nicht mehr konstant ist, u. daß die verd. Infusionen bei niedriger Temp. relativ kräftiger wirken als bei Bruttemp. (Ztschr. f. physiol. Ch. **92**. 119—43. 29/7.) HENLE.

Ross Aiken Gortner, *Studien über die Chemie des embryonalen Wachstums.* Teil II. *Vergleichende Analysen der Eier und der frisch ausgekrochenen Larven des Riesensalamanders, Cryptobranchus allegheniensis.* (Teil I.: Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 632; C. **1913**. II. 285.) Die Unterss. ergeben folgende Resultate: Die *Eier* des *Riesensalamanders* enthalten zwei gelbe Farbstoffe, von denen der eine in Ä. l. ist, der andere ist in Ä. unl., l. aber in A. Während der Entwicklung bis zum Ausschlüpfen verlieren 100 Eier an Gewicht ($CO_2 + H_2O$) 0,0969 g oder 1,66% an Trockengewicht. Der Fettgehalt nimmt gleichzeitig um 14% zu. Von dem in Ä. unl., in A. aber l. Anteil gehen 0,0451 g von 100 Eiern verloren. Der Verlust der Proteinfraktion beträgt für 100 Eier 0,1978 g. Wahrscheinlich ist kein einfaches Protein verloren gegangen, sondern es ist ein Kohlenhydratradikal zum Fettaufbau verwendet. Während der Entwicklungsperiode ist kein Verlust bezw. Gewinn an N zu konstatieren. Der N-Gehalt des ätherlöslichen Anteils hat 0,00203 g N zugenommen, was der B. von 0,1174 g Disteryllecithin entsprechen würde. In der ätherunlöslichen aber alkohollöslichen Fraktion beträgt die N-Zu-

nahme 0,0041 g N. Der N-Gehalt dieses Anteils ist hauptsächlich basischer Natur, wahrscheinlich liegen Purin- oder Pyrimidinbasen vor. Der N-Gehalt der Proteinfraktion hat 0,0066 g N verloren, und zwar nahezu ganz von den Monoaminosäuren. Einige Aminosäuren dieses Anteils scheinen für die Entwicklung des Embryos wichtiger zu sein als andere, und es dürfte daher eine fortgesetzte Zers. und ein Wiederaufbauen eintreten. Harnstoff oder Harnsäure werden während der Entwicklung des Salamanders nicht gebildet. In den Eiern ist wahrscheinlich ein Kohlenhydratkern entweder frei (Glykogen) oder gebunden in Form eines Glykoproteins enthalten, und es wird während des Wachstums das Kohlenhydrat in CO_2 und H_2O zerlegt, wobei als Folge Energie in Freiheit gesetzt wird für die sog. „Entwicklungsarbeit", es scheint aber der Zerfall des Kohlenhydrats schneller fortzuschreiten, als das Wachstum der Eier es erfordert. Das Mehr an Energie wird in Form von Fett aufgehäuft. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1556—66. Juli. [30/4.] Cold Spring Harbor, Long Island, N.Y. CARNEGIE Inst. of Washington. Biochem. Lab. of the Station for Experimental Evolution.) STEINHORST.

Komajiro Nakashima, *Zur Frage der Resorption des Fettes im Diek- und Mastdarm.* Die Ergebnisse der Verss., welche zum Teil darin bestanden, daß das Blut von Tieren, denen Fett in den Enddarm gebracht wurde, im Dunkelfeld untersucht wurde, zum Teil darin, daß parallel damit auch die Dickdarmschleimhaut histologisch untersucht wurde, werden folgendermaßen zusammengefaßt. Während nach Zufuhr mäßiger Mengen Milch oder Sahne per os im Blute reichlich im Dunkelfeld sichtbare Teilchen als Zeichen der *Fettresorption* auftreten, fehlen solche vollständig bei ausschließlich rectaler Zufuhr. Wenn größere Mengen von emulgiertem Fett in den Dickdarm eingeführt werden, so treten gelegentlich als Zeichen geringer Resorption Fetteilchen im Blute auf; diese fehlen jedoch, wenn vor dem Milchklysma der Dünndarm oberhalb der BAUHINschen Klappe unterbunden oder durchschnitten wird. Auch bei der histologischen Unters. des Dickdarmes, bei rectaler Fettzufuhr, läßt sich kein Resorptionsbild erkennen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 158. 288—306. 10/7. Wien. Physiol. Inst. der Univ.; Tokio.) SCHÖNFELD.

Komajiro Nakashima, *Untersuchungen über die Resorption des Fettes aus der Bauchhöhle mittels Dunkelfeldbeleuchtung.* (Vgl. vorst. Ref.). Die Frage nach der Resorption des Fettes und ungelöster Stoffe wurde am lebenden Tiere mit Hilfe der Dunkelfeldbeleuchtung erforscht. Die Ergebnisse lassen folgende Schlüsse zu: Das Fett wird in korpuskulärer Form aus der Bauchhöhle in die Blutbahn aufgenommen. Die *Resorption des Fettes* aus der Bauchhöhle erfolgt bei Kaltblütern prompter als bei Warmblütern. *Casein* wird aus der Bauchhöhle noch leichter als Fett resorbiert. Die Resorption von suspendiertem *Lecithin* erfolgt aus der Bauchhöhle ziemlich langsam u. hält längere Zeit an; die Lecithinteilchen verschwinden erst nach längerer Zeit aus dem Blute. Die fettresorbierende Kraft der Pleurahöhle ist viel schwächer als die der Bauchhöhle. In W. unl. formbeständige Elemente (z. B. Gummigut) werden aus der Bauchhöhle bei Kalt- u. Warmblütern in die Blutbahn aufgenommen. Bei dem durch chemische Mittel entzündeten Peritoneum ist die Resorption bei Fröschen fast normal, bei Mäusen gänzlich gehemmt. Eine intraperitoneale Adrenalininjektion kann bei Säugetieren die Fettresorption aus der Bauchhöhle hemmen. Die Resorption von Fett u. Casein wird durch die Lymphbahn vermittelt, ohne daß sich die Blutgefäße direkt daran beteiligen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 158. 307—42. 10/7. Wien. Physiol. Inst. der Univ.; Tokio.) SCHÖNFELD.

Karl Thomas und **M. H. G. Goerne**, *Über die Herkunft des Kreatins im tierischen Organismus.* II. Mitteilung. *Das Verhalten der ε-Guanido-, ε-Ureido- und*

ε-Amino-n-capronsäure im Organismus des Kaninchens. (Forts. von Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 465; C. **1914**. I. 1003.) Wurde Kaninchen ε-Guanido-n-capronsäure, $NH:C(NH_2)\cdot NH\cdot(CH_2)_5\cdot CO_2H$, per os verabreicht, so wurden ca. 6% dieser S. unverändert im Harn wieder ausgeschieden; ca. 8% wurden als ε-Ureido-n-capronsäure, $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot(CH_2)_5\cdot CO_2H$, ausgeschieden; die Hauptmenge wurde anscheinend völlig verbrannt. — Wurde Kaninchen subcutan ε-Ureido-n-capronsäure verabreicht, so wurden ca. 50% dieser S. unverändert im Harn ausgeschieden. — ε-Amino-n-capronsäure, $NH_2\cdot(CH_2)_5\cdot CO_2H$, wurde, wenn sie Kaninchen subcutan verabreicht war, zu ca. 17% im Harn wiedergefunden; die Hauptmenge wird offenbar verbrannt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **92**. 163—76. 29/7. Greifswald, physiol. Inst., u. Berlin, Kaiser-WILHELM-Inst. f. Arbeitsphysiologie.) HENLE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

C. S. Hudson, *Die Inversion des Rohrzuckers durch Invertase.* Teil VIII. *Eine erprobte Methode zur Herstellung konzentrierter Invertaselösungen aus Ober- oder Unterhefe.* (Teil VII.: Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 1350; C. **1910**. II. 1676.) 10 kg gepreßte Oberhefe (von der CORBY Co., Langdon D. C.) werden zur Herst. einer konz. Invertaselsg. bei Zimmertemp. mit 10 l W. und 500 ccm Toluol durchgeknetet. Die Verflüssigung ist bereits in wenigen Stunden bemerkbar. Am dritten Tage invertieren 5 ccm des Filtrats die Hälfte des Rohrzuckergehaltes von 50 ccm einer 9%ig. Lsg., die mit 2 Tropfen Eg. angesäuert ist, bei 30° in 5—9 Minuten. Zur Klärung wird neutrales Bleiacetat zugefügt, bis kein Nd. mehr entsteht, und das Blei als Sulfid ausgefällt. Wird Bleiacetat zu einer gereinigten Invertaselsg., in der kein Nd. gebildet wird, gesetzt, so ist ein Verlust an Aktivität zu bemerken, was auf den hemmenden Einfluß des Bleiacetats auf die Invertase zurückzuführen ist. Zur Herst. von Invertaselsgg. aus *Unter-* oder *Brauereihefe* sind 12 kg gepreßte Hefe von HENRICHS BREWING Co., Washington D. C., mit 12 l W. und 750 ccm Toluol durchgeknetet. Man läßt das Gemisch stehen bis 5 ccm des Extrakts zu obiger Inversion 3-4 Minuten gebrauchen, und behandelt dann wie oben. Die aus Unter- oder Brauereihefe hergestellten Invertaselsgg. sind doppelt so stark als die aus Oberhefe erhaltenen Lsgg. Die mit Bleiacetat geklärten Lsgg. werden nun gründlich durch Kollodiumsäcke von 5 cm Durchmesser und 35 cm Länge dialysiert. Die dialysierten Lsgg. sind farblos, ohne Geschmack u. Geruch; beim Eindampfen bleiben $^2/_{10}$% fester Rückstand zurück. Invertase geht bei dem Dialysierprozeß nicht verloren. Die mit Toluol konservierten dialysierten Lsgg. der Invertase halten sich gut, innerhalb eines Monats tritt kein Aktivitätsverlust ein, innerhalb eines Jahres etwa die Hälfte. Durch Einengen im Vakuum unter 30° ist ein konz. Produkt erhalten, über das Vf. später berichten wird. α-Methylglucosid, Maltose und Lactose werden durch die Invertaselsg. nicht hydrolysiert. H. S. PAINE und T. S. HARDING (Privatmitteilung) erhielten aus Oberhefe eine Invertaselsg., die die Drehung einer wasserfreien Raffinoselsg. von +123° auf +63,9° ermäßigt, eine aus Unterhefe erhaltene Lsg. ermäßigt die Drehung auf +14,9°. Wahrscheinlich enthält die Unterhefe im Gegensatz zur Oberhefe Melibiase. Dieser Annahme entspricht die Tatsache, daß Oberhefen Raffinose zu A. + Melibiose vergären, während Unterhefen diesen Zucker völlig in A. zerlegen. Vf. hat mit T. S. Harding ein Verf. zur Best. von Raffinose in Zuckerlsgg. neben anderen Zuckerarten ausgearbeitet. Dies Verf. beruht darauf, daß die Differenz der Drehung bestimmt wird, die man beobachtet, wenn zunächst Invertase aus Oberhefe einwirkt und dann Invertase aus Unterhefe. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1566—71. Juli. [15/5.] Washington D. C. Bureau of Chem. Dept. of Agriculture. Division of Carbohydrate Investigation.) STEINHORST.

C. S. Hudson und **H. S. Paine**, *Die Inversion des Rohrzuckers durch Invertase.* Teil X. *Ist die Reaktion umkehrbar?* (Teil IX siehe vorstehendes Referat.) *Invertaselsgg.*, die nach vorst. Referat erhalten sind, haben Vff. auf schwach alkalische, bezw. saure Invertzuckerlsgg. einwirken lassen, um zu sehen, ob durch das Enzym Rohrzucker synthetisiert wird. Bei einer Wiederholung von OSAKAS Verss. (J. Col. Sci. Imp. Univ. Tokyo **25**. Art. 1), nach welchen Rohrzucker aus Invertzucker in konz. Lsgg. in Ggw. von HCl erhalten wird, stellte sich heraus, daß die Änderung der Drehung auf der zersetzenden Wrkg. der S. auf Fructose beruht. Ähnlich verhält es sich mit den von VISSER (Ztschr. f. physik. Ch. **52**. 275; C. **1905**. II. 423) erhaltenen Resultaten. Eine Überprüfung der von KOHL (Bot. Zentralblatt, Beihefte Abt. I. **23**. 647) und PANTANELLI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma **15**. 587; C. **1906**. II. 446) erhaltenen Resultate, nach denen Rohrzucker durch Invertaselsgg. aus Invertzucker gebildet wird, ergaben, daß die Resultate der genannten Autoren zweifelhaft sind. Aus den Unterss. der genannten Autoren, sowie aus eigenen Unterss. folgt, daß Invertaselsgg. aus Hefe durch Hydrolyse von Rohrzucker Invertzucker bilden, und daß die Rk. kein mobiles Gleichgewicht bildet und auch innerhalb der den Verss. zugrunde liegenden Bedingungen keine reversible oder im Gleichgewicht befindliche Rk. darstellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1571—81. Juli. [15/5.*] Washington D. C. Bureau of Chem. Dept. of Agriculture, Division of Carbohydrate Investigations.) STEINHORST.

Richard Wagner, *Über Benzolbakterien.* Aus einer an offener Luft stehenden Nährlösung, welcher Phenol, Benzol etc. zugesetzt wurde, gelang es dem Vf., Bakterien zu isolieren (aus Erde, Staub u. Exkrementen), welche die genannten Verbb. zu verarbeiten vermögen; es sind dies: *Bacterium Phenoli*, *Bacterium Brenzcatechini*, *Bacterium Phloroglucini*, *Bacterium Benzoli;* die ganze Gruppe nennt der Vf. *Benzolbakterien.* — Wachstumsgrenze für die Verarbeitung des *Phenols:* 0,05—0,06%; für Na-Phenolat: 0,05—0,1%; des *Brenzcatechins:* 0,075%; des *Phloroglucins:* 0,04%; des *Benzols:* selbst größere Benzolmengen wirken nicht hemmend auf das Wachstum von *Bacterium Benzoli.* Letzteres verarbeitet auch *Phenol*, *Brenzcatechin*, *Petroleum*, *Toluol*, *Xylol*, *Guajacol*, *Benzin* und *PAe.* Phenol und Phloroglucin wird durch die Bakterien zu CO_2 oxydiert; Brenzcatechin wird in eine höhere Oxydationsstufe, wahrscheinlich Oxychinon verwandelt; Benzol wird zu Fettsäuren, resp. CO_2 oxydiert. Alkaloide und Terpene werden mit Ausnahme von *Menthol* nicht angegriffen. Die Benzolbakterien wachsen in fast allen gebräuchlichen Nährlsgg., organischen SS. und selbst aliphatischen KW-stoffen. Benzol wird weniger leicht angegriffen, als Oxybenzole, von welchen Phenol am leichtesten zersetzt wird. Von Dioxyphenolen wird hauptsächlich die o-Verb. angegriffen; die Stellung der OH-Gruppen scheint demnach von Einfluß zu sein. Die Benzolbakterien sind imstande, die durch die Technik in den Boden gelangten Benzolverbb. (Benzin, Phenol etc.) zu verarbeiten und sie auf diese Weise in den Kreislauf der Stoffe wieder einzuführen. (Zeitschrift für Gärungsphysiologie **4**. 289—319. Botan. Inst. Univ. Basel.) SCHÖNFELD.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Gustav Wüst, *Über die Desinfektion der Transportfässer mit schwefliger Säure.* Aus den *Desinfektionsverss. mit SO_2* ergeben sich folgende Schlüsse: SO_2 eignet sich vorzüglich als Desinfektionsmittel für Transportfässer. Sterilisation nach dem Reinigen ist nicht zu empfehlen, um so mehr die Sterilisation vor dem Reinigen. Durch Anwendung steriler Fässer wird auch das Überlaufbier nicht nachträglich

infiziert. Der Geschmack des Bieres wird nicht nachteilig beeinflußt. (Wchschr. f. Brauerei 31. 233—35. 20/6. Hersfeld.) SCHÖNFELD.

W. Windisch und K. ten Doornkaat Koolman, *Über die freien und gebundenen organischen Säuren in Würze und Bier.* Zweck der Unters. war, über die Art und Menge der *organischen SS.* von *Würzen und Bieren*, welche unter verschiedenen Arbeitsbedingungen hergestellt wurden, einiges Licht zu verbreiten. Von den zahlreichen, in Betracht kommenden SS. haben die Vff. insbesondere die *Milchsäure* herausgegriffen u. deren Vorkommen in der Würe, ihre B. in der Hauptgärung und ihr Schicksal bei der Nachgärung studiert. Der Analysengang war folgender: 200—500 ccm Bier oder Würze wurden mit den gleichen Mengen Ä. durchgeschüttelt und Emulsionen durch CH_3OH beseitigt. Das Gemisch wurde dann in einem Extraktionsapp. (vgl. Abbildungen im Original) gegeben u. 48 Stdn. extrahiert. Der Extrakt wurde mit $^1/_{10}$-n. $Ba(OH)_2$ (Rosolsäure als Indicator) titriert. Zum Befreien von Lactylmilchsäure wurde dann 1—2 ccm $Ba(OH)_2$ hinzugegeben. Nach Abdestillieren des Ä. u. CH_3OH wurde mit $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 neutralisiert. $Ba(OH)_2$ wurde aus dem Grunde genommen, weil ein ungünstiger Einfluß von *Na-Salzen* auf die Fällung des $BaSO_4$ u. somit auf die *Best. von Milchsäure* festgestellt wurde. Der Extrakt wurde in einen im Original näher beschriebenen Dampfdestillationsapp. gebracht. Nach Zusatz von H_3PO_4 wurden die flüchtigen SS. im Vakuum abdestilliert. Im Destillat wurden die einzelnen SS. nachgewiesen. Im Rückstand wurde die Milchsäure bestimmt. Aus den Ergebnissen sei folgendes mitgeteilt. Die organischen SS. von Würze u. Bier lassen sich nach der Methode der Weinanalyse nicht ohne weiteres bestimmen, da ihre Mengen bedeutend geringer sind, als im Wein. Bei der Biergärung findet eine Neubildung organischer SS. statt. Verss. mit Bieren, die zufolge ihrer Zubereitung verschieden geartete Säurereste enthalten, lassen folgende Schlüsse zu: Je reicher eine Würze infolge eines hohen Carbonatgehalts des Maischwassers an basischen Stoffen ist, wobei hauptsächlich die Rk: $3CaCO_3 + 2KH_2PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + K_2CO_3 + 2H_2CO_3$ in Frage kommt, desto stärker ist das Bestreben der Hefe, organische SS. zu bilden. Das gleiche gilt für die freien SS. Für die *Milchsäure* ergeben sich aus den Verss. folgende Schlüsse. Die Milchsäuremenge hängt von verschiedenen Einflüssen ab, in erster Linie vom Maischverfahren und vom Alkaligehalt des Mediums. Diese Tatsachen bestätigen die Behauptung von WINDISCH, daß eine Hefe sich in einem gegebenen Medium die ihr günstigste Säuremenge, „ihr Säuremilieu" zu schaffen sucht, das für jede Hefenrasse eine bestimmte Größe zu sein scheint. — Was die Titration einer Würze oder eines Bieres betrifft, so hängt die gegen Lackmus oder Phenolphthalein und Rosolsäure ermittelte Acidität durchaus nicht vom Gehalt an freien SS. ab, es kommen hierfür die Rkk. der Phosphate gegen die Indicatoren hinzu, ebenso kommen die Eiweißkörper und deren Abbauprodd. etc. in Frage. Im allgemeinen läßt sich eine Aciditätszunahme durch Titration mit NaOH gegen Lackmus am sichersten feststellen. Die Titration gegen Methylorange gibt den Gehalt der an organischen SS. gebundenen Basen an. Der Säuregehalt eines Bieres hängt im allgemeinen ab: 1. von dem verwendeten Malz, 2. vom Salzgehalt des Brauwassers, 3. vom Maischverfahren, 4. von der Heferasse, 5. von der Behandlungsweise des halbfertigen Prod. während der Lagerung. Von den flüchtigen SS. findet sich der Hauptanteil unter den freien, von den fixen SS. der Hauptanteil unter den gebundenen SS. Die Milchsäure nimmt bezüglich ihrer Stärke eine Mittelstellung zwischen den flüchtigen u. fixen SS. des Bieres ein. Sie ist zu $^1/_3$ unter den freien, zu $^2/_3$ unter den gebundenen SS. Mit Hilfe der Vakuumdest. läßt sie sich als fixe S. leicht bestimmen. (Wchschr. f. Brauerei 31. 225—29. 13/6. 235—37. 20/6. 252—55. 27/6. 275—82. 11/7. 295—96. 18/7. 303—8. 25/7. 311—16. 1/8.) SCHÖNF.

F. C. Cook, *Verteilung des Stickstoffs in Pflanzen-, Hefe und Fleischextrakten.* MICKO hat bei seinen Unterss. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **5.** 193; **6.** 781; **26.** 321; C. **1902.** I. 890; **1903.** II. 1138; **1913.** II. 1766) gefunden, daß in *Hefeextrakten* von den Purinbasen Adenin und Guanin vorherrschen, während in *Fleischextrakten* in der Hauptsache Xanthin und Hypoxanthin anzutreffen sind. Vf. hat vorliegende Verss. angestellt, um die genannten drei Klassen von Extrakten nach den N-haltigen Bestandteilen zu identifizieren. Bestimmt ist der Gesamt-N, der sich aus Ammoniak-N, gesamtem Kreatinin-N, Purin-N u. Amino-N zusammensetzt, bestimmt ist ferner der Gehalt an N in Phosphorwolframsäurefiltrat, im S.-A.-Filtrat und im Tanninsalzfiltrat. Die Best. des Amino-N ist nach SÖRENSENS Formolmethode (Biochem. Zentralblatt **7.** 45; C. **1908.** I. 1213) und der Methode von VAN SLYKE (Journ. of Biol. Chem. **9.** 185; C. **1911.** II. 575) ausgeführt. Nach der ersten Methode werden bedeutend niedrigere Resultate erhalten als nach der letzteren. Die verschiedenen Reagenzien besitzen verschiedene Ausfällungskraft. Phosphorwolframsäure fällt den höchsten, Tanninsalz weniger und S.-A. den niedrigsten Gehalt an N aus den untersuchten Extrakten. In den *Pflanzenextrakten* sind größere Mengen völlig hydrolysierten N vorhanden als in Hefe- oder Fleischextrakten. Die Hefeextrakte besitzen hohen Gehalt an Purin-N, aber keinen Kreatin- oder Kreatinin-N. In den Pflanzenextrakten ist kein Kreatin oder Kreatinin, sowie nur wenig Purin-N gefunden. Während Pflanzen- und Hefeextrakte keine Biuretrk. geben, erhält man dieselbe mit Fleischextrakten. Der gesamte N-Gehalt der Pflanzenextrakte wird im Filtrat der S.-A.-Behandlung gefunden und besteht in der Hauptsache aus Monoaminosäuren und NH_3. Etwa 25 % des N-Gehaltes der Fleisch- und Hefeextrakte werden mit S.-A. ausgefällt. Der NH_3 der Pflanzenextrakte ist wesentlich höher als der der Fleisch- oder Hefeextrakte. Zur Differenzierung der drei Klassen von Extrakten sind für Nahrungsmittelunterss. die Beststt. des Kreatinins, NH_3, Purin-N und die Behandlung mit S.-A. von Bedeutung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36.** 1551—56. Juli. [22/4.] Washington D. C. Bureau of Chem. Dept. of Agriculture, Animal Physiological Chem. Lab.) STEINHORST.

J. Smorodinzew, *Über das Vorkommen des Carnosins, Methylguanidins und Carnitins im Schaffleisch.* 9 kg Schaffleisch wurden mit W. extrahiert, der Extrakt in zwei Portionen geteilt, und eine Portion mit Mercurisulfat + H_2SO_4 und später mit P-Wolframsäure, die zweite mit Bleizucker, P-Wolframsäure u. H_2SO_4 weiter verarbeitet. Den besten Ertrag an Purinen, Carnosin und Carnitin lieferte die Behandlung des Extrakts mit Mercurisulfat; dagegen war die Menge des gewonnenen Methylguanidins unter dem Einfluß dieses Reagenses eine geringere. (Ztschr. f. physiol. Ch. **92.** 221—27. 29/7.) HENLE.

J. Smorodinzew, *Über die Gewinnung des Carnosins aus der beim Sterilisieren des Fleisches mit Wasserdampf im Hönneckeschen Fleischdämpfer sich bildenden Brühe.* Aus der genannten Brühe läßt sich durch Eindampfen, Fällen mit einer 10%ig. Lsg. von Mercurisulfat in 5%ig. H_2SO_4 u. Weiterbehandlung in üblicher Weise reines Carnosin gewinnen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **92.** 228—30. 29/7.) HENLE.

K. Brauer, *Über „Kaffeeentgiftung".* Vf. bemerkt zu der Unters. GÖRBINGS (S. 426), daß er bei Unterss. über den Thumkaffee, die demnächst veröffentlicht werden sollen, zu ähnlichen Schlüssen wie GÖRBING gelangt ist, indes die flüchtigen Röstprodd. des Kaffees nicht allein für die Ursache der schädlichen Wrkg. des gewöhnlichen Bohnenkaffees im Vergleich zu den „entgifteten" Kaffeesorten hält, sondern dafür auch die verschiedene Art der chemischen Bindung des

Kaffeins mit verantwortlich macht. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **20**. 270—71. 30/7. [25/7.] Cassel. Öffentl. Chem. Lab. vorm. Dr. WACKENRODER.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

O. Schumm und **A. Kimmerle**, *Über das Vorkommen eines krystallisierbaren, nicht koagulierbaren Eiweißstoffs im Harn bei einem Fall von Magencarcinom.* Aus dem Harn einer 50jährigen Frau, die an Magencarcinom mit Lebermetastasen litt, ohne daß bei der Sektion eine Knochenmarkserkrankung nachweisbar gewesen wäre, wurde ein krystallinischer Eiweißkörper isoliert, der in seinen Eigenschaften dem vom GRUTTERINK u. DE GRAAF (Ztschr. f. physiol. Ch. **34**. 393; **46**. 472; C. **1902**. I. 673; **1906**. I. 476) beschriebenen Eiweißkörper entsprach. Er war unl. in A., wl. in k. W., ll. in h. W. und gab die gewöhnlichen Eiweißrkk. (Ztschr. f. physiol. Ch. **92**. 1—12. 14/7. Hamburg-Eppendorf. Allg. Krankenhaus.) HENLE.

Adolf Oswald, *Über Myxommucin.* Aus einem 3,5 kg schweren Myxom, welches ein Patient am Rücken getragen hatte, wurde ein Mucin isoliert, das 50,8% C, 7,3% H, 12,2% N, 1,2% S und 0,3% P enthielt. Beim Kochen mit 3%ig. HCl spaltete das Mucin eine reduzierende Substanz ab, anscheinend Glucosamin. (Ztschr. f. physiol. Ch. **92**. 144—48. 29/7. Zürich. Landwirtsch. Abt. des Polytechnikums.) HENLE.

Pharmazeutische Chemie.

Ernest Quant, *Die Reinheit von Pepsin: bakteriologische Erwägungen.* Bakteriologische Pepsinunterss. ergaben in 10 von 11 Fällen die Anwesenheit von Bakterien verschiedenster Art, und zwar waren die pulverförmigen Muster unreiner als die in Schuppen. Außerdem war bei letzteren die zur Sättigung nötige Menge von NaOH geringer. (Pharmaceutical Journ. [4] **39**. 120—21. 25/7.) GRIMME.

G. Stafford Allen und **Harold Deane**, *Die Verfälschung von Belladonnablättern.* Vff. geben genaue mkr. Unterscheidungsmerkmale (erläutert an Abbildungen) der häufigsten Belladonnaverfälschungen, und zwar von den *Blättern von Phytolacca decandra, Scopola carniolica* und *Ailanthus glandulosa.* Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Pharmaceutical Journ. [4] **39**. 121—23. 25/7.) GRIMME.

H. Finnemore, *Die Dialysierungsgeschwindigkeit von Alkaloiden in wässerigen Lösungen und in galenischen Präparaten.* Die mit wss. Lsgg. von *Strychnin- und Strychnosextrakten* angestellten Dialysierungsverss. ergaben, daß Lsgg. der reinen Substanz viel schneller dialysieren als die des Extraktes. Diese Tatsachen sind von größter Wichtigkeit für die pharmakologische Verwendung der genannten Stoffe. Die Verss. werden fortgesetzt und sollen auch auf andere Alkaloide ausgedehnt werden. (Pharmaceutical Journ. [4] **39**. 123—24. [25/7.].) GRIMME.

H. Finnemore und **E. Williamson**, *Die Unverträglichkeit von Strychnin- und Strychnospräparaten mit Alkalien, Jodiden und Bromiden.* Die Vff. haben experimentell die Grenzen festgestellt, bei denen Strychninlsgg. und Strychnospräparate krystallinische Ausscheidungen von Strychnin mit Alkalien, Jodiden und Bromiden geben. Die Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (Pharmazeutical Journ. [4] **39**. 124—25. 25/7.) GRIMME.

S. Judd Lewis, *Die mineralischen Bestandteile gewisser Tinkturen und Drogen.* Vollständige *Aschenanalysen der Tinkturen* aus der Wurzel von Baptisia Tinctoria, Belladonnablättern, Colchicumsamen, Thujaspitzen und aus Lycopodiumsporen und Sepiaschalen. Die Ergebnisse wurden spektroskopisch kontrolliert. Betreffs der tabellarisch wiedergegebenen Analysenzahlen sei auf das Original verwiesen. (Pharmaceutical Journ. [4] **39**. 126—29. 25/7.) GRIMME.

W. Legge Symes, *Über jahreszeitliche Schwankungen in der Stärke von Digitalistinktur.* Vf. führt den experimentellen Nachweis, daß die Stärke der Digitalistinktur in den verschiedenen Jahren je nach der Sammelzeit der Blätter ziemlich erheblichen Schwankungen unterworfen ist. (Pharmaceutical Journ. [4] **39**. 192 bis 193. 1/8.) GRIMME.

C. Mannich und **G. Leemhuis**, *Apendicol.* Das von der Anglopharma Co., London, als Schutzmittel gegen Blinddarmerkrankungen angepriesene Mittel besteht aus rotgefärbtem Paraffinöl, dem geringe Menge Fruchtäther als Geschmackskorrigens zugesetzt sind. (Apoth.-Ztg. **29**. 672. 25/7. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Walter R. Pratt, *Die Zusammensetzung von Tinctura Jodi decolorata B. P. C.* Entfärbte Jodtinktur wird hergestellt durch Mischen von alkoh. Jodlsg. und NH_3. Hierdurch wird ca. die Hälfte des Jods als Jodstickstoff gefällt, der Rest geht in NH_4J über. Jodstickstoff wird unter Einfluß des Lichtes teilweise zers. in entweichenden N und NH_4J, ein anderer Teil geht durch Hydrolyse in NH_4-Hypojodit über, welches seinerseits mit A. unter B. von CHJ_3 reagiert. Diese B. ist jedoch sehr von der Temp. abhängig, die Hauptmenge des Hypojodits zers. sich unter O-Entw. und B. von Jodid. Nebenbei entstehen Acetaldehyd und Hydroxylamin. Das Endprod., die Tinctura Jodi decolorata, stellt also eine alkoh. NH_4J-Lsg. dar mit überschüssigem NH_3, die ca. 0,1% CHJ_3 und Spuren NH_4JO_3, Hydroxylamin u. Acetaldehyd enthält. (Pharmaceutical Journ. [4] **39**. 130—31. 25/7. London W. C. 17 Bloomsbury Square. Chem. Unters.-Lab.) GRIMME.

J. C. Umney und **C. T. Bennett**, *Die Zusammensetzung von Glycerophosphaten des Handels.* Systematische Unterss. von zahlreichen Glycerophosphaten des Handels. Die tabellarisch zusammengestellten Resultate zeigen, daß die Zus. der untersuchten Salze (Ca, Fe, Mg, K und Na) großen Schwankungen unterliegt, die meistens durch den mehr oder minder hohen Gehalt an W. bedingt sind. (Pharmaceutical Journ. [4] **39**. 134—35. 25/7.) GRIMME.

Agrikulturchemie.

Paul Ehrenberg, *Agrikulturchemie.* Zusammenfassender Bericht über die Fortschritte auf diesem Gebiete im Laufe der Jahre 1912 u. 1913. (Chem.-Ztg. **38**. 953—55. 28/6. 1013—14. 15/8. 1022—23. 18/8. 1038—39. 27/8.) PFLÜCKE.

F. Honcamp, **H. Müllner** und **B. Stau**, *Über den Einfluß einer längeren Aufbewahrung und Lagerung von Wiesen- und Kleeheu auf deren Zusammensetzung und Verdaulichkeit.* Bei sachlicher, luftiger Aufbewahrung büßt *Wiesenheu* keineswegs von seinem Nährwert ein; *Kleeheu* hat nach 2 Jahren weder in seiner Zus., noch in seiner Verdaulichkeit irgendwelche Veränderungen oder Entwertungen erfahren. (Landw. Vers.-Stat. **84**. 447—81. 16/6. Landw. Vers.-Stat. Rostock.) SCHÖNFELD.

G. Köck, *Die Widerstandsfähigkeit verschiedener Stachelbeersorten gegenüber nordamerikanischem Stachelbeermehltau und ihr Verhalten bei der Behandlung mit Schwefel.* Der Vf. versuchte festzustellen, welche Stachelbeersorten eine Behandlung mit Schwefel, zwecks Bekämpfung der Mehltaupilze, ohne Schädigung vertragen. Von 100 Sorten haben sich 56 als empfindlich gegen S gezeigt. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **17**. 634—37. Juni-Juli. K. K. Pflanzenschutzstation. Wien.) SCHÖNFELD.

F. Pilkington Sargeant und **F. C. Edwards**, *Cyanwasserstoffgas und seine Anwendung in der Gärtnerei.* Rezepte zur Verwendung von HCN als Bekämpfungsmittel für tierische Schädlinge. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Pharmaceutical Journ. [4] **39**. 193—94. 1/8.) GRIMME.

Georg Wiegner, *Der Einfluß von Elektrolyten auf die Koagulation von Tonsuspensionen.* Bemerkungen zu ROHLAND (Landw. Jahrbb. **44**. 437; C. **1913**. II. 172) u. MASCHHAUPT (S. 728). (Landw. Vers.-Stat. **84**. 283—99. 25/5. Agrik.-chem. Lab. Techn. Hochschule. Zürich.) SCHÖNFELD.

E. Blanck und **J. M. Dobrescu**, *Weitere Beiträge zur Beschaffenheit rotgefärbter Bodenarten.* (Vgl. Journ. f. Landw. **60**. 59; C. **1912**. I. 2060.) Es werden die Analysen veröffentlicht einer typischen *Roterde* aus Cigale und eines tiefrot gefärbten Verwitterungsbodens des *Augitporphyrs* von der Mendel bei Bozen. In der Zus. des Verwitterungssilicats der beiden Bodengruppen besteht ein gewisser Unterschied; der Roterde kommt die Tendenz zur lateritischen Verwitterungsart zu. Der Unterschied liegt in der vorwiegend kolloidalen Beschaffenheit der Roterde, während im Augitporphyrboden der nicht kolloidale Anteil vorherrscht. Die Methode VAN BEMMELENS kann nicht zur Ermittlung des kolloidalen Bodenanteils beitragen, dagegen gewährt die Hygroskopizitätsmethode nach RODEWALD-MITSCHERLICH einen gewissen Einblick in die Bodenverhältnisse. (Landw. Vers.-Stat. **84**. 427—45. 16/6. Agrik.-chem. Inst. Univ. Breslau.) SCHÖNFELD.

E. Blanck, *Gestein und Boden in ihrer Beziehung zur Pflanzenernährung. II. Vegetationsversuche mit Eruptivgesteinen und krystallinem Schiefer.* (Vgl. Landw. Vers.-Stat. **77**. 129; C. **1912**. II. 129.) Die mit Sandsteinen durchgeführten *Vegetationsverss.* wurden in gleicher Weise mit *Eruptivgesteinen* (*Granit*, *Porphyr*) und mit *Quarzitschiefer* angestellt. Die unters. Eruptivgesteine haben sich bezüglich ihrer Ernteerträge an Hafer und Erbsen dem Quarzitschiefer überlegen erwiesen, doch wurden die Nährstoffe des letzteren besser ausgenutzt, als diejenigen der Eruptivgesteine. Die Vegetationsverss. mit den Eruptivgesteinen haben einen weiteren Beweis dafür erbracht, daß das *Glimmerkali*, insbesondere das *Biotitkali*, den Pflanzen bedeutend leichter zugänglich ist, als das *Kali der Feldspate. Sandsteine* sind, insofern sie als Standort der Pflanzen herangezogen werden, hierfür weit eher geeignet, als Porphyr und Granit, sowohl was den Ernteertrag als die Ausnutzung der Nährstoffe anbelangt; desgleichen sind sie dem Quarzitschiefer überlegen. Die Ansicht des Vfs., nach welcher die klastischen Sandgesteine bei der *Pflanzenernährung* eine Ausnahmestellung anderen Gesteinen gegenüber einnehmen, wird demnach bestätigt. (Landw. Vers.-Stat. **84**. 399—425. 16/6.) SCHÖNFELD.

F. Honcamp und **F. Ries**, *Untersuchungen über die verschiedenen Stroharten mit besonderer Berücksichtigung der Zusammensetzung der Rohfaser und der Zusammensetzung und Verdaulichkeit unter dem Einflusse der Witterung* (unter Mitwirkung von **H. Müller**). Die Unters. verschiedener Stroharten, sowie an Hammeln

ausgeführte Ausnutzungsverss. führten zu folgenden Schlüssen. Die Anschauung, daß das Sommergetreidestroh rohfaserärmer ist, als das entsprechende Wintergetreidestroh trifft in vielen Fällen nicht zu. Der Einfluß der Witterungsverhältnisse ist auf den %-Gehalt verschiedener Stroharten an organischen und anorganischen Bestandteilen ein relativ geringer. Die KÖNIGsche Rohfasermethode liefert eine in der Hauptsache pentosanfreie Rohfaser, was für die WEENDERsche Methode nicht zutrifft. Die KÖNIGsche Methode zur Best. der Reincellulose und der inkrustierenden Substanzen ist unrichtig. Sie gibt für erstere zu niedrige, für letztere unrichtige Werte. Das beste Verfahren ist dasjenige von CROSS und BEVAN. Die Verdaulichkeit von Winter- und Sommergetreidestroh ist ungefähr gleich; das Stroh der Cruciferen ist minderwertiger; als letzterem ungefähr gleichwertig ist das Stroh der Leguminosen anzusprechen. Der Wert eines Rauhfutterstoffes kommt richtig einzig und allein im Stärkewert zum Ausdruck. Die Klassifizierung nach Protein- und Rohfasergehalt führt zu falschen Beurteilungen. Der verdaute Anteil der Rohfaser besitzt die Zus. der reinen Cellulose. (Landw. Vers.-Stat. **84**. 301—98. 16/6. Landw. Versuchsstat. Rostock.) SCHÖNFELD.

Mineralogische und geologische Chemie.

Max Bamberger und **Karl Krüse**, *Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Vorarlbergs.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie **34**. 1449; C. **1914**. I. 180.) Vff. untersuchten nach der üblichen Methode ca. 25 *Mineral-* und andere *Quellen* von Vorarlberg auf ihren Gehalt an *Radiumemanation.* Von den untersuchten Quellen besitzt nur die aus Kalk entspringende Quelle von Föhenburg in Bludenz eine größere Aktivität (Mittelwert 10,5 Macheeinheiten). Die Aktivität der Quellen in Bad Rothenbrunn beträgt 1,72—4,2 M.-E. (3 Seiten Sep. aus: „Das österreichische Sanitätswesen" **1914**. Nr. 18.) BUGGE.

Cluzet und **Th. Nogier**, *Physikalische Analyse einiger Quellen von Évaux-les-Bains.* In der folgenden Tabelle bedeutet I. die Temp., II. die D., III. den kryoskopischen Punkt, IV. den elektrischen Widerstand in Ohms, V. die Radioaktivität in Millimikrocuries pro l:

	I.	II.	III.	IV.	V.
W. der Quelle César	55,6°	1,0006	0,06°	515,06	2,34
W. der Quelle Sainte Marie .	50,4°	1,0010	0,06°	503,66	1,06
W. der Quelle Vesta	—	1,0009	0,06°	498,91	1,61
Gas der Quelle César	—	—	—	—	80,09
Pulverarium	—	—	—	—	53,44

Die Gasentw. der Quelle César beträgt 262000 l pro Jahr. (C. r. d. l'Acad. des sciences **159**. 92—93. [6/7.*].) DÜSTERBEHN.

Armand Gautier und **P. Clausmann**, *Das Fluor in den Trinkwässern.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 657—61. 20/7. — C. **1914**. II. 160.) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

L. Wolfrum und **Joh. Pinnow**, *Über die Verwendung des Natriumlichtes in der Refraktometrie.* Die Unterss. (vgl. Original) ergeben, daß man die Verwendung einfarbigen Lichtes auf die Refraktometrie trocknender Öle beschränken kann und

deshalb, weil in diesen Fällen die Ablesung bei Anwendung zusammengesetzten Lichtes erschwert ist (vgl. Vff. Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **26.** 409; C. **1913.** II. 2002). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **28.** 30—32. 1/7. [28/3.] Bremen. Chem. Staatslab.) RÜHLE.

G. A. Burrell und **F. M. Seibert**, *Gasanalysen durch fraktionierte Destillation bei niederen Temperaturen.* Vff. zeigen, daß *Gasgemische* durch Dest. bei niederen Tempp. in ihre Paraffin-KW-stoffe zerlegt werden können. Bei einer Temp. von —185 bis —190° kann Methan abgetrennt werden. Die Trennung des Äthans vom Propan, Butan etc. erfolgt bei Tempp. von —150 bis —140°. Das Propan wird vom Butan bei Tempp. von —135 bis —120° getrennt. Dies angegebene Beispiel kann auf jedes beliebige Gemisch von gasförmigen KW-stoffen angewendet werden. In bezug auf die verwendete Apparatur und die Einzelheiten der Ausführung sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36.** 1537—48. Juli. [30/4.*].); Chem. News **110.** 5. [3/7.] und 14—16. [10/7.] Bureau of Mines.) STEINHORST.

F. W. Oelze, *Die Histologie der Oxydations- und Reduktionsorte.* Kritik der UNNAschen Theorie der inneren *Atmung* und seiner Methodik zum Nachweis der *Reduktions-* u. *Sauerstofforte* der Gewebe. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **31.** 43—50. 9/7. [26/3.] Kgl. Zool. Inst. Univ. Breslau.) SCHÖNFELD.

Hans Schneider, *Über die Unnaschen Methoden zur Feststellung von Sauerstoff- und Reduktionsorten und ihre Anwendung auf pflanzliche Objekte. — Benzidin als Reagens auf Verholzung.* Die Resultate der UNNAschen Verss. (vgl. UNNA, „Biochemie der Haut", Jena 1913) wurden an pflanzlichen Objekten nachgeprüft. Es ergab sich, daß auch der Kern reduzierend wirken und in seiner Reduktionskraft das Plasma weit übertreffen kann. Der von UNNA ausgesprochene Gegensatz: Kern = „Sauerstoffort", Plasma = „Reduktionsort" hat für Pflanzenzellen im allgemeinen keine Gültigkeit. Die Bläuung der Objekte durch *Rongaliteiweiß* ist eine sekundäre Erscheinung u. muß auf Methylenblaubildung durch Einw. des O der Luft zurückgeführt werden. Es ist nicht gestattet, auf Grund von Experimenten mit Rongaliteiweiß die Existenz solchen *O in den Zellen* anzunehmen; vieles spricht vielmehr dafür, daß in der lebenden Zelle überschüssiger aktivierter O nicht vorkommt. Auch *Peroxydasen* sind zur Bläuung des Rongaliteiweißes nicht erforderlich. — *Benzidin* gibt in saurer Lsg. eine spezifische *Holzrk.;* es verleiht verholzten Wänden, u. nur diesen, eine kräftige gelb- bis rotorange Färbung; die Rk. ist für histochemische Zwecke recht brauchbar. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **31.** 51—69. 9/7. [25/4.] Bonn.) SCHÖNFELD.

R. Grengg, *Über die bei petrographischen Untersuchungen erforderliche Größe der Dünnschliffe.* Näheres über das Ausmaß der Dünnschliffe für petrographische Unterss. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **31.** 70—83. 9/7. [6/5.] K. K. Techn. Hochschule. Wien.) SCHÖNFELD.

K. Förster, *Probenahme und Erzreservenbeurteilung in den Goldfeldern Transvaals.* Der Vf. bespricht die Technik, Buchung u. Zus. der Resultate des Probenehmens usw. (Metall u. Erz, Neue Folge d. „Metallurgie" [2] **11.** 441—49. 1/7. 510 bis 522. 22/7.) SCHÖNFELD.

O. Stutzer, *Über neuere Resultate der mikroskopischen Untersuchung undurchsichtiger Erzgemenge.* Es wird über die Fortschritte der letzten Jahre berichtet. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie" [2] **11.** 450—55. 1/7.) SCHÖNFELD.

L. Ferré, *Die volumetrische Bestimmung der schwefligen Säure in Weinen.* 1. Best. der *gesamten schwefligen S.*: In ein Rohr nach STRAUSS u. WURTZ gibt man 40 ccm Jodlsg. (3,968 g J im Liter), in ein anderes 5 ccm $Na_2S_2O_3$-Lsg. (7,740 g im Liter) und verbindet die Röhren. In einen Ballon gibt man 100 ccm Wein, säuert mit 2 ccm H_3PO_4 an und vertreibt die Luft durch CO_2; darauf wird erhitzt u. $^1/_2$ Stde. CO_2 durchgeleitet. Man vereinigt die Jodlsg. mit der $Na_2S_2O_3$-Lsg. u. titriert mit $Na_2S_2O_3$ bis zum Verschwinden der gelben Farbe. Als Katalysator dient l. Stärke nach MATHIEU (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27.** 1093; C. **1910.** II. 912). — 2. Best. der *gebundenen schwefligen Säure.* Lsgg.: titrierte Jodlsg., wie oben; titrierte Na_3AsO_4-Lsg. (1 g H_3AsO_4 u. 3 g Na_2CO_3 in ca. 500 ccm W.). 100 ccm Wein werden mit so viel Jodlsg. versetzt, als zur Oxydation des Gesamt-SO_2 erforderlich ist, und darauf mit ebensoviel Na_3SO_4-Lsg. Darauf wird die Best., wie bei 1, ausgeführt. Die freie schweflige S. wird aus der Differenz berechnet. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **31.** 959 bis 962. Juni. Önolog. Station, Bourogne à Beaune.) SCHÖNFELD.

Fritz Frank und **Ed. Marckwald**, *Untersuchungsmethoden für Chlorschwefel.* Zur *Untersuchung von Schwefelchlorür* haben die Verfasser an Stelle der Cl-Bestimmung nach HENRIQUES die Siedeanalyse herangezogen. Die Apparatur ist im Original durch Abbildungen erläutert. Sie lehnt sich an die für den Handelsgebrauch mit Benzol übliche Apparatur an. Die Vorlage trägt eine zweifache Einteilung von 0—105 und von 0—5 ccm. Zur Analyse werden 105 ccm verwendet. Der Abfall des ersten Tropfens in die Vorlage wird notiert, u. nun sollen innerhalb 3—4° 95% des Prod. übergehen, nachdem vorher 5 ccm Zersetzungsprod. in den Vorlauf übergegangen sind. Die DD. sollen zwischen 1,678—1,690 liegen. Um auch eine chemische Kontrolle zu haben, wurde eine einfache chemische Methode ausgearbeitet. In eine 100 ccm fassende Druckflasche mit Glasstopfen und Hebelverschluß werden 10—15 ccm rauchender HNO_3 (D. 1,5) (und $AgNO_3$) eingefüllt. Ein Wägekügelchen mit 0,2—0,5 g Substanz wird in die Flasche getan; nach kräftigem Schütteln wird $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abkühlen wird mit W. das AgCl zusammengespült, in NH_3 gel., mit S gefällt usw. Bei reinen Prodd. erhält man Werte, die zwischen 98,99—99,78% S_2Cl_2 liegen. (Gummi-Zeitung **28.** 1580—81. 3/7. Berlin.) SCHÖNFELD.

E. G. Beckett, *Bestimmung des Stickstoffs in Schießbaumwolle mittels des Nitrometers.* Vf. hat das LUNGEsche Nitrometerverf., bei dem man 0,53 g Schießbaumwolle mit 15 ccm 96,5%ig. H_2SO_4 und Hg in einem Nitrometer schüttelt und das entwickelte NO in einem zweiten Nitrometer mißt, und ein zweites Verf., bei dem man nach dem Zusatz der 15 ccm 96,5%ig. H_2SO_4 vor dem Schütteln noch 1 ccm W. zufügt, untersucht. Es hat sich gezeigt, daß das erste Verf. genaue Werte, das zweite um ein geringes höhere Werte gibt. Bei dem LUNGEschen Verf. enthalten die 111—115 ccm NO, die entwickelt werden, noch etwa 0,4 ccm $CO_2 + SO_2$, 0,3 ccm CO u. 0,6 ccm N. Die verwendete H_2SO_4 enthielt etwa 0,4 ccm N, von denen 0,35 ccm während der Best. entwichen; nach der Best. enthielt die H_2SO_4 0,75 ccm NO. Die hierdurch bedingten Fehler gleichen sich aus. Die etwas höheren Werte des zweiten Verf. beruhen auf einem etwas höheren Gehalte des entwickelten NO an $CO_2 + CO + SO_2$, bedingt durch die Wärmewrkg. beim Zusatz des 1 ccm W. zu der H_2SO_4. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33.** 628—31. 30/6. [21/4.*].) RÜHLE.

Mariam Vinograd, *Bestimmung von Arsen in organischen Bestandteilen.* Die Oxydation der auf *Arsen* zu prüfenden organischen Bestandteile wird durch Er-

hitzen mit rauchender HNO_3 im Bombenrohr ohne Materialverluste erreicht. Auf 1 ccm Blut und auf $^1/_2$ g Gewebe verwendet man 1 ccm HNO_3. Bei der Unters. von Rückenmarksfl. werden 100 ccm zunächst zur Trockne gedampft und dann in gleicher Weise behandelt. Der auf die übliche Weise entwickelte Arsenwasserstoff wird nicht direkt als Arsen in Form des Arsenspiegels bestimmt, sondern durch Einw. des Gases auf einen mit einer 5%ig. $HgCl_2$-Lsg. gesättigten Papierstreifen. Aus der Stärke der gebildeten Gelbfärbung kann die Menge des vorhandenen Arsens bestimmt werden. Noch weniger als 0,001 mg Arsen können auf diese Weise bestimmt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1548—57. Juli. [22/4.] New York, N. Y. Chem. Lab. of the Hospital of the ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) STEINHORST.

H. C. Holden und **C. James**, *Die Trennung von Yttrium aus Yttriumerden.* Teil II. (Teil I.: Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 638; C. **1914**. I. 1921.) Die angestellten Verss., auf deren Einzelheiten hier nicht eingegangen werden kann, ergaben, daß die beste Methode zur Trennung des *Yttriums* von den anderen Erden die fraktionierte Ausfällung mit $NaNO_2$ ist. $NaNO_2$ gibt eine bessere Ausbeute, und ist die Trennung eine schnellere u. billigere als die der Phosphat-, bezw. Chromatmethode. Für die Trennung des Terbiums vom Yttrium ist die Natriumnitritmethode nicht sehr wirksam. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1418—23. Juli. [13/5.] New Hampshire College, Chem. Lab.) STEINHORST.

O. L. Barnebey, *Die Permanganatbestimmung des Eisens in Gegenwart von Chloriden.* Genaue Resultate werden bei der Permanganatbest. des *Eisens* erhalten, wenn zur Verhinderung der Einw. von HCl auf $KMnO_4$ ein Gemisch von Mangansulfat, H_2SO_4 und phosphoriger S. verwendet wird. Der Zusatz von phosphoriger S. in Anwesenheit beträchtlicher Mengen von H_2SO_4 übt in einem 400—600 ccm betragenden Volumen keinen kaum bemerkbaren Einfluß auf die Entfärbung der Lsg. aus, insofern, als die Sulfatlsg. praktisch farblos ist, ausgenommen die Fälle, wo große Mengen an Eisen zu titrieren sind. Fällt eine Titration zu hoch aus, so ist der Betrag der Ungenauigkeit abhängig von der in der Suspension enthaltenen Menge an Mercurochlorid, sowie der Konzentration an HCl. Gewisse neutrale Sulfate und Säurephosphatgemische reagieren mit HCl und vermeiden, daß die HCl bei der Eisentitration zu hohe Resultate ergibt. Die Säurephosphatlsgg. sind besonders brauchbar. Cerosulfat verhält sich analog Mangansulfat. Natriumsulfat, Säurephosphatgemische, Mangansulfat mit H_2SO_4, Mangansulfat mit phosphoriger S. oder mit beiden SS., können bei der Analyse von Eisenerzen Verwendung finden. Die Verwendung von Cerosulfat kommt wegen des hohen Preises, trotz seiner guten Verwendbarkeit, nicht in Betracht. Die vorbeugende Wrkg. der verschiedenen Reagenzien muß nach zwei Seiten betrachtet werden: es kommen in Betracht einmal die umwandelnde Wrkg. in Salze anderer SS. als HCl durch die Massenwrkg. des Vorbeugungsmittels und dann die B. von Zwischenprodukten, welche Ferro- in Ferrieisen umwandeln, sei es, daß die erstgenannte Umwandlung gleichzeitig eintritt oder nicht. In bezug auf die Einzelheiten der Resultate muß auf die Ausführungen des Originals verwiesen werden. Es sei noch erwähnt, daß Vf. die gesamte in Betracht kommende Literatur zum Schluß zusammengestellt hat. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1429—48. Juli. [25/3.] Madison, Univ. of Wisconsin. Dep. of Analytical Chem.) STEINHORST.

C. E. Corfield und **W. R. Pratt**, *Die Bestimmung von Eisen in Gegenwart von Phosphorsäure.* Vergleichende Bestst. nach den verschiedenen Methoden ergaben, daß die gravimetrischen Methoden durchschnittlich zu hohe Werte ergaben,

schwankend mit der Höhe des Gehaltes an P_2O_5. Die jodometrische Methode mit vorhergehender Reduktion mit Zinnchlorür liefert ausgezeichnet stimmende Resultate. Reduktion mit Zink und Zinklegierungen liefert ungenaue Werte, da der Endpunkt der Titration mit Dichromatlsg. sehr unscharf ist. (Pharmaceutical Journ. [4] **39.** 131—33. 25/7. London W. C. 17 Bloomsbury Square, Chem. Unters.-Lab.) GRIMME.

Gabriel Bertrand und **M. Rosenblatt**, *Über die Thermoregenerierung der Sucrase der Hefe.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15.** 674—77. 20/7. — C. **1914.** II. 153.) DÜSTERBEHN.

C. van Brunt, *Die volumetrische Bestimmung von Titan und Chrom mittels eines abgeänderten Reduktionsverfahrens. Titan* und *Chrom* werden durch Reduktion von Eisen bestimmt (vgl. NEWTON, Amer. Journ. Scienc, SILLIMAN [4] **25.** 130. 343; C. **1908.** I. 1091. 2206.) $Fe^{III} + Ti^{III} = Fe^{II} + Ti^{IV}$ und $Fe^{III} + Cr^{II} = Fe^{II} + Cr^{III}$. Die vom Vf. in Anregung gebrachte Änderung beruht auf der Verwendung eines elektrisch geheizten Reduktionsapparates, mit welchem Ti und Cr allein oder in Gemischen mit Fe und anderen Metallen leicht und genau bestimmt werden können. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36.** 1426—29. Juli. [4/5.] Schenectady, N. Y. Research Lab. Gen. Electric Co.) STEINHORST.

Andreas von Szüts, *Eine neue Hämatoxylinlösung.* Zur Erzeugung einer schönen metachromatischen Färbung des Nervengewebes kann statt der teuren MALLORYschen Phosphormolybdän- oder Phosphorwolframhämatoxylinlösung eine *Ammoniummolybdathämatoxylinlösung* (100 ccm 1%ige wss. Hämatoxylinlsg. und 25 ccm 10%ige NH_4-Molybdatlsg.) verwendet werden. Die Lsg. ist jedoch nur an Schnitten u. nicht zur Stückfärbung verwendbar. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **31.** 17—18. 9/7. [3/3.] Ungar. Nationalmuseum. Budapest.) SCHÖNFELD.

G. Fendler und **W. Stüber**, *Kaffeinbestimmungen im Kaffee.* Nach einer kurzen Übersicht über die hierzu vorgeschlagenen Verff. werden Unterss. über eine vergleichende Prüfung der Verff. von KELLER (Schweizerisches Lebensmittelbuch, 2. Auflage [1906]. 3. Abschnitt, S. 73 u. 82), von KATZ (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **12.** 250; C. **1902.** II. 1526) u. von LENDRICH u. NOTTBOHM (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17.** 241; C. **1909.** I. 1359) besprochen, nach denen das erste Verf. als weniger sicher, während die beiden anderen Verff. als gleich zuverlässig anzusehen sind. Da diese beiden Verff. indes für gerösteten Kaffee langwierig und umständlich auszuführen sind, haben Vff. ein einfacheres Verf. unter Übernahme der bewährten Grundlagen jener ausgearbeitet, dessen Ergebnisse mit denen des LENDRICH u. NOTTBOHMschen Verf. übereinstimmen.

Danach wird der rohe oder geröstete Kaffee so fein gemahlen, daß er ohne Verlust durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite geht. Dann schüttelt man 10 g des Pulvers mit 10 g 10%ig. NH_3-Fl. u. 200 g Chlf. ½ Stde. lang kräftig, filtriert durch ein großes Faltenfilter u. dampft 150 g des Filtrates (= 7,5 g Kaffee) ein. Den Rückstand digeriert man 10 Minuten auf dem sd. Wasserbade mit 80 ccm h. W., fügt nach dem Abkühlen bei geröstetem Kaffee 20, bei Rohkaffee 10 ccm 1%ig. $KMnO_4$-Lsg. zu und läßt ¼ Stde. bei Zimmertemp. stehen. Das Mn scheidet man dann durch Zusatz von 2 oder mehr ccm etwa 3%ig. H_2O_2-Lsg., die in 100 ccm 1 ccm Eg. enthält, ab. Ist die Fl. nicht mehr rötlich gefärbt, stellt man ¼ Stde. auf ein sd. Wasserbad u. fügt, bis die Fl. nicht mehr heller wird, wiederholt je ½ ccm der sauren H_2O_2-Lsg. zu. Nach dem Abkühlen filtriert man durch ein nasses, glattes Filter von etwa 9 cm Durchmesser u. wäscht mit k. W. nach. Das klare Filtrat von etwa 200 ccm schüttelt man zunächst mit 50, dann dreimal mit

je 25 ccm Chlf. aus und dunstet die vereinigten Auszüge ab. Den Rückstand trocknet man bei 100° bis zum Gleichbleiben des Gewichtes, das nach etwa $^1/_2$ Stde. erreicht ist. Der Rückstaud wird als Kaffein gewogen. Sämtliches aus Rohkaffee gewonnene Kaffein war weiß oder fast weiß. F. des Kaffeins betrug bei dem Verfahren von LENDRICH u. NOTTBOHM 236,8—237,4°, FENDLER u. STUBER 235,3 bis 235,9°, KATZ 235,0—235,2°, WELLER 233,2—233,5°. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **28**. 9—20. 1/7. [31/3.] Berlin. Chem. Abt. d. Unters.-Amtes d. Stadt [Direktor: PROSKAUER].) RÜHLE.

T. F. Hanausek, *Eine Bemerkung zu der Veröffentlichung von E. Doepmann „Über Malzkaffee"*. (Vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. 453; C. **1914**. I. 1705.) Es wird darauf verwiesen, daß Vf. bereits früher (Wiener Illustr. Gartenzeitung **25**. 67, neu abgedruckt in Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **51**. 343; C. **1913**. II. 894) die Möglichkeit der Charakterisierung des Malzkaffees durch die Keimhöhle festgestellt hat.

In einem Nachwort bemerkt DOEPMANN (Breslau, 20/5.), daß er nur den Zweck verfolgt habe, im Hinblick auf die Neubearbeitung der „Vereinbarungen" Anregung zu lebhafterer Beschäftigung mit der Unters. und Beurteilung des Malzkaffees zu geben. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **28**. 33—34. 1/7. [25/4.] Wien.) RÜHLE.

E. Feder, *Die Bestimmung des Milchzuckers in der Milch auf polarimetrischem Wege.* Bei einer Nachprüfung des heute wohl allgemein angewendeten SCHEIBEschen Verf. (Ztschr. f. anal. Ch. **40**. 1; C. **1901**. I. 860) ergab sich, daß es keine Gewähr für ein einwandfreies Ergebnis bietet. Vf. empfiehlt deshalb, wie folgt zu verfahren: Man mischt 75 ccm Milch mit 6 ccm Asaprollsg. (je 75 g Asaprol und Citronensäure in h. W. gel. und zu 250 ccm aufgefüllt), füllt auf 100 ccm auf, schüttelt kräftig und filtriert nach $^1/_4$ Stde. Das Filtrat wird polarisiert. 1° Rechtsdrehung, bei App. mit Kreisgradteilung und Na-Licht bei 20°, im 200 mm-Rohr zeigt 0,9518 g Milchzucker an. Ist die Drehung mal 0,9518 gleich a, so ist der wirkliche Milchzuckergehalt M der Milch:

$$M = a \frac{100{,}8 - t + \frac{(96{,}7 - f)\,a}{75}}{75}.$$

Hierin bedeuten t die % Trockensubstanz, f die % Fett der Milch. Die polarimetrische Best. des Milchzuckers ist in manchen Fällen, da sie schnell und einfach auszuführen ist, zu bevorzugen; eine größere Gewähr für die Richtigkeit der erhaltenen Ergebnisse liefert indes die gewichtsanalytische Best. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **28**. 20—29. 1/7. [10/4.] Aachen. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

Ferdinand Bárány, *Extraktion des Neutralfettes aus reifen Schafkäsen zur Ermittlung der physikalischen und chemischen Konstanten.* Es wurde das Verf. von SZÉKELY, das zur Best. des Fettgehaltes der Milch diente, zur Verwendung für Schafkäse wie folgt abgeändert: 80 g Käse werden mit etwa 15 ccm zu einem gleichartigen Brei verrieben und dann unter ständigem Reiben und allmählichem Zusatz von W. auf etwa 250 ccm verd., mit KOH neutralisiert und das Gemisch in einem Mischzylinder von 1 l zu 300 ccm ergänzt. Dann setzt man 300 ccm PAe. zu, schüttelt anhaltend, fügt zu der Emulsion 300 ccm 95%ig. A. und schüttelt wieder. Nach 24—48 Stdn. hat sich die fetthaltige PAe.-Schicht klar vom wss. A. und dem Eiweiß geschieden; sie wird abgehoben u. verdunstet. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **28**. 33. 1/7. [8/4.] Kassa. Kgl. Ungar. Landw. Vers.-Stat.) RÜHLE.

J. Smorodinzew, *Zur Methodik der Fleischextraktuntersuchung.* 18 kg Ochsenfleisch wurden mit W. extrahiert; der Extrakt wurde in 4 Tle. geteilt, und einer mit Mercurisulfat weiter behandelt, der zweite mit Bleiacetat u. P-Wolframsäure ohne Zusatz von H_2SO_4, der dritte mit Bleiacetat u. P-Wolframsäure unter Zusatz von H_2SO_4, der vierte mit P-Wolframsäure ohne Zusatz von H_2SO_4 und ohne Vorbehandlung mit Bleiacetat. Den besten Ertrag an Purinen und Carnosin gab die Fällung mit Mercurisulfat. Bei Behandlung des Extrakts mit P-Wolframsäure erwies sich die Vorbehandlung mit Bleiacetat als überflüssig. (Ztschr. f. physiol. Ch. **92**. 214—20. 29/7.) HENLE.

G. Bode und **A. Wlokka**, *Neue Vereinbarungen über die Malzanalyse.* Entwurf über die Malzanalyse, ausgearbeitet von der Analysenkommission der Fachgruppe für Gärungschemie des Vereins Deutscher Chemiker. (Wchschr. f. Brauerei **31**. 269—72. 11/7. [5/6.] Bonn.) SCHÖNFELD.

Áron Ferencz und **Ludwig Dávid**, *Neue Siliciowolframsäuremethode zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide.* Die Methode der Vff. ist sowohl bei Lsgg. reiner Alkaloidsalze als auch bei narkotischen Extrakten anwendbar. In W. l. Salze werden direkt verarbeitet, Alkaloide werden durch Zusatz von HCl in Lsg. gebracht, die Extrakte werden in W. gel. und mit HCl angesäuert. Ein aliquoter Teil der Lsg. (10 ccm) wird in einem Schüttelzylinder mit 5 ccm Siliciowolframsäurelsg. (10 %ig) versetzt, der Nd. wird auf einem Filter gesammelt u. mit 10 ccm stark verd. HCl ausgewaschen. Einbringen des Nd. in einen weithalsigen Kolben, schütteln mit 5 ccm W., zugeben von 10 ccm 20 %iger NaOH und 5—10 Minuten schütteln. Nach Zusatz von 15 g NaCl mit 100 ccm Ä. (bei Nikotin mit 50 ccm einer Mischung von Ä. + PAe.) 10 Min. schütteln, absitzen lassen, die Hälfte der äther. Lsgg. abpipettieren und in Ggw. v. W. u. Jodeosinindicator mit $^1/_{100}$-n. HCl titrieren. (Am besten wird zunächst übertitriert und dann mit $^1/_{100}$-n. NaOH zurücktitriert.) Es werden zahlreiche Beleganalysen für die Brauchbarkeit der Methode angegeben. (Pharm. Post **47**. 559—63. 25/7. Kolozsvár. Apothekenlab. des pharmakolog. Inst. der Univ.) GRIMME.

D. B. Dott, *Bestimmung von Strychnin in Gegenwart von Brucin.* Die beste Methode zur Best. von Strychnin in Ggw. von Brucin beruht auf der Beobachtung, daß letzteres von HNO_3 leicht zerstört wird, während Strychnin nicht angegriffen werden soll. Vf. hat den Nachweis geliefert, daß dies nur mit der Einschränkung zutrifft, daß Strychnin nur von kalter HNO_3 nicht angegriffen wird, während bei Tempp. um 40° herum schon merkbare Strychninverluste zu beobachten waren. (Pharmaceutical Journ. [4] **39**. 120. 25/7.) GRIMME.

Jean Nivière, *Bemerkungen über die Bestimmung der Ester in den ätherischen Ölen.* (Vgl. A. BÉHAL, S. 439.) Vf. hat durch vergleichende Verss. festgestellt, daß die klassische Methode der Best. der Ester in den äth. Ölen durchaus übereinstimmende Resultate liefert. Die Verseifung in geschlossenem Gefäß kann dagegen nicht empfohlen werden, weil sie höhere Esterwerte ergibt, als die Verseifung an freier Luft. Diese Erhöhung der Resultate bei der Verseifung unter Druck ist nicht auf eine Rk. des freien Linalools mit dem Alkali, möglicherweise aber auf eine Einw. des Alkalis auf vorhandene Aldehyde zurückzuführen. — Die klassische Methode der Best. der Ester in den äth. Ölen besteht darin, daß man den Kolben in einen Ring des Wasserbades einsetzt, so daß nur der Boden des Kolbens von den Wasserdämpfen erhitzt wird. Als Kühler dient eine Röhre von 101 cm Länge und 12 mm Durchmesser. Das Erhitzen wird so geregelt, daß aus

dem Kühlrohr etwa ein Tropfen pro Sekunde in den Kolben zurückfällt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 677—80. 20/7.) DÜSTERBEHN.

T. Tusting Cocking und **James D. Kettle**, *Analytische Konstanten von Benzoeharz.* Zur Wertbest. von Benzoeharz empfehlen die Vff. folgende Beststs.: Best. des in 90%igen A. l. Anteiles durch Extraktion der gepulverten Droge mit 90%ig. A. im Soxhlet und Wägen des getrockneten Rückstandes. In einer anderen Probe bestimmt man das W. durch Trocknen im Vakuum über H_2SO_4. Summe beider Beststs. von 100 abgezogen = Gehalt Alkohollösliches. In der alkoh. Lsg. bestimmt man die S.Z. und E.Z. Verseifen der alkoh. Lsg. aus 5 g Harz mit überschüssigem Alkali, A. verjagen, Rückstand in 100 ccm W. gel. u. mit HCl schwach ansäuern, nach Zusatz von 5 g MgO u. 20 ccm Xylol 1 Stde. unter Rückfluß kochen. Abkühlen, wss. Fl. abfiltrieren und Rückstand noch zweimal mit W. auskochen. In der wss. Lsg. befinden sich die Balsamsäuren als Mg-Salze. Sie werden mit HCl zers. und die freien SS. mit Ä. ausgeschüttelt. Ä. auf dem Wasserbade abdestillieren, Rückstand im Vakuum über H_2SO_4 trocknen. Nach dem Wägen bestimmt man in ihm den Gehalt an Benzoesäure u. Zimtsäure wie folgt: Versetzen mit Brom in CCl_4 in geringem Überschuß, über Nacht stehen lassen, sodann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfen. Einige Male mit wenig Ä. im Vakuum über H_2SO_4 abdunsten u. wägen. 1 Mol. Zimtsäure absorbiert 2 Atome Br unter B. von Dibromphenylpropionsäure, so daß sich aus der Gewichtszunahme leicht der Gehalt an Zimtsäure berechnen läßt. Zimtsäure = Gewichtszunahme × 0,9263. Die so erhaltenen Werte geben den Gehalt an Gesamtbalsamsäuren an. Zur Best. der freien Balsamsäuren kocht man gepulverte Benzoe mit W., MgO u. Xylol wie oben angegeben und bestimmt im Filtrat die SS. — Die Vff. geben in einer Tabelle die so erhaltenen Werte von 11 Proben Benzoeharz. Dieserhalb muß auf das Original verwiesen werden. (Pharmaceutical Journ. [4] **39**. 125—26. 25/7.) GRIMME.

Clarence Hall und **Spencer B. Howell**, *Prüfungen von Sicherheitssprengstoffen.* Es werden die hierzu angewendeten Verff., die sich auf die Feststellung der physikalischen Beschaffenheit, auf die Messung der Detonationsgeschwindigkeit, der Explosionstemp. usw. erstrecken, erörtert. Außerdem wird die Einteilung der Sicherheitssprengstoffe auf Grund ihrer Zus. in verschiedene Klassen besprochen, eine Liste der bis 1/3. 1913 geprüften Sicherheitssprengstoffe gegeben und an mehreren Beispielen die Ausführungen näher erörtert. (Bulletin 66 des Bureau of Mines, Pittsburgh Pa. Deutscher Auszug von HANS BOERNER; Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **9**. 256—58. 1/7. 281—84. 15/7.) RÜHLE.

Technische Chemie.

P. Rohland, *Die Abwässerfrage. II.* (I.: Vgl. Ztschr. f. öffentl. Ch. **20**. 1; C. **1914**. I. 706 und Ztschr. f. Spiritusindustrie **37**. 58; C. **1914**. I. 825.) Vf. bespricht mit der Klärung von Fabrikabwässern zusammenhängende Fragen rechtlicher u. technischer Art u. verweist auf die Eignung seines Kolloidtonreinigungsverfahrens zur Klärung von Fabrikabwässern. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **20**. 263—66. 30/7. [3/7.] Stuttgart.) RÜHLE.

Josef Dorfner, *Gutes Porzellan.* Vorläufige Mitteilung. Vf. kritisiert die Annahme ZÖLLNERS (Inauguraldissertation, Berlin 1908), nach der die Sillimanit-Al_2SiO_5-Bildung auf die Eigenschaften des Porzellans von großem Einflusse seien. Durch die Erfahrungen der Praxis wird dies nicht bestätigt. Viel größere Be-

deutung, als die sich bei zunehmender Gare des Porzellans ohnehin einstellende Sillimanitbildung, dürfte eine normale Säuerungsstufe (Basis : Säure = 1 : [1—2]) u. die mehr oder minder großen Spannungen zwischen Glasur und Scherben haben. (Sprechsaal **47**. 523—25. 6/8. Bunzlau i. Schl.) RÜHLE.

E. Preuß, *Die Sprödigkeit von Flußeisen infolge Bearbeitung in der Blauwärme.* Bei der Bearbeitung des Flußeisens in der „Blauwärme" (etwa 200—350°; 300° ist ungünstiger als 250°) genügen nach den Verss. des Vfs. bereits geringfügige Streckungen, um eine teilweise ganz außerordentliche Sprödigkeitszunahme zu veranlassen. Die Sprödigkeitszunahme steigt mit wachsender Streckungsgröße schnell an, ohne daß sich diese mkr. zu erkennen gibt. (Stahl u. Eisen **34**. 1370—74. 13/8. Darmstadt. Materialprüfungsanstalt.) GROSCHUFF.

W. Stahl, *Kurze Erörterung der verschiedenen Angaben und Versuchsergebnisse über Gasabsorption des Raffinadekupfers.* Zusammenfassender Bericht. (Metall u. Erz, Neue Folge d. „Metallurgie" [2] **11**. 470—82. 1/7.) SCHÖNFELD.

G. Gschwender, *Der Schaumwein, seine Erzeugung und Besteuerung.* Vf. bespricht die im Weingesetze vom 1/4. 1909 und den dazu erlassenen Ausführungsbestimmungen vom 27/7. 1909 enthaltene Regelung der Bezeichnung und Kennzeichnung von Schaumwein und seine Besteuerung. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **20**. 266—69. 30/7. [25/5.] Tübingen.) RÜHLE.

Wilder D. Bancroft, *Die Theorie des Färbens. III.* (Vgl. C. **1914**. I. 2074—75.) Die Ergebnisse der vorliegenden Unters. werden vom Vf. in folgenden Sätzen zusammengefaßt: 1. Eine Beize ist eine Substanz, welche von der Faser stark adsorbiert, wird und welche ihrerseits den Farbstoff stark adsorbiert. 2. Die B. einer bestimmten chem. Verb. bei der Aufnahme metallischer Beizen durch Wolle, Seide oder Baumwolle ist nicht erwiesen. 3. Die Verschiedenheit des Verhaltens von Wolle und Baumwolle ist nur graduell. 4. Aluminiumsalze werden bei der Auflösung in W. mehr oder minder hydrolysiert; die Hydrolyse erfolgt schneller bei hoher Temp. 5. Bei der Hydrolyse von Aluminiumsalzen oder beim Zusatz kleiner Sodamengen zu deren Lsgg. entsteht als eins der Reaktionsprodukte kolloidale Tonerde. 6. Bei Aluminiumacetat erfolgt die Hydrolyse so schnell, daß kein nennenswerter Betrag des normalen Acetats entsteht, wenn äquivalente Lsgg. von Aluminiumsulfat und Bleiacetat vermischt werden. 7. Koagulierte Tonerde veranlaßt eine vermehrte Hydrolyse des sogenannten Aluminiumacetats, und Ferrihydroxyd hat eine analoge Wirkung auf Eisenchlorid. 8. Die Tatsache, daß Aluminiumchlorid mehr Tonerde in Lsg. zu halten als in Lsg. zu bringen vermag, beweist, daß es sich hier nicht um die Bildung eines bestimmten basischen Salzes handelt. 9. Die von LIECHTI u. SUIDA (Journ. Soc. Chem. Ind. **2**. 537) benutzten Lsgg. enthielten nicht die basischen Salze, welche von ihnen darin angenommen wurden. 10. Da LIECHTI und SUIDA bei ihren Beizversuchen nicht bis zum Eintritt des Gleichgewichtszustandes gearbeitet haben, so sind ihre Resultate unbestimmt und ohne Wert. 11. Die metallischen Beizen sind Hydroxyde und keine basischen Salze. 12. Der Betrag der Koagulation ist von größerem Einfluß als der Grad der Hydrolyse. 13. Normales und sogenanntes basisches Aluminiumsulfat koagulieren zu schell, um für Wolle verwendbar zu sein. 14. Zusatz von Natriumsulfat erhöht die Geschwindigkeit der Koagulation der Lsgg. von normalem oder basischem Aluminiumsulfat. 15. Zusatz von Schwefelsäure verzögert die Koagulation der Tonerde; Zusatz organischer Säuren ist noch wirksamer. 16. Die Anhänger der chemischen Färbetheorie geben entgegengesetzte Erklärungen für die Wirkung der

organischen Säuren. 17. Aus heißen Lsgg. werden durchsichtigere Beizungen erzielt als aus kalten; sie haben aber geringere Beizkraft. 18. Tonerdebeize ist als typische basische Beize zu betrachten; was von ihr gilt, trifft mit geringen und naheliegenden Änderungen auf die anderen Beizen zu. 19. Die Unterschiede bei der Beizung von Wolle und Baumwolle erklären sich durch das geringere Adsorptionsvermögen der Baumwolle. (Journ. of Physical Chem. **18**. 385—437. Mai. Cornell Univ.) PRAGER.

Clément Berger, *Die Verwendung von Malzextrakt zur Appretur von Stoffen.* Es wird die Verwendung von Malzdiastase bei der Appreturbereitung etc. besprochen. (Revue générale de Chimie pure et appl. **17**. 174—79. 7/6.) SCHÖNFELD.

Herbert Levinstein, *Ein neues Verfahren zur Erzeugung dauerhafter Drucke auf Textilfasern.* Es beruht auf der Beobachtung, daß zahlreiche Farbstoffe beim Erhitzen mit Formaldehyd unl. Verbb. geben; die Ausführung ist im wesentlichen die gleiche wie bei Verwendung von zugleich als Beizen wirkenden Farbstoffen. Es werden l. Farbstoffe genommen, die mit einem geeigneten Verdickungsmittel und mit Formaldehyd oder besser mit einem beim Dämpfen Formaldehyd abspaltenden Stoffe (*Hexamethylentetramin*), der selbst nicht mit dem Farbstoffe beim Drucken und Trocknen reagiert, gemischt werden, so daß die M. pastenartig wird. Beim Dämpfen durchdringt der l. Farbstoff die Faser und wird dann durch den sich entwickelnden Formaldehyd in unl. Form innerhalb der Faser niedergeschlagen. Das Verf., das an einem Beispiele erläutert wird, befindet sich noch in den Anfängen und erscheint weiterer Entw. fähig. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 573—74. 15/6. [6/3.*].) RÜHLE.

R. Stewart Owens, *Versuche mit Bleiweiß.* Die verschiedenen Handelspräparate von Bleiweiß zeigen häufig recht verschiedene Eigenschaften. Die Verss. des Vfs. erstrecken sich auf die mkr. Messung der Teilchengröße, Krystallform, Ölbindungsfähigkeit und Deckkraft der auf verschiedenem Wege hergestellten Fällungen von *Bleicarbonat*, *Bleihydroxyd* und *Bleiweiß* (basischem Bleicarbonat). Die wichtigsten Ergebnisse sind folgende: Bleihydroxyd fällt in bestimmter Krystallform, aber variabler Teilchengröße, Bleicarbonat dagegen nicht in bestimmter Krystallform. Beim Stehen eines Gemenges beliebiger Teilchen von Carbonat und Hydroxyd unter einer Lsg. von Natriumacetat bilden sich Teilchen von Bleiweiß von ganz gleichmäßiger Größe. Dagegen kann man aus Bleiacetat verschieden große Teilchen von Bleiweiß fällen, und zwar entstehen bei rascher Fällung vorzugsweise kleine Teilchen. Für die Herst. einer Paste braucht man weniger Öl, wenn man von kleinen Teilchen ausgeht; in diesem Falle ist auch die Deckkraft größer. (Journ. of Physical Chem. **18**. 461—73. Juni. Cornell Univ.) SACKUR.

R. Faraday Innes, *Einige Beobachtungen aus der Praxis der Herstellung von Kalkarsenfarben.* Die große Unregelmäßigkeit in der physikalischen Beschaffenheit und der chemischen Zus. solcher Farben veranlaßte Vf. zu verschiedenen Verss., nach denen es sich empfiehlt, den Kalk so weit und so heiß als möglich zu löschen, wobei er nicht trocken und krümelig werden darf, und erst dann das rote Schwefelarsen zuzufügen und zu mischen (vgl. LEVI u. MANUEL, Collegium **1910**. 309; Hide and Leather **1910**. 7/5.; C. **1910**. II. 1280). Weiterhin wurde beobachtet, daß verschiedene Proben roten Schwefelarsens mit etwa dem gleichen Gehalte an S nicht notwendig den gleichen Betrag an Calciumsulfhydrat in Lsg. geben, gleichgültig, ob die Mischung mit Kalk wie angegeben oder nach dem bisher üblichen Verf. (Bestreuen des CaO mit dem roten Schwefelarsen und Zugabe heißen

W.) erfolgte. Gutes rotes Schwefelarsen mit etwa 37% Gesamtschwefel gibt davon etwa 86,5% als Calciumsulfhydrat in Lsg. gehenden S ab. Zur Begutachtung roten Schwefelarsens hinsichtlich seiner Eignung zu vorliegendem Zwecke ist deshalb die Best. des nutzbaren S zweckmäßiger als eine Gesamtanalyse. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 578—79. 15/6. [29/4.*].) RÜHLE.

C. F. Chandler, *Die Erfindung des Celluloids.* Vf. gelangt nach einem sorgfältigen Studium der geschichtlichen Vorgänge zu der Feststellung, daß nicht SPILL, sondern die Gebrüder HYATT als die Erfinder des Celluloids zu gelten haben (vgl. nachf. Ref.) (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 677. 15/7. [16/3.*].) RÜHLE.

Robert C. Schüpphaus, *Wer erfand das Celluloid?* (Vgl. vorstehendes Ref.) Gegenüber CHANDLER schreibt Vf. auf Grund seiner Erhebungen, die erörtert werden, SPILL die Erfindung des Celluloids zu. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 678 bis 679. 15/7. [24/4.*]; Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 440—41. Mai.) RÜHLE.

A. Fürth, *Über die neuere Entwicklung der Gasreinigung.* Abhandlung über neue Verff. und Apparate in der mechanischen Reinigung der Gase: Gichtgasentstaubung, Teerabscheidung, Naphthalin-, Cyan- und Ammoniakwäsche. (Chem. App. **1**. 129—34. 10/5.) PFLÜCKE.

Arthur Fürth, *Leuchtgas, Kokerei, Generatorgas im Jahre 1913.* Zusammenstellung der Literatur. (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 385—407. 30/6.) SCHÖNFELD.

W. A. Hargreaves, *Sprenggelatine: Einige Bemerkungen und Theorien.* Vf. bespricht zunächst kurz die Zus., die Darst. und die Schwierigkeiten, die sich bei der Darst. einstellen, u. geht dann zur Erörterung seiner Theorie über das Wesen der Schießbaumwolle über, mittels deren er hofft, ein Mittel in der Hand zu haben, der genannten Schwierigkeiten Herr zu werden. Danach ist Sprenggelatine nicht eine Lsg. einer geringen Menge nitrierter Baumwolle in einer verhältnismäßig großen Menge Nitroglycerin, sondern eine kolloidale Lsg. einer gewissen Menge Nitroglycerin in nitrierter Baumwolle, innig gemengt mit etwas freiem, nicht gelatinierten Nitroglycerin. Es kann angenommen werden, wie dies BÜTSCHLI in einem anderen Falle tut, daß die Lsg. des Nitroglycerins in nitrierter Baumwolle, oder umgekehrt, ein Gel von wabigem Gefüge bildet, das in seinen Maschen fl. Nitroglycerin adsorbiert oder sonstwie gebunden enthält. Weiterhin nimmt Vf. an, daß die Explosionswelle, die der Detonation folgt, durch das freie Nitroglycerin übertragen wird und nur unvollständig oder gar nicht durch die Gelatine selbst. Die weiteren Erörterungen betreffen die Anwendung dieser Theorie zur Lösung praktischer Fragen der Sprengstofftechnik. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 337—40. 15/4. [2/3.*].) RÜHLE.

R. Faraday Innes, *Bemerkung über die Beziehung zwischen dem „Griff" des Leders und seinem Aussehen unter dem Mikroskope.* Die Unterss. wurden an chromgegerbtem Ziegenleder für Glacéhandschuhe angestellt; die Ergebnisse, die durch Abbildungen veranschaulicht werden, zeigen, daß langfaseriges Leder einen weichen, kurzfaseriges einen harten Griff hat. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 579—81. 15/6. [29/4.].) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 277632 vom 4/8. 1912. [3/9. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 275121; C. 1914. II. 179.)

R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen, *Verfahren zur Herstellung von zum Färben direkt geeigneten Präparaten der Küpenfarbstoffe.* Durch einfaches nasses oder trockenes Zusammenreiben mit Magnesiumhydroxyd u. Hydrosulfit wird nicht nur Indigo in eine direkt zum Färben geeignete Form übergeführt, sondern auch die halogenierten Indigos, Thioindigo und seine Derivate, sowie andere indigoide Farbstoffe. Die erhaltenen Pasten kommen entweder ohne weiteres als solche zur Verwendung, oder man konz. sie durch Eindampfen (zweckmäßig im Vakuum) oder trocknet sie event. auf Zusatz von Glycerin, Leim usw.

Kl. 12d. Nr. 277900 vom 3/6. 1913. [5/9. 1914].

Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft), Frankfurt a. M., *Verfahren zur elektroosmotischen Entwässerung organischer und anorganischer Stoffe.* Die Stoffe werden vor der elektroosmotischen Behandlung möglichst fein zerkleinert.

Kl. 12i. Nr. 277640 vom 17/4. 1912. [3/9. 1914.]

Eugen Hoefling, Berlin-Halensee, *Oblonge Schwefelsäurekammer*, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmalseiten der Kammern kreisförmig oder kreissegmentförmig oder polygonal ausgebildet sind u. das Gaseintrittsrohr an der Schmalseite der Kammer nach dem Säureschiff hin geneigt angebracht wird.

Kl. 12o. Nr. 277901 vom 10/10. 1913. [3/9. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 272337; C. 1914. I. 1469.)

Adolf Grün, Krammel b. Außig a. E., Böhmen, *Verfahren zur Darstellung von Glycerinhalogenhydrinen und Polyoxyfettsäureestern*, dadurch gekennzeichnet, daß die Triglyceride von Oxyfettsäuren mit Halogenwasserstoffsäuren ohne Überdruck in Rk. gebracht werden.

Kl. 18b. Nr. 277855 vom 22/11. 1911. [3/9. 1914].

Grohmann & Co. G. m. b. H., Wesseling b. Cöln, *Eisen und Silicium enthaltende Legierung zur Herstellung von säure- und temperaturbeständigen Gegenständen.* Es wurde gefunden, daß ein Zusatz von *Chrom* zu den aus *Silicium* und *Eisen* bestehenden Legierungen diesen eine ausgezeichnete Bearbeitungsfähigkeit gibt, ohne die Säurebeständigkeit zu schädigen; die Säurebeständigkeit wird durch den Zusatz von Chrom sogar günstig beeinflußt. Legierungen, die bis zu 18% Silicium und bis höchstens 70% Chrom enthalten, lassen sich wie Stahl verarbeiten und sind völlig säurebeständig, z. B. auch gegen Schwefelsäure.

Kl. 32b. Nr. 277874 vom 18/5. 1913. [3/9. 1914].
(Die Priorität der Anmeldung in Österreich vom 3/9. 1912 ist beansprucht.)

Hermann Fritsch, Karlsbad, *Verfahren zur Herstellung von Glasgegenständen durch Erhitzen von Glaspulver in feuerfesten Formen.* Die Formen werden durch Gießen aus einer geeigneten M., z. B. Quarz, Kaolin und Feldspat, hergestellt, welche bei der zum Schmelzen des Glaspulvers nötigen Hitze nur so weit erhärtet, daß sie nach dem Fertigschmelzen des Glasgegenstandes, ohne diesen zu zerbrechen oder zu beschädigen, von dem Gegenstand abgebrochen oder abgeschabt werden kann.

Schluß der Redaktion: den 7. September 1914.