

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Georg v. Hevesy und Fritz Paneth, *Zur Frage der isotypen Elemente.* (Vgl. v. HEVESY, Physikal. Ztschr. 14. 1202; C. 1914. I. 115.) Es wurden Verss. ange- stellt, um zu entscheiden, ob isotope Elemente einander chemisch völlig vertreten können; zu diesem Zweck wurden die folgenden elektrochemischen Methoden an- gewendet: 1. Es wurde die elektrolytische Abscheidung von Ra E mit und ohne Zusatz von Bi untersucht u. festgestellt, daß die Zersetzungsspannung durch Zusatz von Bi in dem Sinne u. um den Betrag verschoben wird, der nach der NERNST- schen Theorie bei Zusatz des gleichen (Ra E-)Ions zu erwarten wäre; dasselbe Ergebnis lieferte eine Unters. der Abscheidung von Th B mit u. ohne Pb-Zusatz. — 2. Es wurde gezeigt, daß die Abscheidung der minimalen Mengen von Radio- elementen, die sich unterhalb der Zersetzungsspannung niederschlagen, durch die Anwesenheit der Isotopen (u. nur dieser) verhindert wird, was sich gleichfalls nur durch Vertretbarkeit erklären läßt. — 3. Es wurde Ra-Emanation in Quarz zer- fallen gelassen und das entstandene Ra D elektrolytisch als Superoxyd auf Pt- Drähten niedergeschlagen; es gelang, sichtbare und elektromotorisch bereits wirk- same Mengen (einige tausendstel Milligramm) darzustellen. Die Kette Ra D—O<sub>2</sub> | Ra D—(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> | KNO<sub>3</sub> | KCl—Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>—Hg | zeigte dieselbe EMK. wie eine ent- sprechende, aus PbO<sub>2</sub> aufgebaute Kette, u. der Zusatz der Pb-Ionen zur Ra D-Lsg. veränderte sie ganz in der gleichen Weise, wie sie nach der NERNSTschen Theorie ein entsprechender Ra D-Ionenzusatz ändern würde; daraus wird geschlossen, daß in der NERNSTschen Formel  $\epsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{C}$  unter der Ionenkonzentration  $c$  die Summe der isotypen Ionen zu verstehen ist. Die Vff. schließen aus ihren Unterss., daß isotope Elemente einander in ihren chemischen Massenwrrkgg. tatsächlich völlig vertreten können. (Physikal. Ztschr. 15. 797—804. 15/9. [20/7.] Wien. Inst. f. Ra- diumforschung d. Kaiserl. Akademie d. Wissenschaften.) BYK.

William Ernest Stephen Turner und Cornelius Theodore Pollard, *Der Einfluß von Lösungsmitteln auf Molekulargewichte.* Teil I. Salze. Nachdem sich die NERNST-THOMSONSche Regel über den Zusammenhang von DE. und Assoziation als auf Salze anwendbar (Journ. Chem. Soc. London 99. 880; C. 1911. II. 252) erwiesen hatte, wurden zu ihrer weiteren Prüfung die teils neu bestimmten, teils der Literatur entnommenen Mol.-Geww. von organischen Ammoniumsalzen in 23 ver- schiedenen Lösungsmitteln herangezogen. Die folgenden Assoziationsgrade (ge- fundenes Mol.-Gew./theoretisches Mol.-Gew.) beziehen sich auf die Konzentration 25 Milligrammol auf 100 cem Lösungsmittel; die Zusammenstellung enthält Werte für 1. Isobutylammoniumchlorid, 2. Diäthylammoniumchlorid, 3. Triäthylammonium- chlorid, 4. Triäthylammoniumbromid, 5. Triäthylammoniumjodid, 6. Phenyläthyl- ammoniumchlorid, 7. Tetraäthylammoniumchlorid, 8. Tetraäthylammoniumbromid, 9. Tetraäthylammoniumjodid, 10. Tetrapropylammoniumjodid, 11. Tetrapropylammo- XVIII. 2.

*nitrat* und 12. *Chinolinjodäthylat*. *Formamid*, DE.  $> 84$ ; 2. 0,57, 9. 0,58. — *Wasser*, DE.<sub>100</sub> 66; 1. 0,54, 2. 0,61, 3. 0,54, 4. 0,62, 5. 0,52, 6. 0,58, 7. 0,58, 8. 0,59, 9. 0,66, 10. 0,65, 11. 0,66, 12. 0,61. — *Bernsteinsäurenitril*, DE.<sub>60</sub> 61,2; 9. 0,62. — *Ameisensäure*, D.<sub>9</sub> 1,2338, DE.<sub>100</sub> 58,5; 2. 0,68, 3. 0,68, 5. (0,8), 9. 0,68, 10. 0,73. — *Nitrobenzol*, F. 5,75°, D.<sub>4</sub> 1,2172, C<sub>F</sub> = 69,48, DE.<sub>6</sub> 40,0; 10. (0,81), 11. (0,95). — *Nitromethan*, DE.<sub>20</sub> 39,4; 9. 0,66. — *Acetonitril*, DE.<sub>87,5</sub> 31,7; 1. 2,26, 2. 1,68, 9. 0,70, 10. 0,60, 11. 0,62. — *Propionsäurenitril*, DE.<sub>98</sub> 22,5; 9. (0,77). — *Methylalkohol*, DE.<sub>60</sub> 21,0; 9. 0,80. — *Äthylalkohol*, DE.<sub>78</sub> 18,0; 1. 1,00, 2. 1,00, 3. 0,91, 4. 0,94, 5. 1,08, 6. 1,06, 7. 0,91, 8. 0,89, 9. 0,99, 10. 0,98, 11. 0,89, 12. 1,12. — *Aceton*, DE.<sub>56</sub> 17; 10. 1,15, 11. 1,15. — *Schwefeldioxyd*, DE.<sub>30</sub> 14,0; 2. 1,41, 3. 0,95, 9. 0,78. — *Urethan*, D.<sub>48,2</sub> 1,0599, DE.<sub>60</sub> 13,6; 1. 1,20, 2. 1,27, 3. 1,32, 8. 1,04, 10. 1,09, 11. 1,06, 12. 1,33. — *Phenol*, D.<sub>43</sub> 1,0543, DE.<sub>18</sub> 9,68; 1. 1,24, 2. 1,24, 3. 1,09, 4. 1,23, 5. 1,29, 7. 1,23, 9. 1,23, 10. 1,34, 11. 1,27. — *Pyridin*, D.<sub>116</sub> 0,8777, DE.<sub>116</sub> 9,5; 2. 1,83, 3. 1,27, 9. (? 2). — *Methylenchlorid*, DE. 8,3; 3. 1,0–2,0, 7. 2,0. — *Dimethyläthylcarbinol*, DE.<sub>102</sub> 7,9; 2. 1,24. — *Essigsäure*, DE.<sub>19</sub> 6,3; 1. 1,58, 2. 1,63, 3. 1,59, 4. 1,80, 5. 2,08, 6. 1,55, 8. 2,51, 11. 2,12. — *Isoamylalkohol*, DE.<sub>132</sub> 5,7; 1. 1,51, 2. 1,48, 3. 1,17, 4. 1,22, 5. 1,36, 6. 1,68, 7. 1,34, 8. 1,55, 9. 1,87, 10. 2,12, 11. 1,73, 12. 2,29. — *p-Toluidin*, D.<sub>44</sub> 0,9663, C<sub>F</sub> = 53,72, DE.<sub>44</sub> 5,4; 1. 1,74, 2. 1,55, 3. 1,13, 4. 1,14, 7. 0,96, 8. 1,62, 9. 1,45, 10. 1,33, 11. 1,51, 12. 1,67. — *Bromoform*, DE.<sub>8</sub> 4,58; 1. 4,28, 2. 3,03, 3. 2,28, 4. 2,64, 6. 1,33. — *Chloroform*, DE.<sub>61,2</sub> 4,13; 1. 4,54, 2. 2,53, 3. 1,38, 4. 1,63, 5.  $> 2$ , 6. 1,38, 7. 4,6, 8. 6,4, 10. 4,2, 11. 5,0, 12. (?  $> 4$ ). — *Diphenylamin*, D.<sub>53</sub> 1,0573, C<sub>F</sub> = 84,0, DE.<sub>61</sub> 3,3; 2. 1,98, 3. 1,34, 4. 1,57, 5. 1,84, 9. 5,0, 10. 4,46, 11. 3,98. — Die DEE. liegen nahe bei den Versuchstemp.; eingeklammerte Werte sind durch Extrapolation erhalten; C<sub>F</sub> und C<sub>K</sub> sind die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen und Siedepunktserhöhungen.

Aus den angeführten Werten geht hervor, daß *Salze* mehr als organische Verb. mit komplexbildenden Gruppen *assoziiert* sind. Die Assoziation ist um so größer, je kleiner die DE. des Lösungsmittels ist, und wird nachweisbar, wenn DE. unter 18 sinkt. Die in W. zu beobachtenden, abnorm niedrigen Mol.-Gew. ordnen sich den in anderen Fl. gefundenen durchaus ein, so daß *elektrolytische Dissoziation* u. *molekulare Assoziation* Erscheinungen eines allgemeineren Phänomens sind. Einige Unstimmigkeiten der Reihenfolge können durch den Einfluß der Konzentration (vgl. Original) und durch B. von Verb. aus Lösungsmittel und gel. Stoff (vgl. auch das folgende Ref.) erklärt werden. Die Natur des gel. Stoffes wirkt in der Weise, daß bei ähnlich konstituierten Salzen die Assoziation mit wachsender M. der Base des Salzes abnimmt und bis auf einige Ausnahmen bei den Chloriden in der Reihe Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat zunimmt. Der Einfluß der Temp. ist ein doppelter, da mit steigender Temp. die Assoziation und die DE. vermindert werden; eine nähere Best. desselben ist aber nicht möglich, da das Lösungsmittel außer durch seine DE. noch einen weiteren, bisher unbekanntem Einfluß auf die Assoziation ausübt. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1751–76. Juli. Sheffield. Univ. Chem. Abt.)

FRANZ.

William Ernest Stephen Turner und Crellyn Colgrave Bissett, *Die Molekulargewichte einiger Salze der Alkalimetalle und ein Bericht über die Verbindungen dieser Salze mit den Alkoholen*. (Vgl. vorst. Ref.) *Lithiumnitrat* und *Lithiumjodid* sind in *Isobutyl-* und *Isoamylalkohol*, molekulare Siedepunktserhöhung 26,20, assoziiert, *Lithiumbromid* in *Isobutylalkohol*; die mit *Lithiumchlorid* und allen Li-Salzen in niederen Alkoholen erhaltenen Resultate sind nicht ohne weiteres zu übersehen. So tritt in mehreren Fällen eine Abnahme des Mol.-Gew. mit wachsender Konzentration ein, was durch B. einer Verb. von gel. Stoff mit Lösungsmittel erklärt werden kann. Durch Zusammenwirken von Assoziation und Ver-

einigung mit dem Lösungsmittel kann ein beständiges Fallen des Mol.-Gew. eintreten, wenn die Assoziation gering ist oder mit der Konzentration nur wenig zunimmt, was für LiCl in A. zutrifft. Beide Wrkgg. können sich auch gerade aufheben, wofür allerdings kein Beispiel vorliegt; andererseits kann bei überwiegender Assoziation das Mol.-Gew. zunehmen. In den meisten Fällen wird ein Maximum erreicht, weil die Geschwindigkeit der Zunahme des Mol.-Gew. mit wachsender Konzentration abnimmt; bei LiCl in Isobutylalkohol entsteht ein Minimum, da die Geschwindigkeit der Assoziation anfangs kleiner und dann größer als die der B. einer Verb. ist. Das Vorliegen von Assoziation wird durch das Verhalten von LiJ, LiNO<sub>3</sub> und NaJ in Eg. wahrscheinlich gemacht, während die B. von Solvaten durch die Isolierung der folgenden Verbb. bewiesen wird: LiCl, 3CH<sub>3</sub>·OH (Journ. Chem. Soc. London 103. 1904; C. 1914. I. 333). — LiBr, 3CH<sub>3</sub>·OH, weiße Krystalle, bei -10° beständig. — LiJ, 3CH<sub>3</sub>·OH, gelblich, bei 14° beständig. — LiBr, 4C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·OH, Tafeln, bei gewöhnlicher Temp. beständig. — LiJ, 4C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·OH, farblose Tafeln, unter 10° beständig. — LiCl, 4C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·OH, farblose Tafeln, unter 0° beständig. — LiBr, 4C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·OH, bei 0° beständig. — LiCl, 4C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>·OH, Tafeln bei -40° erhalten. — LiBr, 4C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>·OH, Tafeln, nur unter -10° beständig. — LiJ bildet mit Isobutylalkohol eine nur unter -15° beständige Verb. — LiCl und LiBr scheinen mit Isoamylalkohol nicht isolierbare Verbb. zu bilden. — LiJ, 4C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>·OH, Tafeln, unter -10° beständig. — NaJ, 3C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, farblose oder gelbliche Nadeln, bei 17° beständig. Alle diese Verbb. sind sehr zerfließlich; ihre Beständigkeit nimmt vom Methylalkohol zum Amylalkohol und vom Jodid zum Chlorid ab. Entgegen der Reihenfolge bei den organischen Ammoniumsalzen nimmt die Assoziation vom Jodid zum Chlorid ab, doch hängt die Assoziation wieder wesentlich von der DE. des Lösungsmittels ab. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1777—86. Juli. Sheffield. Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

William Ernest Stephen Turner und Solomon English, *Die Natur der Molekularassoziation. Ihre Beziehung zur chemischen Verbindung*. Da Gemische von nichtassoziierten Alkyl- und Arylhalogeniden in Bzl. und solche von Alkyl- und Arylhalogeniden oder Anthracen mit assoziierten Ammoniumsalzen (vgl. vorst. Ref.) in Chlf. oder Bromoform keine Veränderung der Mol.-Geww. erkennen lassen, scheint der *osmotische Druck eines Gemisches* indifferenten Stoffe gleich der Summe der osmotischen Drucke der einzelnen Bestandteile zu sein. Assoziierte Salze rufen in einem neutralen Lösungsmittel keine gegenseitige Dissoziation, sondern eher eine erhöhte Assoziation hervor; bei assoziierten organischen Verbb. wie Benzoesäure und Essigsäure ist zwar keine gesteigerte Assoziation, aber ebenso wenig eine gegenseitige Dissoziation in neutralen Fl. zu beobachten. Die B. von *Perjodiden* kann nicht mit der Molekularassoziation zusammenhängen, da nur die Halogenide Perjodide bilden, die selbst wieder in Bromoform stark assoziiert sind. Während also assoziierte Stoffe chemisch sehr aktiv sind (B. der Perjodide), hängt die B. von Verbb. nicht von der Assoziation der Bestandteile ab (Phenol und  $\alpha$ -Naphthylamin in Bzl.). Die Kräfte, welche *Molekularverbb.* erzeugen, scheinen vielmehr nach Ursprung oder Wrkg. von der Ursache der physikalischen oder *Molekularassoziation* verschieden zu sein; letztere dürfte in höherem Maße als jene elektrischer Natur zu sein, denn sie hängt weniger von der Ggw. von Elementen hoher Valenz, als von der deutlich negativer Gruppen ab und ist wesentlich durch die dielektrische Natur des Lösungsmittels bestimmt, während andererseits die stark assoziierende Kraft von Nitraten keine chemische Rk. mit dem so aktiven Jod auszulösen vermag. — Isoliert wurde *Tetraisoamylammoniumheptajodid*, (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>4</sub>NJ<sub>7</sub>, dunkelgrüne Prismen aus Chlf. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1786—1804. Juli. Sheffield. Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

Walther Sorkau, *Zur Kenntnis des Überganges von der geordneten zur Turbulenzströmung in Capillarröhren*. I. (Vgl. S. 1.) In Benzylalkohol hat Vf. eine Substanz gefunden, die durch die Capillare seines Turbulenzviscosimeters mit geordneter, POISEUILLEScher Reibung fließt. Der Übergang von der geordneten zur turbulenten Strömung wird durch allmähliche Erhöhung der Temp. erreicht. Beobachtet wurde bei 25, 30, 35, 40, 45, 50°. Die Geschwindigkeiten, die in den Capillarröhren erzeugt werden müssen, um den Übergang von der POISEUILLESchen zur turbulenten Strömungsart zu erreichen, nehmen mit zunehmender Temp. ab. Eine von REYNOLDS für Viscositätsmessungen angegebene Konstante wächst bei Benzylalkohol mit der Temp. (Physikal. Ztschr. 15. 768—72. 15/8. [15/6.] Buenos Aires. Chem. Abtlg. am Instituto Nacional del Profesorado Secundario.) BYK.

William Alexander Osborne und Lilia Charlotte Jackson, *Gegendiffusion in wässriger Lösung*. Es wurde eine „Gegendiffusion“ beobachtet bei folgender Versuchsanordnung: Es befinden sich zwei Lsgg. vertikal übereinander und stehen miteinander nur an einer relativ kleinen Grenzfläche in Kontakt. Beide enthalten  $\frac{1}{10}$ -n. NaCl und außerdem die untere Ammoniumsulfat in 3fach molarer Konzentration. Dann läßt sich nach einigen Tagen außer der Diffusion des Ammoniumsulfats in die obige Lösungsschicht eine Gegendiffusion des NaCl aus der oberen Schicht in die untere beobachten, so daß die untere über  $\frac{1}{10}$ -n. ist, und die obere entsprechend in der Konzentration herabgesetzt. Ist die Konzentration des Körpers in der unteren Schicht größer, so findet die Gegendiffusion des beiden Schichten gemeinsamen Körpers mit größerer Geschwindigkeit statt. Vf. geben auch Belege für NaCl und Rohrzucker und Glucose-Harnstoff. (Biochem. Journ. 8. 246—49. Juni. [4/5.] Physiological Lab. Melbourne.) FRANCK.

E. Warburg, *Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen*. IV. *Einfluß der Wellenlänge und des Druckes auf die photochemische Ozonisierung*. (Vgl. Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1913. 644; C. 1913. II. 564.) Unter der Annahme, daß bei der photochemischen Ozonisierung des Sauerstoffs der primäre Prozeß nach der Gleichung  $O_2 = O + O$ , der sekundäre nach der Gleichung  $2O + O_2 = 2O_3$  verläuft, ergibt sich die durch eine absorbierte g-Calorie gebildete Ozonmenge 1. für die Wellenlänge  $\lambda = 0,209 \mu$  und den Druck  $P = 125 \text{ kg/qcm}$  in naher Übereinstimmung mit dem EINSTEINSchen Gesetz, 2. für  $\lambda = 0,253 \mu$  im Widerspruch mit diesem Gesetz kleiner als für  $\lambda = 0,209 \mu$ , und zwar bei  $125 \text{ kg/qcm}$  gleich 55%, bei  $300 \text{ kg/qcm}$  gleich 29% des theoretischen Wertes, 3. im Widerspruch mit diesem Gesetz, welches einen Druckeinfluß nicht vorsieht, mit wachsendem Sauerstoffdruck abnehmend, nämlich bei  $300 \text{ kg/qcm}$  für  $\lambda = 0,209 \mu$  und  $0,253 \mu$ , bzw. 88 und 53% des Wertes bei  $125 \text{ kg/qcm}$ . Die EINSTEINSche Theorie ist daher jedenfalls zu modifizieren, wenn sie den Tatsachen gerecht werden soll. Vf. will zu diesem Zweck die erste Annahme von EINSTEIN beibehalten, daß bei der Absorption jedesmal ein Energiequantum aufgenommen wird. Dagegen läßt er die zweite fallen, daß alle absorbierenden Moleküle zers. werden. Nach dem Vf. ist  $p = \frac{\lambda}{1,98 c} \cdot f(\lambda, P)$ ; dabei bezeichnet  $c$  eine Konstante,  $f$  eine näher zu bestimmende Funktion von  $\lambda$  u.  $P$ . Nach EINSTEIN wäre  $f$  allgemein gleich 1. Bei der photochemischen Ammoniakzers. nach dem Schema  $NH_3 = N + H_2$  würde aus der Tatsache, daß  $NH_3$  durch  $\lambda = 0,209 \mu$  zers. wird, ein unwahrscheinlich kleiner Wert der Zersetzungswärme bei isochorer und isothermer Spaltung hervorgehen. Vf. hält daher den Elementarprozeß  $NH_3 = NH_2 + H$  für wahrscheinlicher. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1914. 872—85. 30/7.) BYK.

**Max Planck**, *Eine veränderte Formulierung der Quantenhypothese*. Nachdem Vf. schon früher (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1911. 723; C. 1911. II. 744) die quantenhafte Absorption bei der Bewegung von Oszillatoren im Strahlungsfeld hat fallen lassen, nimmt er nunmehr auch die Emission als stetig an. Die zur Ableitung seines Energieverteilungsgesetzes erforderliche Unstetigkeit verlegt er in die Zusammenstöße der Oszillatoren u. der freien Partikeln. Ein Zusammenstoß soll nur und immer dann erfolgen, wenn das Prod. der Geschwindigkeit und des Minimalabstands des Oszillatormittelpunkts von der geradlinigen Bahn der herankommenden Partikel kleiner ist als eine gewisse Konstante. Der Oszillator soll beim Zusammenstoß seine ganze augenblickliche Schwingungsenergie an die Partikel abgeben, während die Partikel nur das größte Vielfache des Energiequantums  $h\nu$ , welches in ihrer kinetischen Energie enthalten ist, an den Oszillator abgibt. Die Betrachtung der Zustandsänderungen und der stationären Energieverteilung von diesem Standpunkt aus führt dann wieder zum PLANCK'schen Gesetz der Energieverteilung. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1914. 918—23. 30/7. [23/7.]) BYK.

**W. W. Coblentz**, *Bemerkung über die Konstante der Gesamtstrahlung eines schwarzen Körpers*. Vf. benutzt zur Best. dieser Konstante einen dünnen Metallstreifen, der zugleich als Empfänger für die Strahlung wie als Erhitzer dient, um eine am Galvanometerauschlag erkennbare, der absorbierten Strahlung gleiche Energiemenge elektrisch zu erzeugen. In Verb. mit einer Bi-Ag-Thermosäule ist das Instrument so empfindlich, daß man ein D'ARSONVAL'sches Galvanometer gebrauchen kann. (Physikal. Ztschr. 15. 762—64. 15/8. [2/7.] Washington.) BYK.

**H. Guilleminot**, *Über den Koeffizienten der Diffusion von X-Strahlen durch Substanzen von leichtem Atomgewicht (insbesondere organische Substanzen)*. Vf. hat früher gezeigt (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1092; C. 1911. I. 1781), daß die von organischen Substanzen abgegebenen Sekundärstrahlen fast ausschließlich aus gestreuten Primärstrahlen bestehen, und daß der Diffusionskoeffizient  $z$  in der Formel  $I_s = z I_0 \frac{1-K}{2} \frac{2l}{2}$  ( $I_s$  = Intensität des gestreuten X-Strahlenbündels,  $I_0$  = anfängliche Intensität,  $K$  = Koeffizient der Absorption des Bündels durch eine Schicht von der Dicke  $l$ , u.  $l$  = Dicke der Schicht) für fast alle monochromatischen X-Strahlenbündel der gleiche ist. Durch neue Verss. (Messung der Sekundärstrahlung, die von der Emergenzseite von Paraffinfiltern emittiert wird) konnte der letztgenannte Satz bestätigt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 56—59. [6/7.\*]) BUGGE.

**K. Fajans**, *Über die Endprodukte radioaktiver Zerfallsreihen*. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 449—52. 15/7. [21.—24/5.\*]. — C. 1914. II. 603.) BUGGE.

**Julius Berend Cohen**, *Stellungsisomerie und optische Aktivität*. Kürzlich hat FRANKLAND (Journ. Chem. Soc. London 101. 654; C. 1912. II. 177) seine Hebelarmtheorie zur Erklärung des Zusammenhanges zwischen *Konstitution* und *Drehungsvermögen* arom. Verbb. wieder aufgenommen und sie durch einige Daten aus den Unterss. des Vfs. über die Mentylester substituierter Benzoesäuren zu stützen versucht. Während nun schon der größere Teil der Daten von FRANKLAND als der Theorie widersprechend nicht benutzt werden konnte, läßt sich auch für den anderen Teil zeigen, daß in ihm keine einzige Reihe von Stellungsisomeren vorkommt, die sich im Einklang mit dieser Theorie befindet. Aus sämtlichen Daten läßt sich die einfachere Beziehung ableiten, daß der Einfluß einer Gruppe um so

größer ist, je näher sie der aktiven Gruppe steht, und daß dieser Einfluß je nach der Natur des Substituenten positiv oder negativ sein kann. Die Drehung eines Substitutionsprod. nähert sich der der Stammverb., wenn sich der Substituent genügend weit von der aktiven Gruppe entfernt. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1892—95. Juli. Leeds. Univ.)

FRANZ.

**Arnaud de Gramont**, *Allgemeine Beobachtungen über die letzten Linien der Elemente in verschiedenen Lichtquellen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1364; C. 1914. I. 454.) Die Linien, welche bei abnehmender Konzentration des sie emittierenden Elements als letzte verschwinden, brauchen nicht immer mit den sog. Hauptlinien der Elemente identisch zu sein, d. h. mit den Linien, die im Funkenspektrum die photographische Platte am stärksten beeinflussen oder bei abnehmender Expositionsdauer als letzte sich photographisch bemerkbar machen. Wohl aber fallen sie mehr oder weniger genau mit den durch die Unterss. von PFLÜGER konstatierten Maxima der Energieverteilung im Spektrum zusammen. Um festzustellen, welche Rolle die Temp. bei dem Auftreten der letzten Strahlen spielt, untersuchte Vf. diese Linien im Spektrum von etwa 40 einfachen Körpern in Lichtquellen von abnehmender Temp. (kondensierter Funken mit Selbstinduktion, ohne Selbstinduktion, nichtkondensierter Funken, Bogen, Sauerstoff-Acetylenegebläse, Sauerstoff-Leuchtgasgebläse). Die Unterss. führten zur Aufstellung folgender Regeln, die im Original an Hand der experimentellen Ergebnisse im einzelnen erläutert werden: 1. Wenn in Quellen von verschiedener Temp. die Linien eines Elements nicht dieselbe Empfindlichkeit behalten, so finden sich die letzten Linien stets unter einer sehr kleinen Anzahl von Linien, die schon im kondensierten Funken eine große Empfindlichkeit aufweisen. 2. Die Linien von größter Empfindlichkeit sind umso weniger brechbar, je niedriger die Temp. (oder der Energiebetrag) der Quelle ist. Für die meisten Elemente (Alkalimetalle, Gallium, Indium, Thallium, Kupfer, Silber, Blei u. s. w.) bleiben die letzten Linien in allen untersuchten Quellen die gleichen. Eine Ausnahme macht nur die gewöhnliche Flamme des Bunsenbrenners. Nur auf die unmittelbare Umgebung des blauen Kegels lassen sich hier die oben genannten Regeln anwenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 5—12. [6/7.\*])

BUGGE.

**C. de Watteville**, *Über ein neues Verfahren zur Untersuchung des Spektrums des elektrischen Funkens.* Wenn ein elektrischer Funke zwischen zwei Leitern überspringt, so beobachtet man zunächst einen die Entladung einleitenden Lichtstrahl, auf den dann eine Entw. von Metaldampf folgt, der längere Zeit wie eine Aureole leuchtend bleibt. Vf. untersuchte das Spektrum dieser Aureole unter Ausschaltung der anfänglichen Lichtstrahlerscheinung. Zu diesem Zwecke wurde eine Versuchsanordnung gewählt, bei welcher der Metaldampf der Einw. des Stromes, welcher ihn erzeugte, entzogen wurde, so daß die Bedingung eines allmählichen Erkaltes dieses Dampfes gegeben war; wegen apparativer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Die so erhaltenen Spektren sind von Interesse, da sie einen Vergleich mit den Spektren verschiedener Himmelskörper ermöglichen, deren Erkalten eine wichtige Rolle für die Erklärung der Veränderlichkeit ihrer Lichtemission spielt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 30—32. [6/7.\*])

BUGGE.

**Manne Siegbahn**, *Über den Zusammenhang zwischen Absorption und Wellenlänge bei Röntgenstrahlen.* Bei Aluminium läßt sich die Absorption als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  durch  $A\lambda^x$  darstellen, wobei  $A$  u.  $x$  Konstanten sind. Dieselbe Formel scheint auch für andere Metalle und Gase (C, Mg, Fe, Luft,  $SO_2$ ,  $C_2H_2$ , Br,  $CH_3J$ ) außerhalb des Gebietes der selektiven Absorption mit demselben Wert von  $x$  (nahezu 3) zu gelten. Hieraus läßt sich das Gesetz von BARKLA und SADLER

ableiten, nach denen das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten für eine gewisse homogene Strahlung in zwei verschiedenen Elementen unabhängig von der Wellenlänge ist, sowie das Gesetz von OWEN, nach dem die Absorbierbarkeit der charakteristischen Strahlungen in einem Gase umgekehrt proportional der fünften Potenz des At.-Gew. des strahlenden Elements ist. (Physikal. Ztschr. 15. 753—56. 15/8. [10/7.] Lund [Schweden]. Physikal. Inst.) BYK.

Hubert Frank Coward und Frank Brinsley, *Die Verdünnungsgrenzen der Entzündbarkeit von Gasgemischen*. Teil I. *Die Bestimmung der Verdünnungsgrenzen*. Teil II. *Die unteren Grenzen für Wasserstoff, Methan und Kohlenoxyd in Luft*. (Vgl. S. 293.) Die bisherigen Best. der Verdünnungsgrenze entflammbarer H-Luft- und H-O-Gemische können keine übereinstimmenden Resultate haben, da ihnen sehr verschiedene Bedeutungen des Wortes Entzündbarkeit zugrunde liegen. Setzt man fest, daß ein Gasgemisch bei bestimmtem Druck und bestimmter Temp. als entzündbar angesehen werden soll, wenn sich in ihm eine Flamme unbeschränkt fortpflanzt, ohne daß Druck und Temp. des unverbrannten Teiles geändert werden, so können befriedigende experimentelle Ergebnisse erhalten werden, wenn die folgenden Versuchsbedingungen innegehalten werden. Das Gefäß muß freie Ausdehnung der h. Verbrennungsprodd. unter Vermeidung einer Kompression des unverbrannten Gases erlauben und so groß sein, daß die Flamme ohne erhebliche Abkühlung durch die Wandungen fortschreiten kann; dabei muß der Weg der Flamme so groß sein, daß ihre weitere Ausbreitung ohne Zweifel von der Anfangszündung unabhängig ist. Ferner kann die Geschwindigkeit der Flamme kleiner sein als die der Konvektion, so daß die Flamme sich nicht der Schwere entgegen bewegen kann; ein solches Gas ist dennoch entflammbar, wenn die Flamme in ihm unbegrenzt aufwärts wandert. Unter diesen Voraussetzungen wurde die untere Entflammungsgrenze von mit Wasserdampf gesättigten Luftgemischen bei 17—18° und gewöhnlichem Druck zu 4,1% Wasserstoff, 5,3% Methan und 12,5% Kohlenoxyd gefunden. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1859—85. Juli. Manchester. Univ. Technol. Fakultät.) FRANZ.

## Anorganische Chemie.

Abonnenc, *Einfluß des Tellurs auf die Lichtempfindlichkeit des Selens*. Sorgfältig gereinigtem Selen wurden verschiedene Mengen von Tellur zugesetzt. Die so erhaltenen Zellen, die der Einw. von Strahlen von verschiedener Wellenlänge ausgesetzt waren, wurden in bezug auf ihre Empfindlichkeit untersucht. Die Resultate zeigen, daß die relative Empfindlichkeit für die verschiedenen Strahlungen sich ziemlich stark mit dem %-Gehalt des Te im Se ändert. Während z. B. eine Zelle aus reinem Se empfindlicher für Grün als für Rot ist, zeigt eine Zelle aus Se mit 1% Te für beide Strahlenarten annähernd die gleiche Empfindlichkeit; bei steigendem Te-Gehalt wird die Empfindlichkeit für Rot immer größer als für Grün. Die Empfindlichkeit für weißes Licht nimmt mit steigendem Te-Gehalt immer mehr ab, ebenso wie die für grünes Licht. Die Ggw. von Seleniden sowohl in reinem Se als auch in Te-haltigem ist ohne merkbaren Einfluß auf die Lichtempfindlichkeit. Die Ergebnisse dieser Arbeit klären mancherlei Unstimmigkeiten in den Beobachtungen verschiedener Forscher über die Lage des Empfindlichkeitsmaximums auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 41—43. [6/7.\*]) BUGGE.

Otto Hönigschmid, *Revision des Atomgewichtes des Urans*. Über den Hauptteil der vorliegenden Arbeit ist schon S. 1028 berichtet worden; bezüglich des

zweiten Teiles: *Über das Atomgewicht des Uranbleis* vgl. S. 691. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 452—58. 15/7. [21.—24/5.\*] Prag.)  
BUGGE.

**Kasimir Fajans und Helene Towara**, *Über ein neues langlebiges Glied der Wismutplejade*. Vff. glauben, im Wismut aus Rückständen der Radiumgewinnung (Joachimsthaler Pechblende) ein neues,  $\alpha$ -Strahlen emittierendes Glied der Wismutplejade gefunden zu haben, dessen Halbwertszeit ca.  $10^8$  Jahre (obere Grenze) betragen soll (vgl. folgendes Ref.). (Die Naturwissenschaften 2. 685—86. 10/7. [27/6.] Karlsruhe. Inst. f. phys. Chem.)  
BUGGE.

**K. Fajans**, *Aktivität des Wismuts*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Neue Verss. haben ergeben, daß die Aktivität des *Wismutpräparates* aus Joachimsthaler Pechblende zum Teil von *Ionium* herrührt, das bei den chemischen Operationen das Bi begleitet; die Mitteilung, daß es sich hier um ein neues  $\alpha$ -Strahlen aussendendes Element handelt, kann daher einstweilen nicht aufrecht erhalten werden. (Chem.-Ztg. 38. 1032. 22/8. [31/7.] Karlsruhe.)  
BUGGE.

**H. Seemann**, *Das Röntgenspektrum des Platins*. Die von verschiedenen Autoren gemessenen breiten kontinuierlichen Banden im Pt Röntgenspektrum hat Vf. in eine große Anzahl Linien aufgelöst, desgleichen einige bisher einfach erscheinende Linien in mehrere. (Physikal. Ztschr. 15. 794—97. 15/9. [7/8.] Würzburg. Physikal. Inst. d. Univ.)  
BYK.

## Organische Chemie.

**G. Chavanne**, *Einige Beobachtungen über die Acetylendichloride*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 287; C. 1912. II. 1005.) Die Arbeiten von MICHAEL, PFEIFFER und FRANKLAND haben inzwischen ergeben, daß im Gegensatz zu der Hypothese von WISLIGENUS bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf die beiden Acetylendichloride die trans-Eliminierung die Regel ist. Daher ist die Verb. vom Kp. 60,25°, D.<sup>15</sup> 1,2913, F. —80,5°, Mol.-Refr. 20,25 als das cis Isomere zu betrachten; dasselbe reagiert mit der alkoh. Kalilauge etwa zwanzigmal rascher, als das trans Isomere. Das im Gleichgewichtszustand befindliche Gemisch der beiden Isomeren enthält also ca. 80% des cis und 20% des cis-trans Isomeren. — Dieses im Gleichgewicht befindliche Gemisch der beiden Acetylendichloride bildet sich auch, wenn man das *s. Dichlordibromäthan*,  $\text{CHClBr} \cdot \text{CHClBr}$ , in Ggw. von A. mit granuliertem Zn behandelt. — In der Erwartung, zu dem Dichlorbernsteinsäurenitril und weiterhin zur rac. oder nicht spaltbaren inakt. Dichlorbernsteinsäure zu gelangen, hat Vf. auf das Dichlordibromäthan KCN in Ggw. von A. einwirken lassen, dabei aber nur das *Bromdichloräthan*,  $\text{CClBr} : \text{CHCl}$ , Kp. 113—113,5°, erhalten.

Weiter hat Vf. den Mechanismus der Fixierung des Broms durch die beiden Acetylendichloride studiert. Die Verss. wurden bei 12,5° im Licht bei Ausschluß eines Lösungsmittels ausgeführt und ergaben eine Bestätigung der Beobachtungen von HERZ und RATHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2588; C. 1913. II. 1656), wonach die Anlagerung des Broms an das cis-trans Isomere etwa zweimal rascher erfolgt, als die Anlagerung an das cis Isomere. Die Anlagerung des Br verläuft indessen nicht glatt; die Natur der Störung konnte bisher nicht aufgeklärt werden. (Bull. Soc. Chim. Belgique 28. 234—40. Juli.)  
DÜSTERBEHN.

**G. Chavanne und J. Vos**, *Die Äthylenisomerie der Acetylendijodide*. (Bull. Soc. Chim. Belgique 28. 240—44. Juli. — C. 1914. II. 203.)  
DÜSTERBEHN.



**Hermann Leuchs**, *Über Keto-Enolautomeric. Erwiderung an Hrn. K. H. Meyer*. Veranlaßt durch einige Bemerkungen von K. H. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 831; C. 1914. I. 1554), hebt Vf. das Wesentliche seiner früheren Arbeit über die stereochemische Behandlung der Keto-Enolfrage (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2435; C. 1913. II. 1051) nochmals hervor. Durch die Verss. ist festgestellt, daß auch bei *Ketonen* Halogen durch gewöhnliche Substitution in  $\alpha$ -Stellung gelangen kann. Eine asymm. Synthese anzunehmen, liegt kein Anlaß vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2528—30. 26/9. [11/7.]) JOST.

**P. A. Levene** und **C. J. West**, *Reinigung und Schmelzpunkte gesättigter aliphatischer Säuren*. Die gesättigten Fettsäuren mit 11—16 C-Atomen wurden durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Aceton gereinigt und auf ihren F. untersucht. Die folgenden FF. wurden ermittelt: *Undecylsäure*,  $C_{10}H_{21} \cdot CO_2H$ , 29—30°; *Laurinsäure*,  $C_{11}H_{23} \cdot CO_2H$ , 47,5—48°; *Tridecylsäure*,  $C_{12}H_{25} \cdot CO_2H$ , 50—51°; *Myristinsäure*,  $C_{13}H_{27} \cdot CO_2H$ , 57,5—58°; *Pentadecylsäure*,  $C_{14}H_{29} \cdot CO_2H$ , 53—54°; *Palmitinsäure*,  $C_{15}H_{31} \cdot CO_2H$ , 63,5—64°. — Undecylsäure hat  $Kp_{15}$  164°; ihr Amid, Krystalle aus absol. A., schm. bei 103°. — Tridecylsäure hat  $Kp_{17}$  202—203°. — Von  $\alpha$ -Oxy-palmitinsäure, die als Ausgangsmaterial für die Darst. von Pentadecylsäure diente (Journ. of Biol. Chem. 16. 475; C. 1914. I. 1070), wurden der Methyl- u. Äthylester dargestellt. Ersterer,  $C_{17}H_{34}O_2$ , farblose Krystalle aus Aceton, schmilzt bei 59—60°; letzterer,  $C_{18}H_{36}O_2$ , Krystalle aus absol. A., schm. bei 55,5—56,5°. (Journ. of Biol. Chem. 18. 463—67. August. New York. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

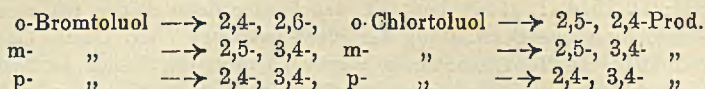
**Max Samec**, *Die kolloiden Zustandsänderungen der Stärke*. Es wird im wesentlichen eine zusammenfassende Darst. der Arbeiten des Vfs. über die *physikalische Chemie des unveränderten Stärkekorns* gegeben (vgl. Kolloidchem. Beih. 3. 123; 4. 132; 5. 141; 6. 23; C. 1912. I. 1384; 1913. I. 632; 1914. I. 37; II. 719). — Nachzutragen sind die Unterss. von SAMEC und S. JENČIĆ über das *Löslichwerden der Stärke*: Bei Gewinnung l. Stärke durch Einw. verd. SS., die wohl in einer Hydrolyse begründet ist, tritt eine Verkleinerung der Molargröße auf, die mit einem Verlust der inneren Reibung verbunden ist. (Int. Z. Biol. 1. 173—88. 26/6. [26/3.] Physikal.-chem. Abt. d. Biolog. Versuchsanstalt Wien.) FRANCK.

**Philip A. Shaffer**, *Beobachtungen über Kreatin und Kreatinin*. Detaillierte Vorschriften zur colorimetrischen Best. des Kreatinins in Harn, Blut u. Gewebe-extrakten mit Hilfe von Pikrinsäurelsg. u.  $K_2Cr_2O_7$ , nebst Angaben über die Umwandlung von Kreatin in Kreatinin. — Hundeblutserum enthält normalerweise 0,001—0,002% Kreatinin; im Skelettmuskel verschiedener Tiere (Hund, Katze, Rind) wurden ca. 6 Stdn. nach dem Tode 0,005—0,015% Kreatinin gefunden. (Journ. of Biol. Chem. 18. 525—40. August.) HENLE.

**Manrice H. Givens**, *Notizen über Allantoin*. In wss. Lsg. erleidet *Allantoin* allmählich spontane Zers., aber nur sehr langsam. Durch Alkalien wird es rasch zerstört; ebenso durch Fäkalbakterien. Aus saurem Harn verschwindet Allantoin nur sehr langsam; aus alkal. verhältnismäßig rasch. — Bei der Best. des Allantoins im Harn ist es möglich, den durch Hg-Na-Acetat erzeugten Nd. lange Zeit stehen zu lassen u. ihn bei Gelegenheit mit anderen ähnlichen Ndd. weiter zu verarbeiten. (Journ. of Biol. Chem. 18. 417—24. August. Ithaca, New York. CORNELL University Medical College.) HENLE.

**Julius Berend Cohen** und **Colin James Smithells**, *Die Chlorierung und Bromierung substituierter Toluole* (vergl. Journ. Chem. Soc. London 105. 501;

C. 1914. I. 1643). Bei der Chlorierung der *Monobromtoluole* und der Bromierung der *Monochlortoluole* in Ggw. von Al-Hg-Paar wurden aus:



erhalten, so daß sich nur bei den o-Verbb. ein Unterschied im Verlauf der Rk. zeigt. Zur Identifizierung der Prodd. wurden die zu erwartenden Disubstitutionsprodd. des Toluols dargestellt und durch die FF. einer Reihe von Derivaten charakterisiert:

	Chlor- bromtoluol	Mononitro- derivat	Dinitro- derivat	Sulfo- chlorid	Sulfamid	Chlorbrom- benzoesäure
2,3-	18°	44—45°	89—93°	81—84°	200—201°	165°
2,4-	fl.	65—66°	110—111°	79°	186°	166—167°
2,5-	fl.	68—69°	109—110°	45—46°	192°	155—156°
2,6-	fl.	50—52°	143—144°	70°	205°	143°
3,4-	fl.	72°	101—102°	161°	191—192°	218°
3,5-	26—27°	69—71°	92°	fl.	178°	189—190°

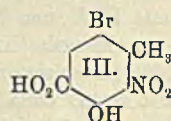
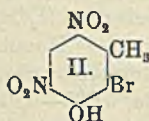
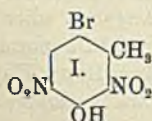
  

	Bromchlor- toluol	Mono- nitroderivat	Dinitro- derivat	Sulfo- chlorid	Sulfamid	Bromchlor- benzoesäure
2,3-	4—5°	58—59,5°	81°	70—71°	224°	143°
2,4-	fl.	64—65°	124,5°	84°	186°	154—155°
2,5-	fl.	66—67°	117,0°	49—50°	201°	153°
2,6-	fl.	50—52°	143—144°	70°	205°	143°
3,4-	fl.	67,5°	127,0°	87—88°	204,5°	214°
3,5-	fl.	69—71°	92°	fl.	178°	189—190°

(Journ. Chem. Soc. London 105. 1907—16. Juli. Leeds. Univ.)

FRANZ.

Ivan Richard Gibbs und Philip Wilfred Robertson, *Versuche über die Wanderung von p-Halogenatomen in Phenolen*. Die beim Nitrieren einiger p-Halogenphenole eintretende Verschiebung des Halogens in die o-Stellung (Journ. Chem. Soc. London 101. 1961; C. 1913. I. 401) bleibt beim 6-Brom-4-nitro-m-kresol aus, denn das Prod. (I.) ist von dem Bromderivat des 4,6-Dinitro-m-kresols (II.) ver-



schieden, das aber auch unter Wanderung des Broms aus 4,6-Dibrom-m-kresol entsteht, wobei in dem wahrscheinlich als Zwischenprod. gebildeten 2,4-Dibrom-6-nitro-m-kresol noch das in 4 stehende Br durch NO<sub>2</sub> ersetzt wird. Unter geeigneten Bedingungen verhält sich 6-Brom-3-oxy-p-toluylsäure normal gegen HNO<sub>3</sub>; es können aber bei anderen Bedingungen unter Verlust des Carboxyls 6-Brom-4-nitro-, 6-Brom-2-nitro- und 2,6-Dinitro-m-kresol erhalten werden, ohne daß hierbei eine Verschiebung des Br erfolgt. Die Konstitution der entstehenden Bromnitro-3-oxy-p-toluylsäure (III.) folgt aus der Isomerie mit dem Bromderivat der 6-Nitro-3-oxy-p-toluylsäure, die des 2,6-Dinitro-m-kresols aus der B. aus 6-Nitro-m-kresol, während aus 4-Nitro-m-kresol das isomere 4,6-Dinitro-m-kresol entsteht, und beide von der 2,4-Dinitroverb. verschieden sind.

Experimentelles. 4,6-Dibrom-m-kresol, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>OBr<sub>2</sub>, erhält man, wenn man

Acet-m-toluidid in Eg. durch 2 Mol. Brom in 4,6-Dibromacet-m-toluidid verwandelt, dieses durch sd. verd. HCl hydrolysiert und das diazotierte Dibrom-m-toluidin in W. erhitzt, weiße Nadeln aus verd. Eg., F. 55°. — 2,6-Dinitro-m-kresol,  $C_7H_6O_5N_2$ , aus 6-Nitro-m-kresol u. 1 Mol.  $HNO_3$  in k. Eg. oder aus 6-Brom-3-oxy-p-toluylsäure beim Nitrieren, Krystalle aus verd. Eg., F. 74°. — 4,6-Dinitro-m-kresol,  $C_7H_6O_5N_2$ , aus 4-Nitro-m-kresol in Eg. u. 1 Mol.  $HNO_3$ , gelbe Krystalle aus verd. Eg., F. 60°. — 6-Brom-2-nitro-m-kresol,  $C_7H_6O_5NBr$ , aus 6-Brom-3-oxy-p-toluylsäure beim Nitrieren in wss. Eg. in geringer Menge, gelbe Krystalle aus verd. Eg., F. 105°. — 6-Brom-4-nitro-m-kresol,  $C_7H_6O_5NBr$ , aus 4-Nitro-m-kresol und 1 Mol. Br in Eg. oder aus 6-Brom-3-oxy-p-toluylsäure beim Nitrieren in wss. Eg., gelblichgrüne Nadeln aus verd. Eg., F. 127°, zl. in W. — 6-Chlor-4-nitro-m-kresol,  $C_7H_6O_5NCl$ , aus 4-Nitro-m-kresol in Eg. beim Einleiten der berechneten Menge Cl, aus 6-Chlor-m-kresol in Eisessig und  $HNO_3$  oder aus 6-Chlor-3-oxy-4-toluylsäure in wss. Eg. und  $HNO_3$ , gelblichgrüne Nadeln aus verd. Eg., F. 89°, läßt sich nicht nitrieren. — 2-Brom-4,6-dinitro-m-kresol,  $C_7H_6O_5N_2Br$  (II.), aus 4,6-Dinitro-m-kresol beim Bromieren, aus 4,6-Dibrom-m-kresol, 2,4-Dibrom-6-nitro-m-kresol, 2,6-Dibrom-m-kresol und 2,4,6-Tribrom-m-kresol beim Nitrieren, Krystalle aus verd. Eg., F. 104°. — 6-Brom-2,4-dinitro-m-kresol,  $C_7H_6O_5N_2Br$ , aus 6-Brom-4-nitro-m-kresol beim Nitrieren, gelbe Krystalle aus verd. Eg., F. 78°. — 2-Brom-6-nitro-3-oxy-p-toluylsäure,  $C_8H_6O_6NBr$ , aus 6-Nitro-3-oxy-p-toluylsäure bei vorsichtigem Bromieren in der Kälte, fast weiße Krystalle aus verd. Eg., F. 203°, in Ggw. von W. entsteht in der Kälte hauptsächlich 2,4-Dibrom-6-nitro-m-kresol, beim Erwärmen auch Tribromtoluchinon. — 6-Brom-2-nitro-3-oxy-p-toluylsäure,  $C_8H_6O_6NBr$  (III.), aus 6-Brom-3-oxy-p-toluylsäure beim Nitrieren in k. Eg., gelbe Krystalle aus verd. Eg., F. 178°. — Bei der Darst. von 6-Brom-3-oxy-p-toluylsäure bromiert man den Methylester der 3-Oxy-p-toluylsäure in k. Eg. unter Ausschluß von W. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1885—92. Juli. South Kensington. Imperial College of Science and Technol.) FRANZ.

**Richard Kempf und Hans Moehrke, Chlorierungen mit Königswasser. Darstellung von Chloranil und Bromanil aus Phenol.** Die Mitteilung von DATTA und FERNANDES (S. 124) über Chlorierungen mit Königswasser veranlassen die Vff., über Verss. zu berichten, die bisher nur in der Patentliteratur (DRP. 256034; C. 1913. I. 758) und nur unvollkommen veröffentlicht worden sind (vgl. GLUND, KEMPF, Journ. Chem. Soc. London 103. 1530; C. 1913. II. 1569). Benzol liefert mit überschüssigem Königswasser ein Gemisch von Chlorbenzolen, aus dem sich das p-Dichlorbenzol als eines der Hauptprodd. isolieren läßt. Naphthalin liefert gleichfalls ein Gemisch von Chlorprodd. Andere Verbb., wie Brenzcatechin, 3-Nitro-brenzcatechin und Traubenzucker werden in erheblichem Maße zu Oxalsäure abgebaut. Dagegen werden Chloranil, Anthrachinon, Dinitrochlorbenzol, Phthalsäureanhydrid und Bernsteinsäure selbst von konz. Königswasser und bei längerem Kochen nicht merklich angegriffen. Eine Reihe aromatischer Verbb. geht bei der Einw. von Königswasser mehr oder weniger glatt in Chloranil über, so namentlich Phenol und eine Anzahl seiner Derivate, z. B. o- und p-Nitrophenol, Pikrinsäure, o- u. p-Chlorphenol, 2,4,6-Trichlorphenol, ferner Hydrochinon, Salicylsäure, Aspirin, Sulfanilsäure usw. Die Rk. bietet ein für die Darst. von Chloranil aus Phenol sehr geeignetes Verf. Zu seiner Ausführung übergießt man Phenol mit konz. Königswasser, mildert die anfangs heftige Rk. durch Wasserkühlung und erwärmt dann längere Zeit auf dem Wasserbade, bis sich das Chloranil abgeschieden hat. Das so gewonnene Prod. ist frei von Trichlorchinon. Statt festes Phenol mit fertig gemischtem Königswasser zu behandeln, kann man zur Milderung der Rk. das Phenol zunächst in HCl lösen und die Salpetersäure zutropfen lassen. An Stelle der freien Salpetersäure lassen sich auch ihre Salze verwenden. Unter den Neben-

prodd. findet sich Oxalsäure und ein zu Tränen reizendes, überaus stechend riechendes, rotbraunes Öl, das nicht näher untersucht ist. Als Zwischenprodd. treten Nitro- und Nitrochlorphenole, z. B. 2,4-Dinitro-6-chlorphenol, auf; in ihnen werden jedoch bei Ggw. genügender Mengen Königswasser die Nitrogruppe durch Halogen verdrängt. Ein Zusatz von J steigert die Ausbeute an Chloranil ein wenig; ferner scheint die Rk. im Sonnenlicht etwas glatter zu verlaufen, als im Dunkeln. Die Ausbeute erreicht ca. 60%, bei Anwendung von J als Katalysator etwa 76% des angewandten Phenols. Sie steigt auf etwa 90%, wenn das Phenol vor der Einw. des Königswassers chloriert oder nitriert wird. Zu diesem Zwecke löst man Phenol in konz. HCl, sättigt mit Cl, versetzt das Reaktionsgemisch mit Königswasser und erwärmt. In ähnlicher Weise wie Chloranil kann man auch *Bromanil* darstellen, indem man zu einer Lsg. von Phenol in starker Bromwasserstoffsäure konz. Salpetersäure unter Kühlung hinzufügt und nach Beendigung der ersten, heftigen Rk. erwärmt. Tetraojdchinon läßt sich nicht auf analogem Wege gewinnen. Versetzt man nämlich ein Gemisch von Phenol und J mit konz. HNO<sub>3</sub> unter Kühlung und erwärmt nach der Beendigung der ersten Rk. auf dem Wasserbade, so erhält man das *2,4-Dinitro-6-jodphenol* neben anderen Prodd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2615—22. 26/9. [15/8.])  
SCHMIDT.

B. Lesser und A. Schoeller, *Über o-Selenyanbenzoesäure. Über selenhaltige aromatische Verbindungen. IV.* Die früher als salzsaures Säurechlorid, (HCl, Se-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COCl)<sub>2</sub>, beschriebene Verb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2644; C. 1913. II. 1795) ist als das Chlorselenophenol-o-carbonsäurechlorid, Cl·Se·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·COCl, erkannt worden. Der Körper liefert nämlich mit AgCN ein Säurechlorid, das durch Methylalkohol in o-Selenyanbenzoesäuremethylester übergeht. Von den bekannten Schwefelchloriden unterscheidet sich das vorliegende Selenchlorid dadurch, daß es ganz unempfindlich gegen Alkohole ist. Mit Methyl- und Äthylalkohol entstehen quantitativ die entsprechenden Ester der Chlorselenophenolcarbonsäure (Cl·Se·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO<sub>2</sub>Alk), die früher (l. c.) als salzsaure Ester bezeichnet wurden. Auch die Molekulargewichte entsprechen den angegebenen Formeln; während die Diselenosalicylsäure das doppelte Molekül enthält, erfolgt durch Einw. von Thionylchlorid unter Chlorierung Aufspaltung des Moleküls.

Während früher (l. c.) bei der Einw. von reinem, käuflichem Thionylchlorid neben Chlorselenophenolcarbonsäurechlorid stets wechselnde Mengen Diselenosalicylsäurechlorid entstanden, wird bei Verwendung von wirklich reinem Thionylchlorid (durch Dest. über Chinolin) nur Chlorselenophenolcarbonsäurechlorid in 90—95% Ausbeute erhalten. Die schon früher beschriebenen Verbb. sind: *Chlorselenophenolcarbonsäurechlorid*, Cl·Se·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·COCl; F. 65—66°. — *Chlorselenophenolcarbonsäuremethylester*, Cl·Se·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; F. 74—75°. — *Äthylester*, F. 91—92°. — Beim Erwärmen eines Gemisches von Chlorselenophenolcarbonsäurechlorid mit AgCN auf ca. 70° entstehen hauptsächlich zwei Verbb., das Säurechlorid der o-Selenyanbenzoesäure (F. 122°) und eine bei 235° schm. Verb. — *o-Selenyanbenzoesäurechlorid*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ONClSe, schwach gelbliche, glänzende Blättchen aus PAe.; F. 122—123°; breite, fast farblose Nadeln durch Sublimation (oberhalb 100°); besitzt charakteristischen, nicht unangenehmen Geruch; sl. in den gebräuchlichen organischen Mitteln, etwas schwerer in PAe. Wird durch Luftfeuchtigkeit oder beim Kochen mit nicht absolut trockenen Lösungsmitteln allmählich, rascher mit verd. Sodalsg. in Selenyanbenzoesäure verwandelt. Durch Kochen mit Alkoholen bilden sich die entsprechenden Ester.

*o-Selenyanbenzoesäuremethylester*, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NSe, farblose, lange, glänzende Nadeln aus Methylalkohol; F. 114—115°; ll. in Bzl. und Eg., etwas schwerer in Methylalkohol, wl. in Bzn. (Kp. 90—100°). Die Verb. entsteht auch durch Einw. von

Selencyankaliumlsg. auf eine diazotierte Lsg. des Anthranilsäuremethylesters. — *Äthylester*,  $C_{10}H_9O_2NSe$ , kleine, glänzende Prismen aus A.; F. 125—126°. — *o-Selencyanbenzoesäure*,  $C_8H_5O_2NSe$ , aus dem Chlorid durch Einw. von verd. Sodaslg.; farblose Blättchen aus Bzl.; F. 185° unter Zers.; sl. in Ä. und A., schwerer in Bzl., unl. in PAe. Wird durch Kochen mit 10%ig. NaOH (nicht mit Soda oder  $NH_3$ ) teilweise zur Diselenosalicylsäure verseift. — Ba-Salz,  $C_{10}H_8O_4N_2Se_2 \cdot Ba$ , Nadeln; ll. in h., wl. in k. W. — Das Ferrisalz bildet einen bräunlichen, das Ag-Salz einen farblosen, das Cu-Salz einen bläulichen, wl., undeutlich krystalinischen Nd. — Beim Einleiten von HCl in die methylalkoh. Lsg. der S. entsteht nicht deren Methylester, sondern der Ester der Diselenosalicylsäure (F. 143—144). — *Verb.*  $C_8H_5ONSe$ , bei der Einw. von AgCN auf Chlorselephenolcarbonsäurechlorid; perlmutterglänzende Blättchen aus Bzl.; F. 235°; zll. in Eg. und Xylol, schwerer in Bzl., unl. in Ä. Unl. in k. verd. Soda; konz. HCl verändert nicht; w. 10%ig. KOH löst unter  $NH_3$ -Entw.; die Lsg. enthält KCN und liefert mit HCl eine farblose S. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2505—10. 26/9. [28/7.] Charlottenburg. Techn.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

**R. Lesser und R. Weiß, Über Selenoxanthon und Selenoxanthoncarbonsäure. Über selenhaltige aromatische Verbindungen. V.** Durch Einw. von konz.  $H_2SO_4$  auf Diphenylselenid-di-o-carbonsäure (II.) hatten Vff. früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2640; C. 1913. II. 1795) Selenoxanthoncarbonsäure (I.) und eine als *Benzophenonselenon* aufgefaßte Verb. vom F. 318° erhalten. Es hat sich gezeigt, daß in letzterer Verb. ein Dilacton (III.) vorliegt, d. h. das innere Anhydrid einer hypothetischen Diphenyldioxyseleiddi-o-carbonsäure (IV.), bezw. Diphenylselenoxyddi-o-carbonsäure (V.). Die  $H_2SO_4$  wirkt demnach hier oxydierend. Das Dilacton wird durch Reduktion mit Zinkstaub in die Selenidsäure zurückverwandelt. Da das Dilacton in Alkali l. ist, so muß es in der alkal. Lsg. in Form des Salzes der hypothetischen, in freiem Zustand nicht existenzfähigen Dioxyseleiddi- oder Selenoxydsäure vorhanden sein. — Vff. haben versucht, Benzophenonselenon über das Selenoxanthon darzustellen. Letzteres wird erhalten, wenn man die Selenoxanthoncarbonsäure bei 45—50° mit Ätzkalk dest. oder bequemer durch Kondensation der Diphenylselenid-o-carbonsäure (VI.) (aus Selenophenol u. diazotierter Anthranilsäure) mittels konz.  $H_2SO_4$ .

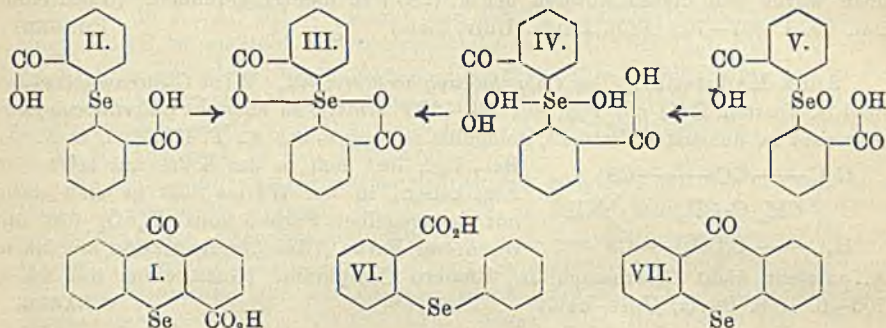
Selenoxanthon (VII.) ist eine dem Thioxanthon sehr ähnliche Verb.; doch ist sein Verhalten gegen Oxydationsmittel gänzlich abweichend. Während Thioxanthon hierbei glatt das Benzophenonsulfon liefert, wirken  $HNO_3$  und  $KMnO_4$  auf das Selenoxanthon überhaupt nicht ein; mit Chromsäure entsteht eine Additionsverb. die durch W., bezw. Alkalien in Chromsäure und eine neue, bei 230—231° unter Zers. schm., farblose Verb. gespalten wird. Durch Erhitzen auf den F., bezw. durch Behandeln mit  $H_2O$ , wird diese neue Verb. unter Verlust von 2 Mol. W. in das Selenoxanthon zurückverwandelt. Auf Grund der bisherigen Versuchsergebnisse läßt sich sagen, daß das Benzophenonselenon nicht existenzfähig ist. — Vff. haben eine größere Anzahl von Estern aus Selenoxanthoncarbonsäure u. n.-Paraffinalkoholen dargestellt, die sämtlich fest und schön krystallisiert sind. Wie eine tabellarische Zus. (im Original) zeigt, kann man, wie bei den n. Fettsäuren, auch bei diesen Estern deutlich 2 Reihen unterscheiden, die mit einer geraden und die mit einer ungeraden Zahl von C-Atomen. In der geraden Reihe sinken die FF. mit einer Ausnahme bis zum Cetylester, in der ungeraden bis zum Heptylester, um von da an wieder regelmäßig zu steigen. Die Ester mit einer ungeraden Zahl von C-Atomen sind durchschnittlich intensiver gelb gefärbt, als die mit einer geraden. Allein der Tetracyclester ist nur ganz schwach gelblich und fällt mit seinem F. ebenfalls aus seiner Reihe heraus.

Die als Ausgangsmaterial dienende *Diphenylselenid-di-o-carbonsäure*,  $\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$ , die ursprünglich als Nebenprod. bei der Darst. der Diselenidsäure ( $\cdot\text{Se} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$ , gewonnen wurde, gewinnt man vorteilhaft durch Einw. von o-Jodbenzoesäure auf das Na-Salz der reduzierten Diselenosalicylsäure; es muß im Autoklav in Ggw. von etwas Cu-Pulver 5–6 Stdn. auf 180–190° erhitzt werden; Krystalle aus Eg.; F. 234–235°; Ausbeute ca. 85% der Theorie. — Je nachdem man die Verb. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 45–50° oder bei 90–95° behandelt, wird mehr Selenoxanthoncarbonsäure oder Dilacton gebildet. Bei höherer Temp. überwiegt die kondensierende, bei niederer die oxydierende Wrkg. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die *Dilacton* (III.) (*inneres Anhydrid der Diphenyldioxy-selenid-di-o-carbonsäure*) bildet lange, farblose Nadeln aus h. alkal. Lsg. durch Mineralsäure; F. 323–325° unter Zers.  $\text{NH}_3$  und Soda lösen das Dilacton schwieriger. Liefert beim Kochen der ätzalkalischen Lsg. oder in Eg. mit Zinkstaub Diphenylselenid-carbonsäure (F. 234–235°). Mit  $\text{KMnO}_4$  wird die Selenidsäure in das Dilacton übergeführt, nicht in die erwartete Diphenylselenondicarbonsäure,  $\text{SeO}_3(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$ . Ein Oxydationsversuch mit dem *Methylester*,  $\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ , war gleichfalls erfolglos. Danach scheint die Selenonsäure auch in Form ihres Esters nicht existenzfähig zu sein.

*Selenoxanthoncarbonsäure* (I.). K-Salz, gelbe Nadeln, nicht ganz ll. in W. — Ba-Salz, gelbe Nadeln, swl. in W. — Mit Thionylchlorid gekocht, liefert die S. das Chlorid  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{ClSe}$ ; gelbe, glänzende Nadeln aus trockenem Bzl.; F. 220 bis 221°; zwl. in Bzl. — Durch Einw. der n. Paraffinalkohole auf das Chlorid in der Wärme erhält man die Ester. — *Methylester*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Se}$ , ganz schwach gelbliche Nadeln aus Methylalkohol; F. 180–181°; ll. in Eg., Bzl., Chlf.; wl. in Methylalkohol u. Bzn. (Kp. 120–130°). — *Äthylester*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Se}$ ; ganz schwach gelbliche Nadeln aus A.; F. 162–163°; wl. in Bzn. (Kp. 120–130°), leichter in A. — *Propylester*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Se}$ , ganz schwach gelbliche, mkr. Nadelchen aus Bzn. (Kp. 90–100°); F. 126–127°; zll. in Bzn. — *Butylester*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Se}$ , ganz schwach gelbliche, würfelähnliche, kleine Krystalle aus Bzn. (Kp. 70–80°); F. 116–117°; zll. in Bzn. — *Amylester*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Se}$ , mkr., gelbliche Nadeln oder Stäbchen aus Bzn. (Kp. 70–80°); F. 73–74°; zll. in Bzn. — *Hexylester*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Se}$ , ganz schwach gelbliche Nadeln (mkr. Stäbchen) aus Bzn. (Kp. 70–80°); F. 82–83°; zll. in Bzn. — *Heptylester*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Se}$ , diamantglänzende, gelbe Krystalle (u. Mk. Pyramiden) aus Bzn. (Kp. 70 bis 80°); F. 70–71°. — *Octylester*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Se}$ , ganz schwach gelbliche Nadeln (u. Mk. Stäbchen) aus Bzn. (Kp. 60–70°); F. 74–75°. — *Nonylester*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{Se}$ , glasglänzende, gelbe Prismen aus Bzn. (Kp. 50–60°); F. 74,5–75,5°. Der aus dem Ester gewonnene Nonylalkohol zeigte Kp.<sub>11</sub> 101°. — *Decylester*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Se}$ , gelbliche, verfilzte Nadeln aus PAe.; F. 68–69°. — *Undecylester*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Se}$ , gelbe, glasglänzende Krystalle (u. Mk. Tafeln) aus PAe.; F. 75,5–76,5°. — *Undecylsäuremethylester*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$ , wasserhelle, angenehm riechende Fl.; Kp.<sub>9–10</sub> 123°. — *Dodecylester*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Se}$ , glänzende, gelbe Krystalle aus Bzn. (Kp. 50–60°); F. 66–67°. — *Tetradecylester*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{Se}$ , ganz schwach gelbliche Nadelchen aus PAe.; F. 72,5 bis 73,5°. — *Hexadecylester* (Cetylester),  $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Se}$ , voluminöser, gelber, aus winzigen, mkr. Nadeln bestehender Nd.; F. 63–64°. — *Octadecylester*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{O}_3\text{Se}$ , gelbe, mkr. Nadelchen aus Bzn. (Kp. 50–60°); F. 83,5–84,5°. — *Amid der Selenoxanthoncarbonsäure*,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{NSe}$ , durch Einleiten von trockenem  $\text{NH}_3$  in die Bzl.-Lsg. des Chlorids; lange, verfilzte, gelbe Nadeln aus Eg.; F. 263–264°; zwl. in A., leichter in Eg. — *Phenylamid*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NSe}$ , aus dem Chlorid und Anilin in Bzl.; schwach gelbliche, verfilzte Nadeln aus Eg.; F. 270–271°; zwl. in A., leichter in Eg.

Selenoxanthoncarbonsäure läßt sich (entgegen der früheren Beobachtung) leicht durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung in das *Selenoxanthon* (VII.) überführen. Zu dessen Darst. erhitzt man die S. mit der 8–10-fachen Menge Ätzkalk; schwach gelbliche

Nadeln aus Eg., A. oder Chlf.; F. 191—192°; zll. in Aceton, Eg., Chlf., etwas schwerer in  $\text{CCl}_4$  und A.; unl. in Alkali; rot l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{HNO}_3$ .  $\text{KMnO}_4$  verändert nicht. — Das als Ausgangsmaterial dienende *Diphenylselenid*,  $\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , konnte durch Erhitzen von Sulfobenzid mit rotem Se (KRAFFT) nicht erhalten werden; eine bequeme und billige Darstellungsmethode ist die Einw. von diazotiertem Anilin auf eine Alkaliselenid-, bezw. -diselenidlg.; Kp. 300—305°. Die Überführung in *Diphenyldiselenid*,  $(\cdot\text{Se}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , erfolgte nach KRAFFT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1762) durch Erhitzen des Selenids mit metallischem Se, Dest. unter vermindertem Druck u. Krystallisation aus viel A. — *Selenophenol* wurde erhalten durch Reduktion des Diselenids mit Na oder Zinkstaub. — *Diphenylselenid-o-carbonsäure* (VI), aus Selenophenol und diazotierter Anthranilsäure; derbe, glänzende



Krystalle aus A.; F. 189—190°; ll. in A. und Eg. — Na-Salz und K-Salz, Nadeln, nicht ganz ll. in W. — Ba-Salz, farbloser Nd. — *Chlorid*,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{OClSe}$ , aus der S. durch Thionylchlorid, glasglänzende, gelbliche Krystalle aus Bzn. (Kp. 50—60°); F. 72—73°. — *Methylester*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Se}$ , durch Kochen des Chlorids in Methylalkohol; diamantglänzende, farblose Stäbchen aus Petroläther; F. 71 bis 72°; ll. in PAe. — *Amid*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ONSe}$ , durch Einw. von  $\text{NH}_3$  auf das Chlorid in PAe.; lange, diamantglänzende Nadeln aus A.; F. 201—202°; zll. in A. — *Phenylamid*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{ONSe}$ , aus Chlorid und Anilin in Bzl.; seidenglänzende Nadeln aus verd. A.; F. 145,5—146,5°; sll. in A. — *Selenoxanthon*, aus Diphenylselenid-o-carbonsäure durch 3-stdg. Erwärmen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; seideglänzende, gelbliche Nadeln aus A.; F. 191—192°. — Liefert in Eg. mit Chromsäure die *Verb.*  $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{OSe}$ ,  $\text{CrO}_3$ ; orangefelbe, mkr. Stäbchen; zers. sich beim Erhitzen auf dem Platinblech plötzlich unter starkem Aufblähen mit beinahe explosionsartiger Heftigkeit. Wird im Sonnenlicht rasch gebräunt und schließlich schwarzbraun, im diffusen Tageslicht nur sehr langsam dunkler. Durch W. erfolgt langsam, durch  $\text{NH}_3$ , bezw.  $\text{NaOH}$  rasch Aufspaltung unter B. einer Verb., die aus W. in glänzenden, aus A. in seideglänzenden, verfilzten Nadeln krystallisiert; geht bei 230—231° oder in Eg. durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter W.-Abspaltung wieder in Selenoxanthon über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2510—25. 26/9. [28/7.] Charlottenburg. Techn.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

JOST.

**Anna Mannesier, Über Chlorcamphersäureimid.** Durch Erhitzen von *Camphersäureimid* mit  $\text{PCl}_5$  in Lg. auf 120—125° erhielt Verfasserin das *Chlorcamphersäureimid* der Formel I. Weiße Schuppen aus W., nadelförmige Prismen aus A., F. 292—293° ll. in A., schwerer in Bzl., Ä., ll. in Ätzalkalien, durch SS. unverändert fällbar; das Ag-Salz hat die Zus.  $\text{Ag}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NCl}$ . Durch Methylierung mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{KOH}$  in A. wurde das *N-Methylderivat*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCl}$  (Prismen, F. 146—147°, l. in Aceton, A., Ä., Essigester), durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid das *N-Acetyl-*

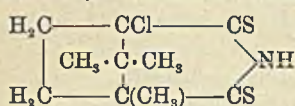
derivat,  $C_{12}H_{16}O_3NCl$  (Nadeln aus Bzl., F. 160°), endlich durch Einw. von Bromwasser auf das K-Salz das *N-Bromderivat*,  $C_{10}H_{13}O_2NClBr$  (Nadeln aus Bzl., F. 172 bis 174°), erhalten.



Das von der Verfasserin erhaltene Chlorcamphersäureimid ist identisch mit der von SCHEIBER, KNOTHE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1551; C. 1912. II. 120) durch Isomerisation von Chlorcamphernitrilsäure (Formel II.) erhaltenen Verb.; doch wurde von diesen Autoren der F. (280°) zu niedrig gefunden. (Gazz. chim. ital. 44. I. 697—703. 18/6. Pavia. Univ. Lab.) PRAGER.

**Anna Mannessier, Über Chlorthiocamphersäureimid.** Wird Chlorcamphersäureimid (s. vorsteh. Ref.) mit  $P_2S_5$  auf 200—220° erhitzt, so entsteht Chlorthiocamphersäureimid (s. nebensteh. Formel), goldgelbe Schuppen aus A., F. 179,5°; l. in A., Ä.,

Bzl., Lg.; löst sich in der Kälte nur schwer in Ätzalkalien, in der Wärme löst es sich darin mit orangegelber Farbe; konz.  $H_2SO_4$  löst mit rosenroter Farbe. Bei der Reduktion mit Na u. A. entsteht nicht Chlorcamphidin, sondern Camphidin. (Gazz. chim. ital. 44. I. 703—6. 18/6. Pavia. Univ.-Lab.) PRAGER.



**Marian Jones und Arthur Lapworth,  $\alpha$ -Bromnaphthalin: seine physikalischen Eigenschaften und seine Anwendung zur Bestimmung des Wassers in feuchtem Alkohol.** Technisches  $\alpha$ -Bromnaphthalin enthält erhebliche Mengen Naphthalin u. Dibromnaphthalin. Zu seiner Reinigung destilliert man es mit Wasserdampf, bis sich aus dem Destillat bei gewöhnlicher Temp. keine Krystalle mehr abscheiden; der zurückgebliebene Teil wird dann vom W. getrennt u. unter kräftiger Kühlung aus absol. A. umkrystallisiert und schnell abgesaugt; den anhaftenden A. entfernt man mit Wasserdampf und trocknet dann mit  $CaCl_2$  und einem Strom trockener Luft bei 100°. Der reine Stoff hat F.  $6,20 \pm 0,02^\circ$ ; nach dem Wiedererstarren beobachtet man gelegentlich F. 0—2°, so daß  $\alpha$ -Bromnaphthalin dimorph ist;  $D_4^{20}$  1,4834,  $D_{25}^{20}$  1,4785;  $n_D^{20} = 1,6494$ ,  $n_D^{20} = 1,6582$ ,  $n_G^{20} = 1,7037$ . —  $\alpha$ -Bromnaphthalin eignet sich zur Best. des Wassergehaltes des A.; im Original findet man eine Tabelle, aus welcher man für eine Reihe von Konzentrationen des  $\alpha$ -Bromnaphthalins in A. nach Best. der Temp., bei welcher unter langsamer Abkühlung der Lsg. eine Trübung auftritt, den Prozentgehalt des A. an W. entnehmen kann. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1804—9. Juli. Manchester. Univ. Chem. Labb.) FRANZ.

**E. Oliveri-Mandalà, Über das Azid der  $\alpha$ -Naphthylcarbaminsäure. Einwirkung von Grignards Reagens auf die Azide der Carbaminsäuren.** Man erhält das  $\alpha$ -Naphthylcarbaminsäureazid,  $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot N_3$ , durch Eintropfen von  $\alpha$ -Naphthylisocyanat,  $C_{10}H_7 \cdot NCO$ , in eine äth. Lsg. von Stickstoffwasserstoffsäure oder bequemer durch Versetzen einer konz. wss. Lsg. von Stickstoffnatrium mit der berechneten Menge Salzsäure und Hinzufügen von  $\alpha$ -Naphthylisocyanat. Das bei letzterem Verf. entstehende Prod. ist indessen mit Zersetzungsprodd. von Naphthylisocyanat verunreinigt.  $\alpha$ -Naphthylcarbaminsäureazid scheidet sich aus Bzl. auf Zusatz von PAe. in Krystallen vom F. 119—120° aus; ll. in h. Bzl., A., Essigester, k. Aceton, fast unl. in Ä. Mit Phenylhydrazin in A. reagiert es unter B. von 1-Phenyl-4- $\alpha$ -naphthylsemicarbazid,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ , (Krystalle aus Eg., F. 225

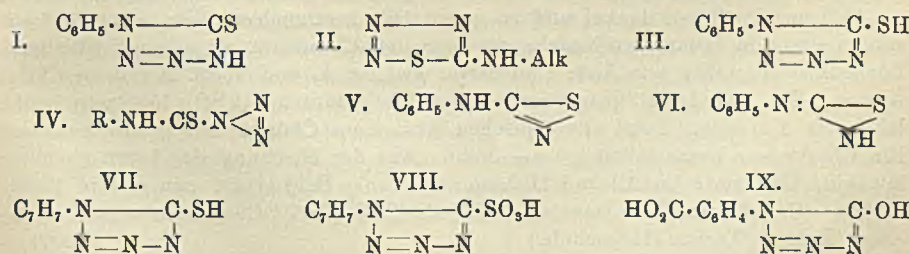


bis 226°; swl. in A., Ä., Bzl., Aceton, Xylol). Wird letztere Verb. mit FeCl<sub>3</sub> oxydiert, so entsteht *Benzolazocarbonsäure-α-naphthalid*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N:N·CO·NH·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> (orange gelbe Krystalle aus A., F. 183—184°; sl. in h. Eg.; wl. in A., Ä., Bzl.). — *1-p-Bromphenyl-4-α-naphthylsemicarbazid*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br·NH·NH·CO·NH·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>. Krystalle aus Eg., F. 230°; fast unl. in A., Ä., Bzl., Chlf., Aceton. In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit violetter Farbe l. — *p-Brombenzolazocarbonsäure-α-naphthalid*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br·N:N·CO·NH·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>. Goldgelbe Blättchen aus A., F. 163—164°; ll. in Aceton, Essigester, Chlf., wl. in A., Ä. — *4-Brom-1-naphthylcarbaminsäureazid*, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Br·N<sup>+</sup>H·CO·N<sub>3</sub>. B. Durch Bromieren von α-Naphthylcarbaminsäureazid in Bzl. Nadeln aus Bzl., F. 150° (Zers.). Sehr lichtempfindlich; ll. in Ä., Aceton, Chlf., weniger in A., fast unl. in k. Bzl. Bei der Einw. von Anilin in A. entsteht *a-Phenyl-b-bromnaphthylharnstoff*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH·CO·NH·C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Br, Nadeln aus A., F. 235° (Zers.); ll. in h. Essigester, swl. in A., Ä., Bzl. — Kocht man 4-Brom-1-naphthylcarbaminsäureazid mit alkoh. NaOH, so entsteht *Bisbromnaphthylharnstoff*, CO(NH·C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Br)<sub>2</sub>, Nadeln aus A., F. 145—146°; l. in A., Ä., Aceton, CS<sub>2</sub>, weniger l. in Essigester, unl. in PAe. — *a-Naphthyl-b-p-bromphenylharnstoff*, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·NH·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br. B. aus α-Naphthylcarbaminsäureazid u. p-Bromanilin in sd. A. Krystalle aus Eg., F. 232°; swl. in Ä., A., leichter l. in Bzl., Essigester.

Die GRIGNARDSchen *Organomagnesiumverbb.* reagieren mit den Carbaminsäureaziden im Sinne des Schemas R·NH·CO·N<sub>3</sub> + R'·Mg·Halg → R·NH·CO·R'. So entsteht aus Phenylmagnesiumbromid und Äthylcarbaminsäureazid *N-Äthylbenzamid*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·NH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, aus Phenylmagnesiumbromid und Phenylcarbaminsäureazid *Benzanilid* und aus Äthylmagnesiumjodid und Phenylcarbaminsäureazid *Propionsäureanilid*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH·OC·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. (Gazz. chim. ital. 44. I. 662—70. 18/6. Palermo. Univ.-Lab.)

PRAGER.

E. Oiiveri-Mandalà, *Über die Konstitution des Sulfotetrazolins und der Triazsulfole*. Nach den Angaben von FREUND, HEMPEL und SCHWARZ (Ber. Dtsch. Ges. 28. 74; 29. 2491; C. 95. I. 428; 97. I. 52) soll bei der Einw. von salpetriger S. auf *4-Phenylthiosemicarbazid*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH·CS·NH·NH<sub>2</sub>, das *4-Phenylsulfotetrazolin* (I.), dagegen bei der Einw. von salpetriger S. auf aliphatisch substituierte Thiosemicarbazide, Alk·NH·CS·NH·NH<sub>2</sub>, *Alkylaminotriazsulfol* (II.) entstehen. Während die Phenylverb. (I.) sich bei der Einw. von Alkali in der Wärme zu N-Phenyltetrazolmercaptan (III.) (dessen Konstitution einwandfrei feststeht) isomerisiert, zers. sich die Alkylverb. (II.) bei der Einw. von Alkali unter Abgabe von Stickstoff, beim Kochen mit W. unter Abgabe von Stickstoff und Schwefel u. unter B.



von Alkylcyanamid, weswegen nach FREUND u. HEMPEL eine Strukturverschiedenheit von Aryl- und Alkylverb. angenommen werden muß. Wie Vf. nun gefunden hat, bedürfen diese Auffassungen der Berichtigung. Aryl- u. Alkylverb. sind in ihrem Verhalten nicht prinzipiell, sondern nur graduell verschieden; während die aliphatischen Verb. schon durch kochendes W. zers. werden, bedürfen die aromatischen dazu der Einw. sd. konz. SS., geben dann aber analoge Zersetzungs-

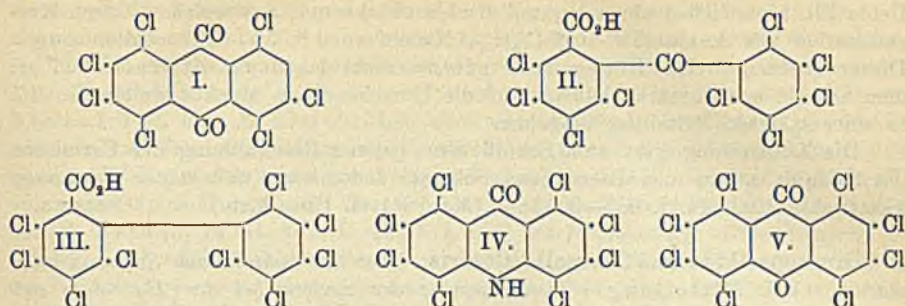
prodd. Die aromatischen und die aliphatischen Verbb. sind daher auch nicht als strukturverschieden anzusehen. Ihre Struktur entspricht aber nach Vf. weder der Formel I., noch der Formel II., sie sind vielmehr nichts anderes als die *Azide der Thiocarbaminsäure* (IV.). Die Phenylverb. entsteht, wie Vf. gefunden hat, auch bei der Einw. von Phenylsenföf auf Stickstoffwasserstoffsäure, analog die Methyl- und Äthylverb. aus Methyl- und Äthylsenföf.

Erhitzt man *Phenylthiocarbaminsäureazid*,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N_3$ , mit konz. HCl und unterbricht das Erhitzen, wenn die Stickstoffentw. aufhört, so scheidet sich ein Chlorhydrat  $C_7H_8N_2S \cdot HCl$  (Nadeln, F. 240—250°) ab, aus welchem sich eine Base  $C_7H_8N_2S$  (Blättchen, F. 121—123°, l. in A., Ä., h. W.) isolieren läßt. Wahrscheinlich entspricht die Konstitution der Base  $C_7H_8N_2S$  der Formel V., resp. VI. Kocht man die Base  $C_7H_8N_2S$  mit verd. HCl, oder setzt man das Erhitzen von Phenylthiocarbaminsäureazid mit konz. HCl nach beendeter N-Entw. fort, so erfolgt Schwefelabscheidung, u. es entsteht Phenylecyanamid. — *p-Tolythiocarbaminsäureazid*,  $C_7H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot N_3$ . B. aus *p-Tolylsenföf* und  $N_3H$  in A., Nadeln aus A., F. 140—144°. L. in h. Eg., wl. in Aceton, unl. in W., Ä., Bzl. Isomerisiert sich beim Kochen mit Soda zu *N-p-Tolyltetrazolmercaptan* (VII), Nadeln aus wss. A., F. 150—151°, ll. in h. Eg., l. in A., Ä. Wird diese Verb. mit  $FeCl_3$  in A. erwärmt, so entsteht das entsprechende *Disulfid*,  $C_{16}H_{14}N_8S_2$ , Blättchen, F. 166—168° (Zers). wl. in Ä., A., etwas leichter in Bzl. Bei der Oxydation von Tolyltetrazolmercaptankalium mit  $KMnO_4$ -Lsg. bildet sich in der Kälte zunächst *N-p-Tolyltetrazolsulfosäure* (VIII), welche in der Wärme zu *N-p-Carboxyphenyloxytetrazol* (IX.) weiter oxydiert wird. Letztere S. ist in den gewöhnlichen Mitteln unl., sie zers. sich oberhalb 300° und bildet das Ag-Salz,  $Ag_2 \cdot C_8H_4O_3N_4$ . (Gazz. chim. ital. 44. I. 670—78. 18/6. Palermo. Univ.-Lab.) PRAGER.

R. Lesser, *Über 1,4-9,10-Anthradichinon*. Diese Verb. läßt sich leicht aus Chinizarin darstellen mittels der WILLSTÄTTER-KALBSCHEN Methode der Oxydation mit Bleisuperoxyd in einem indifferenten Lösungsmittel; sie ist an der Luft beständig, in Lsg. leicht veränderlich; unterscheidet sich äußerlich vom Chinizarin nur durch die braunrote Farbe ihrer Nadeln. Eine analoge Oxydation des Alizarins und des 1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinons zum 1,2-9,10-Anthradichinon, bezw. 1,4-5,8-9,10-Anthratrichinon gelang nicht. — *1,4-9,10-Anthradichinon*,  $C_{14}H_8O_4$ , durch Einw. von  $PbO_2$  auf *Chinizarin* in sd. trocknen Bzl., bis u. Mk. die gelben Nadeln des Chinizarins vollständig verschwunden sind; lange, glänzende, braunrote Nadeln aus Bzl., die bis auf die Farbe denen des Chinizarins sehr ähnlich sind; färbt sich von ca. 160° an allmählich dunkel und ist gegen 185° geschmolzen. Von etwa 160° an sublimiert es in braunroten Nadeln, die aber stets Chinizarin beigemischt enthalten. Löslichkeit ungefähr wie beim Chinizarin; swl. in Ä. und absol. A.; ll. in Chlf., Aceton, Eg. Die Lsgg. fluorescieren gelb- bis braunrot.  $H_2SO_4$  löst purpurrot,  $HNO_3$  (D. 1,4) gelb. Zeigt alle typischen Rkk. eines Chinons mit großer Schärfe. Ein Chinhydron herzustellen, gelang nicht. Aus der Mischung der Lsgg. gleicher Moleküle Chinizarin (in Ä.) und Dichinon (in wenig Bzl.) erhält man erstere Verb. zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2526—28. 26/9. [28/7.] Charlottenburg. Techn.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

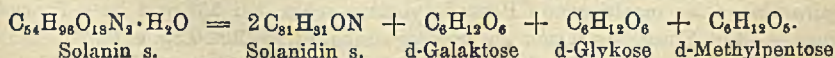
Alfred Eckert und Karl Steiner, *Chlorierungen cyclischer Ketone mit Antimonpentachlorid*. Bei Chlorierungen mittels Antimonpentachlorid wird zweckmäßig mit einem großen Überschuß des Chlorids bei nicht zu hoher Temp. und unter Zusatz von etwas J gearbeitet. Bei der Einw. des Chlorids auf cyclische Ketone tritt zunächst Perchlorierung ein; die entstandene Verb. ist gegen die weitere Einw. des Chlorierungsmittels verschieden beständig und zerfällt eventuell unter B. per-

chlorierter SS. Nur bei fortgesetzter Behandlung mit Antimonpentachlorid entsteht Hexachlorbenzol.



Anthrachinon gibt mit  $\text{SbCl}_5$  zunächst *Heptachloranthrachinon* (I.); bei weiterer Einw. des Chlorierungsmittels entsteht unter Aufspaltung des Moleküls die *Perchlorbenzoylbenzoesäure* (II.). Die weitere Behandlung dieser Verb. mit  $\text{SbCl}_5$  führt zu *Hexachlorbenzol*,  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ , und *Tetrachlorphthalsäure*,  $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$ . — *Heptachloranthrachinon* (I.). Gelbgrüne Nadeln aus Chlorbenzol, F. 380°. — *Perchlorbenzoylbenzoesäure* (II.). Rhomboedrische Krystalle aus Eg., F. 263—266° (Zers.); zerfällt beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Pentachlorbenzol und Tetrachlorphthalsäure. — Phenanthrenchinon und Fluorenon liefern mit  $\text{SbCl}_5$  die *Perchlorphenylbenzoesäure* (III.) neben geringen Mengen *Perchlorbiphenyl*. — *Perchlorphenylbenzoesäure* (III.) Blättchen aus Eg., F. 264°. — Acridon gibt mit  $\text{SbCl}_5$  *Octachloracridon* (IV.). Gelbgrüne Nadeln aus Chlorbenzol, F. 340°. — Xanthon liefert mit  $\text{SbCl}_5$  *Octachlorxanthon* (V.). Gelbe Nadeln aus Chlorbenzol, F. 324°. — In beiden letzteren Fällen entsteht als Nebenprod. Pentachlorbenzoesäure in geringer Menge. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2628—30. 26/9. [10/8.] Prag. Chem. Lab. d. dtsh. Univ.) SCHMIDT.

Giuseppe Oddo und Marcello Cesaris, *Über das Solanin aus Solanum sodomaeum*. VI. Mitteilung. *Reinigung des Solanins s.; seine Befreiung von einem Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$* . Wie die Vff. in der IV. Mitteilung (Gazz. chim. ital. 41. I. 490; C. 1911. II. 757) angegeben haben, zeigt das *Solanin aus Solanum sodomaeum* („*Solanin s.*“) gegenüber der aus der Analyse ableitbaren Formel einen etwas zu geringen Wasserstoffgehalt. Es wurde auch bereits mitgeteilt, daß man durch stundenlanges Kochen des *Solanins s.* mit einer Glykoselsg. u. nachfolgende Krystallisation aus wss. A. zu einem wasserstoffreicheren Prod. gelangen kann. Wie die Vff. jetzt gefunden haben, wird durch das Kochen mit Glykoselsg. nur die Abscheidung von Verunreinigungen erleichtert, welche durch bloße Krystallisation aus A. nicht entfernt werden können. Der gleiche Erfolg kann auch dadurch erreicht werden, daß man das *Solanin s.* mit Ä. und mit Bzl. in welchem es selbst fast unl. ist, auskocht. Wird das so behandelte *Solanin s.* in üblicher Weise aus wss. A. umkrystallisiert, so entspricht seine Zus. der Formel  $\text{C}_{54}\text{H}_{98}\text{O}_{18}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die den Verlauf seiner Hydrolyse ausdrückende Gleichung ist:



Da das *Solanin s.* aus der Luft etwas  $\text{CO}_2$  anzuziehen vermag, so empfiehlt es sich, bei seiner Herst. den Luftzutritt möglichst zu beschränken. Bemerkenswert ist, daß der Wassergehalt des *Solanins s.* durch geringe, nicht bestimmbare Änderungen der Versuchsbedingungen beeinflußt wird. Das aus wss. A. sich abscheidende Prod. kann die Zus.  $\text{C}_{54}\text{H}_{98}\text{O}_{18}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{C}_{54}\text{H}_{98}\text{O}_{18}\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  haben.

Um die dem Solanin s. anhaftenden Verunreinigungen kennen zu lernen, haben die Vff. den Ä. und das Bzl., welche zur Extraktion gedient hatten, verdunstet. Beide Fll. hinterließen einen krystallinischen Rückstand, aus welchem durch Krystallisation aus A. ein *KW-stoff*  $C_{18}H_{38}$ , Nadeln vom F. 58—60°, erhalten wurde. Dieser wasserstoffreiche Körper kann indessen nicht das Manko im Wasserstoff bei dem Solanin s. verursacht haben; auf die Ursache dieses Mankos wollen die Vff. in einer späteren Mitteilung eingehen.

Die Abhandlung gibt zum Schluß eine genaue Beschreibung der Extraktion des Solanins s. aus den Beeren von *Solanum sodomaeum* und seiner Reinigung. (Gazz. chim. ital. 44. I. 680—90. 18/6. [Mai.] Pavia. Univ.-Lab.) PRAGER.

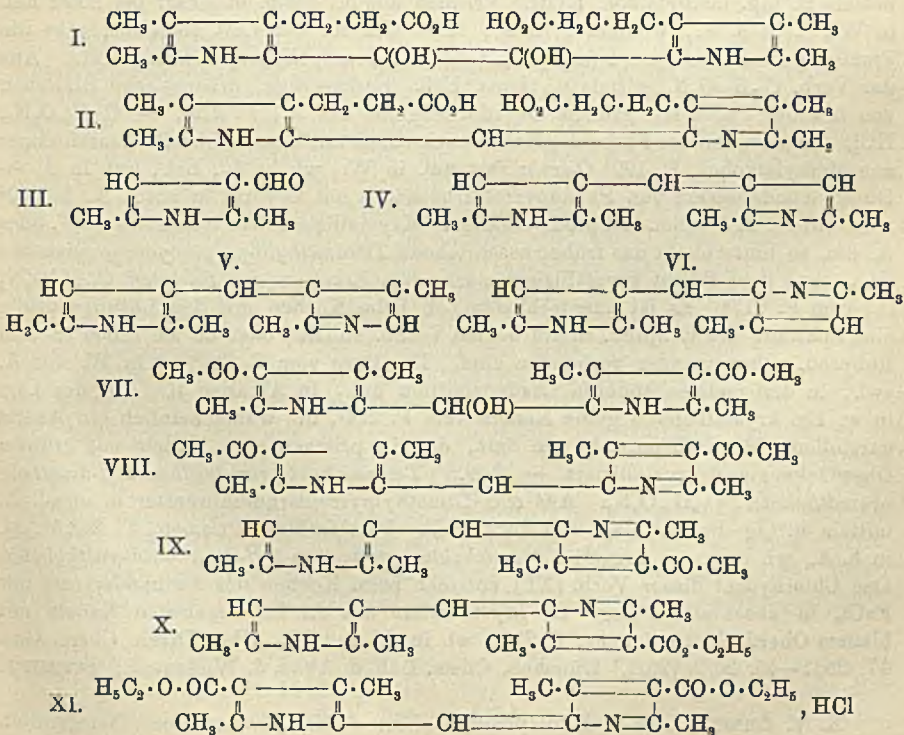
Giuseppe Oddo und Marcello Cesaris, *Über das Solanin aus Solanum sodomaeum*. VII. Mitteilung. *Identifizierung der zweiten bei der Hydrolyse entstehenden Hexose*. In der IV. Mitteilung (Gazz. chim. ital. 41. I. 490; C. 1911. II. 757) haben die Vff. gezeigt, daß bei der Hydrolyse des *Solanins aus Solanum sodomaeum* („*Solanin s.*“) neben 2 Mol. Solanidin,  $C_{18}H_{31}ON$ , 1 Mol. einer Methylpentose, 1 Mol. d-Galaktose und 1 Mol. einer anderen Hexose entsteht, welche letztere damals noch nicht endgültig identifiziert werden konnte. Es ist jetzt gelungen, das Osazon dieser zweiten Hexose weiter zu reinigen u. mit d-Glykosazon sicher zu identifizieren. Das optische Verhalten stimmt mit demjenigen von reinem d-Glykosazon überein. Durch Einw. von Methylphenylhydrazin wurde es in das gemischte Osazon,  $HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_3 \cdot C[ : N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5 ] \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (F. 192°), übergeführt; von dem isomeren gemischten Osazon,  $HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_3 \cdot C( : N \cdot NH \cdot C_6H_5 ) \cdot CH : N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ , entstanden nur ganz geringe Mengen. Ebenso verhielt sich aus reiner d-Glykose bereitetes Osazon bei der Behandlung mit Methylphenylhydrazin. Ferner wurde das Glykosazon aus Solanin s. in bekannter Weise über das Oson in Lävulose übergeführt. Endlich konnten die Vff. bei der Oxydation der bei der Hydrolyse von Solanin s. erhaltenen Zucker mit Salpetersäure u. a. das Auftreten von Zuckersäure feststellen. (Gazz. chim. ital. 44. I. 690—96. 18/6. [Mai.] Pavia. Univ.-Lab.) PRAGER.

P. A. Levene und G. M. Meyer, *Über die Einwirkung von Geweben auf Methylglucoside, Tetramethylglucoside und natürliche Disaccharide*. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 15. 65; C. 1913. II. 790.) Es wurde die Einw. von Nierengewebe vom Kaninchen auf Lsgg. von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Methyl-d-glucosid, Tetramethyl-d-glucose, Sucrose, Lactose, Maltose und d-Glucosephosphorsäure in Phosphatlg. bei 37° untersucht. Dabei spalteten  $\beta$ -Methyl-d-glucosid und Maltose einen Teil der in ihnen enthaltenen Glucose ab; die übrigen Verbb. blieben unverändert. (Journ. of Biol. Chem. 18. 469—75. August. New York. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

P. A. Levene und C. J. West, *Über Sphingosin*. III. Mitteilung. *Die Oxydation des Sphingosins und Dihydrosphingosins*. (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 16. 549; C. 1914. I. 1095.) Die bei Oxydation von *Sphingosin* resultierende Tri-decylsäure schm. bei 48—49° und ist *n*-Tridecylsäure; die bei Oxydation des *Dihydrosphingosins* resultierende Pentadecylsäure schm. bei 53° und ist *n*-Pentadecylsäure. — Bei Einw. von Ozon auf Sphingosinsulfat in Chlf.-Lsg. entsteht ein Prod., das bei Oxydation mit  $KMnO_4$  *n*-Tridecylsäure liefert. (Journ. of Biol. Chem. 18. 481—84. August. New York. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

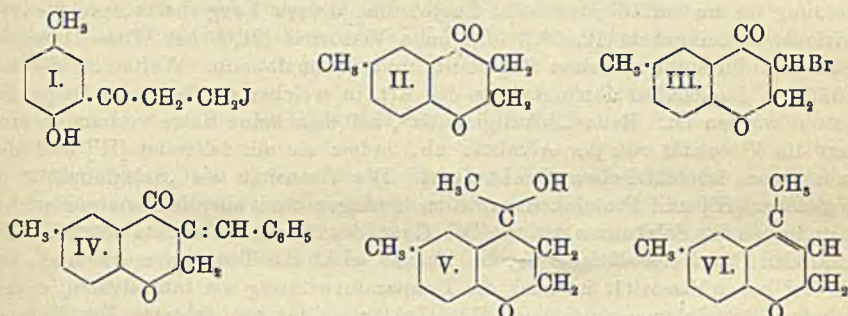
O. Piloty, W. Krannich und H. Will, *Zur Konstitution des Blutfarbstoffes: Dipyrrylmethenderivate mit Farbstoffcharakter*. III. (Vgl. 2. Mitteilung: PILOTY, STOCK, DORMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1124; C. 1914. I. 1836.) Im Gegen-

satz zu H. FISCHER und EISMAYER (S. 633) haben die Vff. gefunden, daß die Phonopyrrolcarbonsäure in sehr charakteristischer und befriedigender Weise mit Glyoxal reagiert. Das Glyoxyl wirkt nicht nur kondensierend auf die S., sondern auch, wie es scheint, oxydierend auf das entstandene Prod. Die Analysen des Reaktionsprod. stimmen am besten auf einen Farbstoff von der Formel I., der beim Kochen mit W. oder A. oder vielleicht auch während der B. zum Teil in das früher beschriebene *Tetramethyldipropionyl-dipyrrylmethen* (II.) zerfällt. Bei der Einw. von Chlf. u. KOH auf das  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylpyrrol entsteht neben einer Verb.  $C_{14}H_{20}N_2Cl_3$  von unbekannter Konstitution der von PLANCHER und PONTI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 469; C. 1910. I. 654) beschriebene  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylpyrrol- $\beta$ -aldehyd (III.). Dieser kondensiert sich in Ggw. von Mineralsäuren mit 1 Mol.  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylpyrrol zu dem *Tetramethyldipyrrolmethen* (IV.). Die Entstehung der Dipyrrylmethenverb. vollzieht sich analog der B. von Farbstoffen in der Indolreihe, wie sie von KÖNIG und seinen Schülern (vgl. u. a. Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 241; C. 1913. I. 1515) beobachtet worden ist. Dipyrrylmethene lassen sich aus zwei verschiedenen Pyrrolen in allen Fällen aufbauen, in welchen der Aldehyd der einen Komponente isolierbar ist. So kondensiert sich der  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylpyrrol- $\beta$ -aldehyd mit  $\alpha, \beta$ -Dimethylpyrrol zu einem *Dipyrrylmethenfarbstoff*  $C_{13}H_{16}N_2$ , für den die beiden Formeln V. u. VI. möglich sind. Bei dem  $\alpha, \beta'$ -Dimethyl- $\beta$ -acetylpyrrol liegt der Fall weniger klar als bei dem  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylpyrrol. Hier läßt sich der Aldehyd nicht in reinem Zustand isolieren. Es entsteht zwar bei der Einw. von Chlf. und KOH eine krystallinische Verb., deren Analysen aber kein befriedigendes Resultat ergeben. Wahrscheinlich liegt die Verb. von der Formel VII. vor. Bei der Einw. von HCl liefert diese dann das *2-( $\alpha, \beta'$ )-Tetramethyl-2- $\beta$ -diacetyl-dipyrrylmethen* (VIII.).



*$\alpha,\alpha'$ -Dimethylpyrrol- $\beta$ -aldehyd (III).* Aus  *$\alpha,\alpha'$ -Dimethylpyrrol* in Chlf. + A. mittels wss. KOH neben der Verb.  $C_{14}H_{20}N_2Cl_2$  und einem aromatisch riechenden, in Ä. l. Öl. Fast farblose Blättchen aus Chlf. + Gasolin, F. 141°; zl. in h. W., ll. in A., Chlf., wl. in Ä., unl. in PAe. Gibt die Fichtenspanreaktion. Geht beim Befeuchten mit konz. HCl in eine feste, sehr unbeständige M. über, die bei 60° schm. und beim Umkrystallisieren aus W. oder A. den Aldehyd zurückliefert. — *2- $\alpha,\alpha'$ -Tetramethyldipyrrylmethen (IV).* Bei der Einw. von HCl auf das aus  *$\alpha,\alpha'$ -Dimethylpyrrol*, Chlf. und KOH erhaltene, in Chlf. l. Reaktionsgemisch oder aus  *$\alpha,\alpha'$ -Dimethylpyrrol- $\beta$ -aldehyd*,  *$\alpha,\alpha'$ -Dimethylpyrrol* und konz. HCl. Stäbchen aus Chlf. und Ä. oder amorphe, gelbe Flocken; nicht schmelzbar; ll. in A., Chlf., Aceton, Pyridin, wl. in Ä. u. W. —  $C_{12}H_{16}N_2$ , HCl. Rotbraune Nadeln mit stahlblauem Oberflächenglanz aus absol. A. + Ä., sintert bei 250° etwas zusammen, verkohlt bei sehr hoher Temp., ll. in W. und A., unl. in Ä. —  $C_{13}H_{16}N_2$ ,  $H_2SO_4$ . Orangerote Nadeln mit braunem Oberflächenglanz aus A., in W. etwas schwerer l. als das Chlorhydrat. —  $C_{13}H_{16}N_2$ ,  $HClO_4$ . Orangerote Nadeln aus W., wl. in k. W. und A.; besitzt keinen Schmelzpunkt. — Die Spektren der Salze sind dem früher für das Dipyrrylmethen aus Hämopyrrol b. beschriebenen sehr ähnlich. — Verb.  $C_{14}H_{20}N_2Cl_2$ . Drusen oder Prismen aus Toluol oder Aceton, F. 177°. — Verb.  $C_{13}H_{16}N_2$  (V. oder VI.). Aus  *$\alpha,\alpha'$ -Dimethylpyrrol- $\beta$ -aldehyd*,  *$\alpha,\beta'$ -Dimethylpyrrol* und HCl. —  $C_{13}H_{16}N_2$ ,  $HClO_4$ . Bronzeglänzende Nadeln aus W., F. 250° (Zers.). — Verb.  $C_{15}H_{18}N_2$  (IX.). Aus  *$\alpha,\alpha'$ -Dimethylpyrrol- $\beta$ -aldehyd*,  *$\alpha,\beta'$ -Dimethyl- $\beta$ -acetylpyrrol* und konz. HCl. —  $C_{16}H_{18}N_2$ ,  $HClO_4$ . Rote Nadeln aus A., F. 206°. — Verb.  $C_{16}H_{20}O_2N_2$  (X.). Aus  *$\alpha,\alpha'$ -Dimethylpyrrol- $\beta$ -aldehyd*,  *$\alpha,\beta'$ -Dimethylpyrrol- $\beta$ -monocarbonsäureester* u. konz. HCl. —  $C_{16}H_{20}O_2N_2$ , HCl. Hellorangerote Nadeln, F. 182°; wl. in W. — Verb.  $C_{17}H_{22}O_2N_2$  (VII.). Aus  *$\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\beta$ -acetylpyrrol* in Chlf. mittels 20%ig. methylalkoh. KOH. Prismen aus A., schm. unscharf bei 265°; unl. in W., l. in h. A., weniger l. in Ä.; färbt sich an der Luft ziegelrot; gibt die Fichtenspanreaktion. — *2-( $\alpha,\beta'$ )-Tetramethyl-2- $\beta$ -acetyldipyrrylmethen (VIII).* Aus der Verb.  $C_{17}H_{22}O_2N_2$  mittels h., konz. HCl. Sechseitige, prismatische Blättchen von brauner Farbe mit grünem Oberflächenglanz aus A., F. 219°. —  $C_{17}H_{20}O_2N_2$ , HCl. Prismen von der Farbe des Kaliumbichromats mit blauem Oberflächenschimmer aus Methylalkohol, F. 199° (Zers.); fast unl. in W., wl. in A., Bzl., unl. in Ä. — Durch Kondensation von Phopyrrolcarbonsäure mit Glyoxal in absol. A. bei 40° wird ein bei 217° schm. Rohprod. erhalten. Krystallisiert man letzteres aus W. oder A. um, so hinterbleibt das früher beschriebene *Tetramethyldipropionylidipyrrylmethen (II)*. Aus dem Filtrat krystallisiert nach dem Erkalten der Farbstoff  $C_{20}H_{26}O_6N_2$  (I) vom F. 217°. Es ist unentschieden, ob beim Kochen mit den Lösungsmitteln eine Spaltung des Rohprod. in die beiden Verbb. eintritt, oder ob sie schon in dem Rohprod. nebeneinander vorhanden sind. Die Base vom F. 217° ist in W. und A. swl., in den meisten anderen Lösungsmitteln unl., in Alkalien ll. Aus der Lsg. in w. Eg. krystallisieren gelbe Nadeln vom F. 224°, die wahrscheinlich ein Acetat darstellen. Mit HCl entsteht ein Salz, das in prismatischen Nadeln mit grünem Oberflächenglanz krystallisiert. — *2-( $\alpha,\beta'$ )-Tetramethyldipropylmethan-2- $\beta$ -dicarbonsäureäthylester*,  $C_{16}H_{26}O_4N_2$ . Aus  *$\alpha,\beta'$ -Dimethylpyrrolcarbonsäureester* in absol. A. mittels 40%ig. Formalinlsg. und konz. HCl. Fast farblose Prismen, F. 223,5°; zl. in h. A., wl. in Ä. — *2-( $\alpha,\beta'$ )-Tetramethyldipyrrylmethen-2- $\beta$ -dicarbonsäureäthylester*. Das Chlorhydrat dieser Verb. (XI.) entsteht beim Kochen des Methanderivats mit  $FeCl_3$  in absol.-alkoh. Lsg. Es krystallisiert aus A. in ziegelroten Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer; F. 215°; wl. in A. und W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2531—45. 26/9. [25/7.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) SCHMIDT.

einer spektrochemischen Unters. über heterocyclische Verbb. haben die Vf. das 6-Methylchromanon (II.) als Vertreter einer neuen Klasse von Verbb. dargestellt. — Das *o*- $\beta$ -Jodpropio-*p*-kresol (I.) wird aus  $\beta$ -Jodpropionsäurechlorid, *p*-Kresolmethyläther und  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CS}_2$  bei 40–50° erhalten. Nadeln aus Methylalkohol, F. 65 bis 66°; zl. in w. Methylalkohol; wird durch Zinkstaub und 80%ig. Essigsäure zu *o*-Propio-*p*-kresol reduziert. — Das 6-Methylchromanon (II.) entsteht beim Erwärmen des Jodpropio-kresols mit Soda in wss.-alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade. Prismen aus niedrig sd. PAe., F. 34–36°; ll. — *Semicarbazon*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$ . Prismen aus Eg., schm. bei langsamem Erhitzen bei 245–246°, bei raschem Erhitzen bei 248 bis 249°; wl. in Methylalkohol, A., ll. in h. Eg., unl. in Alkalien; die Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist leuchtend grünstichig gelb und zeigt schwache Fluorescenz. — *Oxim*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ . Nadeln aus Bzn., F. 84–85°; sl. in A., weniger l. in Bzn. u. PAe. — *p*-Nitrophenylhydrazon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$ . Orangerote Nadeln aus Methylalkohol + Aceton, F. 222°; wl. in A., l. in h. Aceton.



*3*-Brom-6-methylchromanon (III.). Aus 6-Methylchromanon und Br in  $\text{CS}_2$ , wobei vorübergehend ein gelbes Zwischenprod. (vielleicht das Bromid der Enolform des Chromanons) entsteht. Nadeln aus Bzn., F. 74°; ll. in Methylalkohol, wl. in Bzn. und PAe. Die Bromwasserstoffabspaltung aus dieser Verb. verläuft nicht glatt. Siedendes Diäthylanilin wirkt nicht ein. Beim Kochen mit K-Acetat in Eg. entsteht ein halogenfreies Prod., vielleicht das Acetat des 3-Oxy-6-methylchromanons. Bei der Einw. von Alkalien u. Alkalicarbonaten nimmt die alkoh. Lsg. des Bromids eine tiefrote Färbung an. Mit 20%ig. Sodalsg. wird ein in roten Nadeln krystallisierendes Salz erhalten, das mit Eg. die zugehörige Stammverb. liefert. Diese krystallisiert aus Eg. in fast farblosen Blättchen, die unter vorhergehendem Erweichen bei 186–188° zu einer rotgefärbten Fl. zusammenschmelzen. — *3*-Benzal-6-methylchromanon (IV.). Beim Zutropfen von konz. HCl zu einer 70% w., alkoh. Lsg. von Methylchromanon und Benzaldehyd. Schwach gelbliche Blättchen aus A., F. 147–148°; wl. in Methylalkohol u. A. — *4,6*-Dimethyldihydrochromanol-(4). Aus Methylchromanon und Methylmagnesiumjodid. Krystallisiert aus Bzn. in Formen, die an Kalkspatrhomboeder erinnern, F. 116–117°; ll. in Ä., Methylalkohol, w. Bzn., wl. in PAe. — *4,6*-Dimethylchromen, *4,6*-Dimethylisochroman (VI.). Beim Erhitzen von Dimethyldihydrochromanol mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vakuum auf 80°. Farbloses Öl;  $\text{Kp}_{18}$  128°;  $\text{D}_{20}^{20}$  1,042. Färbt sich wie andere Chromene am Licht violett u. besitzt deren typischen Geruch. Permanganatls. wird von ihm rasch entfärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2585–91. 26/9. [13/8.] Marburg. Chem. Inst.) SCHMIDT.

Hans v. Liebig, *Über Resorcinbenzein*. (Vgl. H. v. LIEBIG, Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 97. 243; C. 1912. I. 1313.) Der Vf. unterzieht die Arbeit von POPE (Journ. Chem. Soc. London 105. 251; C. 1914. I. 1081) und die von KEHRMANN

und LOTH (S. 938) einer kritischen Besprechung. Die von KEHRMANN u. LOTH vertretene Auffassung, als ob durch die Unterss. von POPE die Nichtexistenz der von dem Vf. beschriebenen mehrfach molekularen Resorcinbenzeinmodifikationen und anderer Verbb. des Resorcinbenzeins bewiesen u. dieser Beweis durch KEHRMANNs Unterss. bestätigt worden wäre, trifft nicht zu. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2592—98. 26/9. [30/7.])  
SCHMIDT.

**Hariette Chick, Die Viscosität von Proteinlösungen. II. Pferdepseudoglobulin und -euglobulin.** Teil I vgl. Biochem. Journ. 8. 59; C. 1914. I. 1956. Die Viscosität von *Pseudoglobulin* und *Euglobulin*sgg. wurde untersucht unter Berücksichtigung des Einflusses der Proteinkonzentration, der Temp., des Salzgehalts und der H-Ionenkonzentration. Gleichzeitig gibt Vf. eine Zusammenfassung der gesamten Resultate. In allen Fällen ist steigende Proteinkonzentration mit einem unverhältnismäßig großen Zuwachs der Viscosität der Lsg. verbunden. Diese Erscheinung ist am auffälligsten beim Euglobulin, dessen Lsgg. bei vergleichsweise niedrigem Proteingehalt (12,95%) eine hohe Viscosität (21,69 bei W. = 1) zeigen. Pseudoglobulin steht zwischen Euglobulin und Serumalbumin. Weiter ist die Viscosität des *Euglobulins* abhängig von der Art, in welcher die Lsg. oder Dispersion erhalten worden ist. Beim „Alkaliglobulin“, bei dem keine Salze vorhanden sind, hängt die Viscosität von der Alkalität ab, indem sie mit fallender [H<sup>+</sup>] und Entfernung vom isoelektrischen Punkt sinkt. Die Viscosität des „Salzglobulins“ ist bei gleicher [H<sup>+</sup>] und Proteinkonzentration geringer und ziemlich weitgehend unabhängig von der Salzkonzentration. Die Ggw. des Ammoniumsulfats setzt die Viscosität der *Pseudoglobulin*sgg. herab. Ebenso wirkt die Temperaturerhöhung, und zwar bei hoher Viscosität ist auch die Temperaturwirkung am intensivsten, ebenso bei hohen Proteinkonzentrationen. Eine Erklärung der beobachteten Resultate ergibt sich aus der Zweiphasennatur der untersuchten Systeme. Mit Hilfe der HATSCHEKschen Formel (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 301. 8. 34; C. 1911. I. 612. 946), die einen Ausdruck für das Phasenverhältnis als Funktion der Viscosität gibt, lassen sich die relativen Volumina der Protein- und Wasserphase in den konzentrierteren Lsgg. berechnen. Daraus ergeben sich die Werte für das von 1 g der verschiedenen in Lsg. befindlichen Proteine eingenommene Volumen. Es ergab sich für Serumalbumin 2,8 ccm, 4,5 ccm für Pseudoglobulin und 6,5 ccm für Salzglobulin bei 25°. Der Wert für das Alkalieuglobulin variiert je nach der Alkalität zwischen 13,9 bis 6,6 ccm. Das Lösungsvolumen dieser Proteine, berechnet aus der D. ihrer Lsgg. ist 0,7; die Menge des von 1 g Protein bei 25° aufgenommenen W. beträgt also 2,1, 3,8 und 5,8 ccm. Damit ist eine Erklärung gegeben über den Einfluß der Proteinkonzentration auf den Betrag des ausgefallenen Proteins und den Salzkonzentrationsgrenzwert, um gerade Ausfällung hervorzurufen, sowie über die relative Reihenfolge, in der die drei Proteine aus einer Mischung mit steigender Salzkonzentration ausgefällt werden. Weiter ist die Disproportionalität zwischen Viscositätssteigerung und Proteinkonzentrationssteigerung durch Volumsteigerung der dispersen Phase auf Kosten der kontinuierlichen Phase erklärt. Der Einfluß der Temp. rührt von einem geringeren Hydratationsgrade des Kolloids bei höherer Temp. her. Die Volumberechnung für 1 g Euglobulin bei verschiedenen Tempp. ergibt zwischen 8,3 ccm bei 2° zu 5,3 ccm bei 41° schwankende Werte. (Biochem. Journ. 8. 261—80. Juni. [18/5.] LISTER Institute.)

FRANK.

**P. A. Levene und C. J. West, Über Cerebronsäure. IV. Mitteilung.** Über die Konstitution der Lignocerinsäure. (Fortsetzung von Journ. of Biol. Chem. 15. 193; C. 1913. II. 787.) Der bei Reduktion von *Lignocerinsäure*, C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>, mit P und HJ resultierende Kohlenwasserstoff C<sub>24</sub>H<sub>50</sub> vom F. 51—52° ist nicht



n-Tetrakosan, wie irrtümlich (Journ. of Biol. Chem. 14. 257; C. 1913. I. 2045) angenommen wurde, sondern ein Isomeres dieses Kohlenwasserstoffs und soll deshalb *Isotetrakosan* genannt werden. Er kann auch wie folgt erhalten werden. Man reduziert Lignocerin säureäthylester mit Na und Amylalkohol zu *Isotetracosylalkohol*,  $C_{24}H_{49}OH$ , Krystalle aus Chlf., F. 72°, Kp.<sub>0,8</sub> 220°; dieser Alkohol liefert bei Einw. von J und rotem P *Isotetracosyljodid*,  $C_{24}H_{49}J$ , Krystalle aus Ä., F. 48°. Unterwirft man dies Jodid in Eg.-Lsg. der Einw. von Zn und HCl, so entsteht Isotetrakosan, Platten aus Ä., F. 51—51,5°, Kp.<sub>9</sub> 222—225°.

n-Tetrakosan schm. nicht bei 51°, wie in der Literatur angegeben, sondern bei 55°. Er läßt sich aus Dodecylalkohol in folgender Weise gewinnen. Erhitzt man Dodecylalkohol mit J und rotem P auf 170°, so resultiert *Dodecyljodid*,  $C_{12}H_{25}J$ , Kp.<sub>0,7</sub> 145—150°. Unter der Einw. von Mg verwandelt sich dies Jodid in äth. Lsg. in n-Tetrakosan,  $C_{24}H_{50}$ , Krystalle aus Ä., F. 55°, Kp.<sub>15</sub> 237—240°. — Aus dem Angeführten folgt, daß Lignocerin säure mit n-Tetrakosansäure nicht identisch, sondern isomer ist, und daß auch Cerebronsäure keine normale C-Kette enthält. (Journ. of Biol. Chem. 18. 477—80. August. New York. ROCKEFELLER Institute.)

HENLE.

## Physiologische Chemie.

J. Schibig, *Über die Bedeutung der Viscositätsmessung für die Kenntnis der organischen Kolloide*. Sammelreferat über die theoretischen Grundlagen der Viscositätsmessung in der Biologie. (Int. Z. Biol. 1. 260—68. 26/6. [24/4.] Gerichtl.-med. Inst. Zürich, Universität.)

FRANCK.

I. Traube, *Über den Einfluß der Reibung und Oberflächenspannung bei biologischen Vorgängen*. Im Anschluß an die Arbeiten SCHRYVERS (Proc. Roy. Soc. London. Serie B. 83. 97; C. 1911. I. 1298) wird gezeigt, daß die Annahme einer Grenzschicht zwischen Zellphase und umspülender Lsg. für die Vorgänge der Hämolyse, Fermentzerstörung, Narkose, Exosmose, Osmose usw. von Bedeutung ist. Berücksichtigt man die Reibung und Oberflächenspannung dieser Grenzschicht, so wird es verständlich, weshalb bei allen diesen Geschwindigkeitsmessungen die einander entsprechenden Geschwindigkeiten nicht dem Isocapillaritätsgesetze folgen. Schaltet man den Einfluß der Reibung aus, so rücken die betreffenden Capillaritätswerte der vergleichbaren Lsgg. eng aneinander. Das osmotische Gesetz entspricht dem für andere Energien gültigen OHMSchen Gesetz: Die osmotische Geschwindigkeit eines Stoffes ist proportional der osmotischen Kraft (Oberflächenaktivität = reziprokem Haftdruck) und umgekehrt proportional der Reibung der Fl. Der Komplementgehalt des Meerschweinchenserums und anderer Sera beruht auf deren physikalischen Eigenschaften; auch die Reibung der Sera spielt eine Rolle. Die Geschwindigkeit der Gelbildung und Gellösung unter dem Einflusse von Narkotieis geht bei Berücksichtigung der Reibung und anderen Faktoren parallel der Oberflächenaktivität. Durch diese Feststellung erfährt der Mechanismus der Wrkg. oberflächenaktiver Stoffe auf Zellwände und die Osmose eine einfache Deutung. (Int. Z. Biol. 1. 275—91. 26/6. [28/4.] Charlottenburg. Techn. Hochschule.)

FRANCK.

J. F. McClendon, *Über die elektrische Ladung des Protoplasmas und anderer Substanzen in lebenden Zellen*. Der Vers. die elektrische Natur pflanzlichen Protoplasmas in saurer Lsg. durch Elektrolyse festzustellen, scheiterte daran, daß der Strom die Zellen vor Eintritt einer merkbaren Elektrodenwanderung abtötete. Dagegen ließ sich bei dem Anthocyjan in den Vakuolen der lebenden Zellen des Rotkrauts, das gewöhnlich rot und elektropositiv ist, in alkal. Lsg. vor dem Zelltode

ein Farbenumschlag in Blau und eine Anodenwanderung (Elektronegativität) wahrnehmen. Daher scheint das Anthocyan ein amphoterer Elektrolyt, wie Eiereiweiß zu sein. (Int. Z. Biol. 1. 159—62. 26/6. [3/2.] Cornell University Medical College.)

FRANCK.

J. König und E. Rump, *Chemie und Struktur der Pflanzenzellmembran*. Die umfangreiche Arbeit entzieht sich im einzelnen der Wiedergabe in einem Referate. Die Ergebnisse der chemischen und mikroskopischen Unterss. der Vff. sind im allgemeinen: Die Zellmembran der von Proteinen, Fett, Wachs, Chlorophyll, Zucker, Dextrinen, Stärke und in W. l. SS. usw. befreiten Pflanzenstoffe kann neben dem Cutin, auch Cuticularsubstanz bezeichnet, in drei Gruppen von Körpern unterschieden werden, nämlich in Pentosane, Hexosane (Cellulose, vorwiegend Glucosan) und Lignine (vorwiegend oder doch zum Teil alkylierte Pentosane oder Hexosane) mit einem wesentlich höheren C-Gehalte als letztere. Die Körper dieser drei Gruppen kommen in allen Pflanzen in wechselnden Verhältnissen vor und besitzen einen verschiedenen Löslichkeitsgrad oder eine verschiedene Kondensationsstufe; sie werden danach in Proto-, Hemi- und Orthopentosane-, -hexosane und -lignine unterschieden und von einander getrennt. Näheres vgl. auch Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 273; C. 1913. II. 1700. Dazu wird ergänzend ausgeführt: Die Protostufen werden außer durch W. bei 1—3 Atmosphären Überdruck auch durch Enzyme, wie Diastase, Pepsinsalzsäure hydrolysiert. Orthopentosane finden sich meist nur in sehr geringen Mengen vor, dagegen enthält die Orthogruppe außer der Orthocellulose und dem Ortholignin die ganze Menge des Cutins (oder der Cutine) und des Suberins. Diese Gruppe läßt sich weiter zerlegen unter anderem durch schwache Oxydationsmittel, wie verd. Lsgg. von Hypochloriten, durch freies Cl oder Br, durch HNO<sub>3</sub> oder 3%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub>; die Lignine werden dabei oxydiert, während die Orthocellulose und die Cutine zurückbleiben; diese beiden lassen sich durch Behandeln mit Kupferoxyd-Ammoniak oder Zinkchlorid-Salzsäure trennen, wodurch Orthocellulose gel. wird, während die Cutine ungel. bleiben. Die Cutine und das Suberin besitzen einen annähernd gleichen C-Gehalt (69—70%) wie die Lignine und unterscheiden sich von diesen nur durch einen höheren H-Gehalt (9—12%). Die Lignine der Holzarten, die nur Spuren von Cutin enthalten, besitzen im Mittel 68,75% C, sind darin also wesentlich von Cellulose und Pentosanen unterschieden. Bei der Oxydation der Lignine entstehen neben CO<sub>2</sub> auch Ameisensäure und Essigsäure; es müssen dabei aber auch noch andere, bisher nicht nachgewiesene Prodd. entstehen. Da ferner alle Lignine bei Dest. mit HJ und P stets, wenn auch wechselnde Mengen Methyl abspalten, so ist zu folgern, daß sie durch Anlagerung von Methyl- oder Methoxyl- oder Acetylgruppen an Cellulose entstehen; dem entspricht, daß der Ligningehalt mit dem Alter der Pflanze zunimmt.

Da die die Cellulose begleitenden C-reichen Verbb. bei allen untersuchten Stoffen nahezu gleichen C-Gehalt aufweisen und sämtlich, wenn auch wechselnde Mengen Methyl oder Acetyl abspalten, so ist es unbegründet, für diese Begleitstoffe eine grundverschiedene Konstitution anzunehmen und die Cellulosen je nach dem Begleitstoffe in Ligno-, Pekto-, Muco-, Adipo- und Cutocellulose einzuteilen. Die äußeren Verschiedenheiten der durch Behandeln der Pflanzenstoffe mit verd. SS. und Alkalien oder mit Glycerinschwefelsäure erhaltenen Rückstände, der Rohfasern, können auch aus dem verschiedenen Mengenverhältnisse der Bestandteile, sowie der verschiedenen Höhe und Art der Alkylierung und der Kondensationsstufe erklärt werden.

Die Unterss. u. Mk. ergeben, daß es irrig ist, zwischen der Cellulose und deren Begleitstoffen eine chemische Verb. anzunehmen; denn die nach den verschiedenen Behandlungsweisen des Ausgangsmateriales erhaltenen Rückstände, die Rohfasern,

Cellulose, Lignin und Cutin, zeigen deutlich das ursprüngliche Gefüge der Pflanzenmembran. Die Zellmembran muß demnach aus einem innigen Gemenge, einer Durchwachsung der verschiedenen, sie bildenden Stoffe bestehen (vgl. auch l. c.). (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 28. 177—222. 15/8. [7/1.] Münster i. W.)

RÜHLE.

Alfred Chaston Chapman, *Die stickstoffhaltigen Bestandteile des Hopfens*. Proben von Hopfen verschiedener Herkunft enthielten 1,90—2,81% Stickstoff, der im Mittel zu 9,50% in l. Proteinen u. Albumosen, zu 20,22% in Ammoniumsalsen und Amiden, zu 19,50% in Aminen und zu 43,50% in mit Phosphorwolframsäure fällbaren Stoffen enthalten ist. Zwecks Isolierung einzelner Bestandteile wurde die konz. wss. Lsg. des alkoh. und wss. Extraktes von frischem Hopfen mit basischem Bleiacetat gefällt, das Filtrat entbleit und mit Phosphorwolframsäure gefällt. Bei der Zers. des Nd. mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  trat Blaufärbung und Amingeruch auf; das Filtrat wurde mit  $\text{CO}_2$  behandelt, mit  $\text{HNO}_3$  neutralisiert, mit  $\text{AgNO}_3$  gefällt und mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  versetzt; der letzte Nd. wird mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{S}$  zers., die filtrierte Lsg. eingeengt und mit gesättigtem, wss.  $\text{HgCl}_2$  gefällt; der Nd. enthält sehr wahrscheinlich *Histidin*, das Filtrat *Arginin*, die aber nur in geringer Menge vorhanden waren. Das Filtrat von den Ag-Ndd. wurde wieder mit Phosphorwolframsäure gefällt, der Nd. wie oben mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  zers. und das Filtrat zur Trockene gebracht. Dem Rückstand entzieht absol. A. *Cholin* u. darauf 90%ig. A. *Betain*, die aus den alkoh. Lsgg. durch Fällung mit alkoh.  $\text{HgCl}_2$  isoliert werden. Das eingeengte Filtrat vom Phosphorwolframsäureniederschlag wird mit basischem Pb-Acetat gefällt, der Nd. enthält *Asparaginsäure*, worauf Mercuriacetat in dem essig-sauer gemachten Filtrat einen Nd. erzeugt, aus dem sich *l-Asparagin* isolieren läßt.

Bei einem zweiten Verf. wurde zerkleinerter Hopfen mit 2 Tln. gelöschtem Kalk und W. 10 Min. fast zum Sieden erhitzt; nachdem alles zur Trockene eingedampft war, wurde der Rückstand mit A. ausgezogen, die alkoh. Lsg. schwach angesäuert, eingedampft u. die wss. Lsg. des Rückstandes mit Phosphorwolframsäure gefällt. Nach Zers. dieses Nd. mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  erhält man mit ammoniakalischer  $\text{AgCl}$ -Lsg. einen gelben Nd., aus dem nach der Zers. mit  $\text{H}_2\text{S}$  *Adenin* und *Hypoxanthin* erhalten werden, die mittels Pikrinsäure voneinander getrennt werden können. — Kultivierter Hopfen enthält, wenn überhaupt, höchstens Spuren von *Morphin*, die keine physiologische Bedeutung haben können; auch *Coniin* konnte nicht in nachweisbarer Menge gefunden werden. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1895—1907. Juli. Aldgate. 8 Duke Street.)

FRANZ.

R. J. Anderson, *Die organische Phosphorsäureverbindung der Weizenkleie. II.* (IX. Mitteilung über Phytin.) (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 12. 447; C. 1912. II. 1638 und von Journ. of Biol. Chem. 17. 171; C. 1914. I. 1674.) Mit Rücksicht auf die von den Ergebnissen des Vfs. abweichenden Resultate von RATHER (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 890; C. 1913. II. 970) hat Vf. seine eigenen Verbs. sowie auch die von RATHER wiederholt. Die Resultate der neuen Unters. bestätigen durchaus die früheren Ergebnisse, wogegen die Angaben von RATHER sich als unzutreffend erwiesen haben. RATHER hat versäumt, bei seiner Methode zur Isolierung der organischen Phosphorsäureverb. für die Entfernung anorganischen Phosphats Sorge zu tragen. (Journ. of Biol. Chem. 18. 425—40. August. Geneva, New York. Agricultural Experiment Station.)

HENLE.

R. J. Anderson, *Die organische Phosphorsäureverbindung der Weizenkleie. III.* *Inositmonophosphat, eine neue organische Phosphorsäure in Weizenkleie.* (X. Mitteilung über Phytin.) Die rohe organische P-Verb. der Weizenkleie gibt bei Behandlung mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ein l. und ein unl. Ba-Salz. Behandelt man das l. Ba-Salz

mit Pb-Acetat, so fällt ein unl. Nd. aus, der bei der Zers. mit  $H_2S$  *Inositmonophosphat*,  $C_6H_{13}O_9P = C_6H_6(OH)_5O \cdot PO(OH)_2$ , liefert: farblose Platten aus wss. A., F. 200—202° unter Zers. (bei schnellem Erhitzen), ll. in W., unl. in organischen Lösungsmitteln, inaktiv. — Pb-Salz, weißer, amorpher Nd. — Durch Erhitzen mit 3%ig.  $H_2SO_4$  auf 120—125° oder mit 10%ig.  $NH_3$  auf 150° wird die Verb. in Inosit und Phosphorsäure gespalten. (Journ. of Biol. Chem. 18. 441—46. Aug.-Lab. Geneva, New York, Agricultural Experiment Station, u. Berlin, I. chem. Univ.-Lab.)

HENLE.

A. Diedrichs, *Bemerkungen betreffend den von Wagner und Lampart beschriebenen Pflanzentalg*. (Vgl. WAGNER u. LAMPART, S. 243.) Es ist zweifellos chinesischer Talg, d. h. Stillingiatalg gewesen. Hinsichtlich der Verwendungsmöglichkeit zu Speisezwecken ist zu bemerken, daß sich der rohe Stillingiatalg durch Raffination in ein speisefähiges Erzeugnis umwandeln läßt; abgesehen von der unkontrollierbaren Art der Herst. und Verarbeitung des Rohtalges spricht gegen die Verwendung des raffinierten Talges zu Speisezwecken aber die Tatsache, daß er nicht lange unverändert haltbar ist und bald wieder den unangenehmen Geruch und Geschmack des rohen Talges annimmt. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.-u. Genußmittel 28. 222—23. 15/8. Goch.)

RÜHLE.

Max Krehan, *Beiträge zur Physiologie der Stoffaufnahme in die lebende Pflanzenzelle. II. Permeabilitätsänderungen der pflanzlichen Plasmahaut durch Kaliumcyanid*. (Teil I vgl. F. CZAPEK, Int. Z. Biol. 1. 108; C. 1914. II. 1055.) Aus den umfangreichen Unterss. des Vfs. können hier nur folgende Zusammenfassungen gegeben werden: Durch stark verd. Lsgg. von KCN wird die normale plasmolytische Grenzkonzentration der Zelle erhöht. Die Erhöhung beruht auf einer Wrkg. des Kaliumcyanids auf die Kolloide der Plasmahaut: es handelt sich um eine Permeabilitätserhöhung für bestimmte im Außenmedium der Zelle gelöste Stoffe. Die Permeabilitätserhöhung für bestimmte Salze ist im wesentlichen von der Stellung ihrer Ionen in der lyotropen Reihe abhängig. Es ergab sich für Salze mit verschiedenen Kationen die Reihe  $Na < K < NH_4, Ca < Mg$  und für Salze mit verschiedenen Anionen: Nitrat  $<$  Chlorid  $<$  Acetat  $<$  Citrat  $<$  Sulfat, wobei die Unterschiede in den Salzen mit verschiedenen Kationen größer sind als bei solchen mit verschiedenen Anionen. Bei mehrwertigen Alkoholen steigt die Permeabilitätserhöhung in der Reihe: Glycerin  $<$  Milhzucker, Traubenzucker  $<$  Rohrzucker. Für Harnstoff ändert sich die Permeabilität im cyanisierten Plasma nicht. Die Acetate zeigen eine reversible Erniedrigung ihrer normalen plasmolytischen Grenzwerte von maximal — 0,02 bis — 0,03 Mol., die bei verd. KCN-Lsgg. erst nach einer 10—12 stündigen Wirkungsdauer, bei konzentrierten entsprechend rascher in eine Erhöhung dieser Grenzwerte übergehen, so daß von 0,02 Mol. KCN die anfängliche Herabsetzung verschwunden ist. Die Abhängigkeit der Permeabilitätserhöhung der Plasmamembran von der Konzentration und der Wirkungsdauer des Cyankaliums ergab die für Adsorptionsvorgänge charakteristische Reaktionsisotherme. Der Schwellenwert der permeabilitätserhöhenden Wrkg. des KCN liegt bei 0,0002 bis 0,0001 Mol., wodurch der Nachweis einer Ionenwrkg. erbracht scheint und gezeigt ist, daß dieselbe nicht fallender Natur sein kann. Die durch KCN verursachte Permeabilitätssteigerung der Plasmahaut ist eine spezifische Wrkg. der CN-Ionen und nicht die Folge der durch Hydrolyse gebildeten OH-Ionen, da selbst vollständige Neutralisation der KCN-Lsgg. deren Wrkg. auf die Permeabilität im wesentlichen unbeeinflusst läßt. Die Wrkg. des Cyankaliums auf die Plasmapermeabilität ist abhängig von den Jahreszeiten, indem im Herbst und Winter der Eintritt der Rk. verzögert, die Reaktionsdauer verkürzt u. das Permeabilitätsmaximum den Sommerverss. gegenüber um 50—75% herabgesetzt ist. Nähere Einzelheiten

zu den einzelnen Versuchsergebnissen müssen im Original nachgelesen werden. (Int. Z. Biol. 1. 189—259. 26/6. [30/3.] Pflanzenphysiologisches Inst. Prag. Univ.)

FRANCK.

A. T. Cameron, *Beiträge zur Biochemie des Jods. I. Die Verteilung des Jods in pflanzlichen und tierischen Geweben.* Zahlreiche Algen und eine größere Anzahl niederer Tiere, sowie Schilddrüse und andere Organe höherer Tiere wurden quantitativ auf ihren Jodgehalt untersucht. In allen untersuchten Algen wurde Jod in Mengen von mindestens 0,001% aufgefunden. Auch in den untersuchten im Meer lebenden Tieren war stets Jod vorhanden. Bei Wirbeltieren wurden nennenswerte Mengen Jod stets nur in der Schilddrüse aufgefunden. (Journ. of Biol. Chem. 18. 335—80. August. University of Manitoba.)

HENLE.

Ernst Philippi, *Zur Kenntnis des Hämocyansins.* (Vorläufige Mitteilung.) Aus dem Blute von *Helix pomatia* wurde eine Substanz erhalten, die ca. 10% Cu enthält u. schon bei geringen Mengen (1 mg) intensive Pyrrolrk. mit dem Fichtenspan gab. Daraus schließt der Vf., daß auch im Hämocyanin das Cu an einen pyrrolhaltigen Komplex gebunden ist. (Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftl. Klasse d. Kaiserl. Akad. d. Wissensch. in Wien. 2/7. II. Chem. Univ.-Lab. in Wien. Sep. vom Vf.)

PFLÜCKE.

W. Mc Kim Marriott, *Das Blut bei Acidosis vom quantitativen Standpunkt betrachtet.* Die vor kurzem (Journ. of Biol. Chem. 16. 293; C. 1914. I. 821) angegebene Methode zur Best. von Aceton, Acetessigsäure und  $\beta$ -Oxybuttersäure ist in einigen Punkten verbessert worden. Mit ihrer Hilfe hat sich zeigen lassen, daß das Blut normaler Menschen, Hunde, Schweine und Rinder weniger als 0,0015% Acetessigsäure und weniger als 0,0045%  $\beta$ -Oxybuttersäure enthält. Bei Acidosis waren die Werte höher. Die höchstgefundenen Zahlen sind 0,028% Aceton + Acetessigsäure und 0,045%  $\beta$ -Oxybuttersäure. (Journ. of Biol. Chem. 18. 507—17. August. St. Louis, Missouri. Washington University.)

HENLE.

H. C. Bradley und W. D. Sansum, *Einige anaphylaktische Reaktionen.* Meerschweinchen, die gegen Rinder- oder Hundehämoglobin empfindlich gemacht waren, reagierten auf Hämoglobine anderen Ursprungs (Hund, Rind, Katze, Kaninchen, Ratte, Schildkröte, Schwein, Pferd, Kalb, Ziege, Schaf, Taube, Huhn, Mensch) gar nicht oder nur in geringem Maße. Hämoglobine verschiedener Herkunft sind demnach chemisch voneinander verschieden. Meerschweinchen, denen Meerschweinchen-gewebsproteine injiziert worden waren, zeigten Überempfindlichkeit geringen Grades gegen isogene Proteine. (Journ. of Biol. Chem. 18. 497—506. August. Madison, Wisconsin. Physiol. Abt. d. Univ.)

HENLE.

Upendra Nath Brahmachari, *Eine Untersuchung über den physikochemischen Mechanismus der Hämolyse durch spezifische Hämolytine. II. Die elektrische Leitfähigkeit sensibilisierter Blutkörperchen und die Einwirkung anorganischer Fermente oder von Metallsolen auf dieselben.* In Fortsetzung der Biochem. Journ. 7. 562; C. 1914. I. 1353 mitgeteilten Unterss. hat Vf. nunmehr die Leitfähigkeit sensibilisierter Blutkörperchen nach der KOHLRAUSCHSchen Methode bestimmt. Vf. fand, daß die Adsorption des Amboceptors durch die Erythrocyten von einer Leitfähigkeitsverminderung der Korpuskeln gefolgt ist, und zwar war diese Erscheinung besonders markant bei Blutkörperchen, die aus einer Emulsion in isotonischer Glucoselsg. abzentrifugiert waren. Daraus folgt, daß die Moleküle des Amboceptors in den Wänden der Blutkörperchen adsorbiert werden. — Die Prüfung einiger anorganischen Metallsole, wie Platinschwarz, Elektrargol in Elektrosolen auf

Hämolyse gegenüber sensibilisierten Erythrocyten ergab ein negatives Resultat. (Biochem. Journ. 8. 227—29. Juni. [27/4.] CAMPBELL Medical School. Calcutta.)

FRANCK.

P. A. Levene, *Sphingomyelin. II.* (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 15. 153; C. 1913. II. 787.) Durch Behandlung von Gehirngewebe mit A., Ä., Aceton, Pyridin, Eg. und Lg. und Umkrystallisieren aus Pyridin + Chlf. wurde verhältnismäßig reines *Sphingomyelin* gewonnen. Beim Erhitzen mit wss. Ba(OH)<sub>2</sub> lieferte es Cholin, Lignocerin säure, Cerebronsäure. (Journ. of Biol. Chem. 18. 453—62. August. New York. ROCKEFELLER Institute.)

HENLE.

J. J. R. Macleod und A. M. Wedd, *Das Verhalten des Zuckers und der Milchsäure in dem der Leber entströmenden Blut nach temporärem Abschluß des Leberstiels.* Nach temporärer Abbindung der Vena portae u. der Arteria hepatica bei Hunden war der Gehalt des der Vena cava entströmenden Bluts an Zucker u. an Milchsäure höher als unter normalen Bedingungen. (Journ. of Biol. Chem. 18. 447—52. August. Cleveland, Ohio. Western Reserve University.)

HENLE.

Shiro Tashiro und H. S. Adams, *Vergleich der Kohlensäureabgabe von Nervenfasern und Ganglien bei Limulus.* Die CO<sub>2</sub>-Abgabe isolierter Ganglien von *Limulus polyphemus* war die gleiche wie die isolierter Nerven. (Journ. of Biol. Chem. 18. 329—34. August. Chicago u. Woods Hole.)

HENLE.

J. F. Mc Clendon, *Über die Absorption von Wasser durch die Froschhaut.* Vf. fand entgegen den Ansichten von MARTIN FISCHER über die Kolloidschwellung und die damit kausal erklärte Wasserabsorption bei Nephritis und Ödem, daß die Wasserabsorption eines Froschschenkels, in welchem durch entsprechende Ligaturen die Zirkulation gehemmt ist, das Resultat des osmotischen Druckes der Flüssigkeiten in und zwischen den Gewebezellen ist. (Int. Z. Biol. 1. 169—72. 26/6. [4/2.] CORNELL University Medical School.)

FRANCK.

Ernst Pribram und A. Perutz, *Das physikalisch-chemische Verhalten der Fermente im Magen bei Darreichung per os.* (Ein Beitrag zum Wesen der Fermentvorstufen.) Die sogenannten Fermentvorstufen lassen sich durch einfache Adsorptionserscheinungen erklären (vgl. HEDIN, Ztschr. f. physiol. Ch. 63. 143; C. 1910. I. 115). Der lebende Kaninchenmagen adsorbiert energisch Lab, Pepsin und bei Alkalizufuhr auch Trypsin. Aus der Magenschleimhaut lassen sich die entsprechenden Fermente genau in derselben Weise wiedergewinnen, wie aus ihren hypothetischen Fermentvorstufen (Profermenten) das Lab u. Pepsin durch Extraktion in alkalischer, das Trypsin durch Extraktion in saurer Lsg. Zur Wirksamkeit des Fermentes ist die der zur Extraktion notwendigen entgegengesetzte Reaktion herzustellen, also saure für Lab und Pepsin, alkalische für Trypsin. Der Zusatz von 10<sup>0</sup>/<sub>6</sub>ig. Zuckerlösung verhindert die Adsorption des Fermentes durch die lebende Magenschleimhaut innerhalb der ersten Stunde nach der Verfütterung, vielleicht sogar überhaupt, ohne die Wirksamkeit des Fermentes (Lab, Pepsin) zu beeinträchtigen. (Int. Z. Biol. 1. 269—74. 26/6. [23/5.] Chem. Lab. d. K. K. sero-therapeut. Inst. Wien.)

FRANCK.

J. F. Mc Clendon, *Über die Natur und Bildung der Befruchtungsmembran am Seeigeli.* Wenn die Schleimschicht (Gallerte, Chorion, Zona pellucida) vor der Befruchtung von dem Seeigeli entfernt wird, zeigt sich trotz der Eiteilung keine Befruchtungsmembran. An der Oberfläche des nichtbefruchteten Eies besteht keine Membran von der Zähigkeit, die die vollentwickelte Befruchtungsmembran charak-

terisiert. (Int. Z. Biol. 1. 163—68. 26/6. [3/2.] CORNELL University Medical School und Bureau of Fisheries. Wood Hole. Mass.)  
FRANCK.

A. E. Taylor und W. C. Rose, *Der Einfluß der Eiweißaufnahme auf die Bildung der Harnsäure*. Ein gesunder Mann, welcher 4 Tage lang annähernd N-frei ernährt wurde und sodann 4 Tage lang große Mengen Eiweiß zu sich nahm, schied während dieser letzten 4 Tage wesentlich mehr Harnsäure aus als an den 4 Vortagen. (Journ. of Biol. Chem. 18. 519—20. August. Philadelphia. Univ. of Pennsylvania.)  
HENLE.

A. E. Taylor und W. H. Adolph, *Über Uricolyse*. Ein Hund, welcher einige Tage lang N-frei ernährt worden war, erhielt intravenös Allantoin; der Harn wurde auf seinen Gehalt an Gesamt-N, Harnstoff, Harnsäure und Allantoin untersucht. Das injizierte Allantoin wurde innerhalb von 24 Stdn. unverändert im Harn wieder ausgeschieden; der Harnstoffgehalt des Harns blieb unter dem Einfluß der Allantoininjektion unverändert. (Journ. of Biol. Chem. 18. 521—23. August. Philadelphia. University of Pennsylvania.)  
HENLE.

Cyrus H. Fiske und Howard T. Karsner, *Die Wirkung akuter zerstörender Verletzungen der Leber auf ihre Wirksamkeit betreffend die Reduktion des Ammoniakgehalts des Bluts*. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 16. 399; C. 1914. I. 1098.) Normale und pathologische (durch Chlf., hämolytisches Immenserum, P, Hydrazin, Phlorrhizin vergiftete) Katzenlebern wurden mit defibriniertem Katzenblut durchströmt, welchem  $\text{NH}_4$ -carbonathaltige RINGERSche Lsg. zugesetzt war; vor und nach der Durchströmung wurde der  $\text{NH}_3$ -Gehalt der Durchströmungslsg. bestimmt. Ein Unterschied zwischen den normalen und pathologischen Lebern in ihrer Fähigkeit,  $\text{NH}_3$  zu zerstören, war nicht festzustellen. (Journ. of Biol. Chem. 18. 381 bis 385. August. HARVARD Medical School.)  
HENLE.

Oscar Loew, *Bemerkungen über den Mechanismus der biologischen Oxydationsvorgänge*. Mit Bezug auf H. WIELAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3327; C. 1913. II. 2085) bemerkt Vf., daß für die wichtigste der biologischen Oxydationen, den Respirationsvorgang, eine Aktivierung von Sauerstoff schon längst nicht mehr angenommen wird; denn aktivierter Sauerstoff würde eher das Protoplasma töten, als Zucker zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  verbrennen. Nach der bereits vor geraumer Zeit entwickelten katalytischen Respirationstheorie des Vfs. werden die Thermogene durch das lebende Protoplasma, den organisierten Aufbau aus aktiven Proteinmolekülen, aktiviert, worauf sie Sauerstoff aufnehmen (induzierte Oxydation). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2462—64. 26/9. [16/7.])  
JOST.

Andrew Hunter, Maurice H. Givens und Connie M. Guion, *Studien über die Biochemie des Purinstoffwechsels. I. Die Ausscheidung von Purinabbauprodukten im Harn von Beuteltieren, Nagetieren und Fleischfressern*. Dachse, Coyoten, Waschbären, Meerschweinchen, Ratten und Opossums wurden möglichst purin- und allantoinfrei ernährt; der Harn der Tiere wurde auf seinen Gehalt an Gesamt-N, Allantoin, Harnsäure und Purinbasen untersucht. Bezüglich der tabellarisch zusammengestellten Resultate muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Biol. Chem. 18. 387—401. August. Ithaca, New York. CORNELL University Medical College.)  
HENLE.

Andrew Hunter, Maurice H. Givens, Renben S. Hill und Alfred Oberle, *Studien über die vergleichende Biochemie des Purinstoffwechsels. II. Die Ausschei-*

dung von Purinabbauprodukten im Harn von Huftieren. Es werden die Ergebnisse der Unters. des Harns von Schafen, Ziegen, Kühen und Pferden auf seinen Gehalt an Gesamt-N, Allantoin, Harnsäure u. Purinbasen mitgeteilt. (Journ. of Biol. Chem. 18. 403—16. August. Ithaca, New York. CORNELL University Medical College.)

HENLE.

Dorothy Norris, *Eine Bemerkung über die Basen im Gasteer, die die prädisponierende Ursache des Teercarcinoms sein sollen, mit spezieller Berücksichtigung ihrer Wirkung auf Lymphocyten, zusammen mit einer Methode zu ihrer Unwirksammachung.* I. Teil. *Auxetische Wirkung.* Verfasserin schließt sich der Nomenklatur der H. C. ROSSschen u. J. W. CROPPERSchen Carcinomtheorie an und bezeichnet mit „auxetischen“ Körpern solche meist Aminogruppen enthaltenden Substanzen, die Zellteilung in Lymphocyten hervorrufen, und mit „kinetischen“ Körpern solche meist alkaloidartiger Natur, die amöboide Bewegungen der Zellen hervorrufen. Vf. hat nun Verss. gemacht, aus den verschiedenen Fraktionen des Gasanstaltsteers Körper auxetischer Wrkg. zu isolieren. Sie konnte aus der Anthracenfraktion des Teers zwei basische Substanzen in Gestalt ihrer Pikrate, die jedoch nicht näher identifiziert werden konnten, isolieren, die Zellteilung hervorriefen. Diese Substanzen verloren ihre Wirksamkeit, wenn man durch die wss. Lsg. einen Luft- oder Ozonstrom bließ. (Biochem. Journ. 8. 253—60. Juni. [12/5.] LISTER Institute.)

FRANCK.

Oscar Hertwig, *Die Verwendung radioaktiver Substanzen zur Zerstörung lebender Gewebe.* Die Wrkg. der radioaktiven Substanzen auf Körpergewebe ist eine ausgesprochen elektive; sie ist am stärksten gegenüber den Substanzen des Zellkerns, die bei der Teilung der Zelle die Hauptrolle spielen, also auch gegenüber embryonalen Zellen. Tierische Ei- und Samenzellen erfahren bereits durch eine Bestrahlung von wenigen Minuten mit sehr schwachen Ra-Dosen eine dauernde Schädigung, die seitens der Samenfäden auch auf gesunde Eier übertragen wird. Als pflanzliche Objekte benutzte Vf. ausgewachsene Blätter von *Hedera helix* und *Sedum spectabile*. Das erstere Blatt (Efeu) wurde 10—12 Stdn. mit Mesothorium bestrahlt. Erst 48 Stdn. nach Entfernung des aktiven Präparates macht sich ein Fleck durch seine schmutzig dunkelgrüne Färbung bemerkbar, die allmählich in Dunkelbraun übergeht. Nach einigen Wochen trocknet der bestrahlte Bezirk ein. Ähnliche Beobachtungen wurden an *Sedum* gemacht. Für Tierverss. dienten Kaulquappen, die durch eine Cocainlsg. vorübergehend unbeweglich gemacht wurden. In diesem Zustande wird ihr Schwanzende unter Ausschluß des übrigen Körpers der Strahlung ausgesetzt. Auch hier treten die Schädigungen des Blutlaufes erst nach 1—2 Tagen ein; sie führen schließlich zur vollständigen Atrophie der bestrahlten Teile. Wenn beim therapeutischen Gebrauch der Ra-Bestrahlung auch die Geschwulstzellen infolge ihrer Verwandtschaft mit den embryonalen Zellen am stärksten in Mitleidenschaft gezogen werden, so tritt doch auch bezüglich der n. Zellen bis zu einem gewissen Grade eine schädigende Wrkg. ein. Sucht man diese durch schwache Dosierung des Ra zu vermeiden, so läuft man Gefahr, daß die schwache Bestrahlung die Entw. etwa der Krebszellen fördert, statt sie zu zerstören. Vf. selbst hat eine wachstumsfördernde Wrkg. schwacher Dosierung nicht bestätigen können. Der richtige Mittelweg bezüglich der Dosierung ist noch nicht mit Sicherheit gefunden. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1914. 894—903. 30/7.)

BYK.

Albert G. Hogan, *Die parenterale Ausnutzung von Disacchariden.* Hunden wurde wiederholt intraperitoneal Lactose und Sucrose injiziert; der Harn wurde auf die Ggw. der injizierten Substanzen untersucht. Eine Ausnutzung des Zuckers in größerem Maßstabe erfolgte auch bei lange fortgesetzter Injektion nicht; sowohl



Lactose wie Sucrose wurden unverändert wieder ausgeschieden. (Journ. of Biol. Chem. 18. 485—96. August. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

Arthur Harden und Sylvester Solomon Zilva, *Die Enzyme von gewaschenem Zymin und Trockenhefe (Lebedew). III. Peroxydase, Katalase, Invertase und Maltase.* In der Fortsetzung ihrer Unterss. (vgl. Biochem. Journ. 8. 100; C. 1914. I. 1966) gelangen Vff. zu folgenden Resultaten: Englische Brauereihefe enthält aktive Peroxydase, wie sich durch die Rk. mit p-Phenylendiamin u.  $H_2O_2$  nachweisen läßt. Wird die Hefe während 17 Stdn. bei  $37^\circ$  getrocknet, so läßt sich die Peroxydase nicht mehr nachweisen. Nach dem Waschen kann jedoch in der getrockneten Hefe die Peroxydase wieder nachgewiesen werden. Die Zugabe der Waschwässer oder anderer Reagenzien wie Na-Lactat, Pepton u. s. w. zu der gewaschenen Hefe verhindert die Wirksamkeit der Peroxydase. Dagegen wird die Wirksamkeit der Katalase in SCHRODERScher Trockenhefe durch Waschen nicht beeinflusst. Die Hydrolysisierungsfähigkeit für Rohrzucker wird zum Teil, doch nicht vollständig durch Waschen aus Zymin u. Münchener (SCHRODERScher) Trockenhefe bei Zimmertemp. entfernt, während die Hydrolysisierungsfähigkeit für Maltose (Maltase) dabei unverändert erhalten bleibt. (Biochem. Journ. 8. 217—26. Juni. [21/4.] LISTER Institute.) FRANCK.

Carl L. Alsberg und Otis F. Black, *Beiträge zur Kenntnis der Maiszerstörungen. Biochemische und toxikologische Untersuchungen über Penicillium puberulum und Penicillium stoloniferum.* Als Ursache des Verderbens von Mais kommen nach Unters. der Vff. vor allem zwei Schimmelpilze, Penicillium puberulum und stoloniferum in Betracht. Beide werden eingehend an der Hand von Abbildungen beschrieben, ihre Lebensbedingungen werden näher angegeben. Die Reinkulturen von Penicillium puberulum haben nach längerer Wachstumsperiode eine stark saure Rk. Aus ihr läßt sich mit Chlf. eine Säure extrahieren. Aus W. dicke, durchsichtige, zweiachsige, monokline oder triklone, rhombische Krystalle, aschenfrei, enthalten keinen N und sind optisch inaktiv. Ausgesprochen sauer gegen Lackmus und Phenolphthalein, zers. Carbonate schon in der Kälte. F.  $64-65^\circ$ , verwittert l. an der Luft. Wasserfrei ein weißes Pulver, F.  $86-87^\circ$  unter Zers. Die Analyse der Verb., *Penicilliumsäure* genannt, entspricht der Formel  $C_8H_{10}O_4 \cdot 2H_2O$ . L. in A., Ä., Bzl. und Chlf., unl. in PAe., in k. W. l. 2:100. Der Geschmack ist süßlich bitter und salzig, die Speicheldrüsen werden stark gereizt. Absorbiert Brom unter B. unl. Prodd., zers. FEHLINGSche Lsg. in der Hitze, ammoniakalische Ag-Lsg. in der Kälte. Sehr beständig gegen Mineralsäuren, sehr empfindlich gegen Alkalien. Fixe Alkalien färben die Lsg. gelb,  $NH_3$  tiefrot. — *Mg-Salz.* Durchsichtige, rapid verwitternde Platten, ll. in W. und A. Enthält 30% Krystallwasser. Die Salze der Alkalien und alkal. Erden, sowie das Cu-Salz sind ll. in W., das Ag-Salz ist nicht beständig, das Pb-Salz unl. in W. Beim Kochen der S. mit  $Ba(OH)_2$  wird  $BaCO_3$  abgeschieden. Aus der angesäuerten Lsg. ließen sich geringe Mengen von wohlriechenden Krystallen isolieren. Beim Erhitzen mit konz. HCl entsteht ein gelbes Öl, das sich mit  $FeCl_3$  tiefrot färbt. LIEBERMANN'S Rk. carminrot, bei der Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN entsteht kein Benzoylprod. Das *Rk.-Prod. mit Phenylhydrazin* bildet citronengelbe Prismen aus h. A. F.  $171^\circ$  unter Zers. Betreffs der toxikologischen und physiologischen Verss. mit Penicilliumsäure muß auf das Original verwiesen werden. Hervorgehoben werden muß, daß sie ausgesprochen paralytisch wirkt, ähnlich Phenol und Phenolsäuren. Die S. hat gärungshemmende Wrkg. — Aus der Rein-

kultur von *Phenicillium stoloniferum* ließ sich nach näher beschriebenem Verf. ebenfalls eine S. isolieren, die *Mycophenolsäure*,  $C_{17}H_{20}O_6$ , weiße Nadeln, F.  $140^\circ$ , swl. in W., l. in A., Ä. und Chlf., wl. in Bzl. und k. Toluol, ll. in sd. Toluol.  $FeCl_3$  färbt violett in wss. Lsg., leuchtendgrün in alkoh. Lsg. Widerstandsfähig gegen Alkalien und Säuren. Salze der Alkalien und alkal. Erden l. in W. und verd. A., Cu-, Pb- und Ag-Salz amorph, unl. in W. *Mycophenolsäure* zers. Carbonate in der Kälte nicht. In physiologischer Hinsicht ist sie unwirksam. (Bulletin Nr. 270 des U. S. Dept. of Agriculture, Bureau of Plant Chemistry. Washington. 41 Seiten. Sep. von den Vff.) GRIMME.

Fr. G. Sauer, *Beiträge zur Kenntnis des Glucobakter*. Nach BERNARD (S. 887) habe METSCHNIKOW mit dem *Glucobakter* senile Degenerationen bekämpfen, bezw. beseitigen wollen, indem er die Darmflora durch Zuführung des genannten Bacteriums in eine unschädliche zu verwandeln hoffte. Diese Wrkg. hat, wie Vf. ausführt, METSCHNIKOW nicht dem *Glucobakter*, sondern den Yoghurtbakterien zugeschrieben. Der *Glucobakter* soll nach METSCHNIKOW lediglich eine bessere Ansiedlung der Yoghurtbakterien im Darm bewirken, weil dieses Bacterium imstande ist, etwa in den Darm gelangende Stärke zu verzuckern und so einen besseren Nährboden für die Yoghurtbakterien zu schaffen. (Pharmaz. Ztg. 59. 622 bis 623. 5/8. Breslau.) DÜSTERBEHN.

H. Stassano und M. Gompel, *Baktericide Fähigkeit des Quecksilberjodids*. Es wurde die Einw. von  $Hg(CN)_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $HgJ_2$  und *Hg-Benzoeat* auf Bakterienemulsionen (*B. coli*, *Bac. pyocyaneus*, *Staphylococcus aureus*, *B. putrificus*, *B. subtilis*) untersucht. Das baktericide Vermögen des  $HgJ_2$  erwies sich als noch zehnmal stärker als das des  $HgCl_2$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1716—19. [8/6.\*]) HENLE.

## Technische Chemie.

J. F. Sacher, *Über Methoden zur Abtötung der Essigälchen*. Verss. ergaben, daß eine vollständige Abtötung der Essigälchen durch wenige Minuten langes Erwärmen des Essigs auf  $45^\circ$  bewirkt wird. Um Verluste an Bukettstoffen zu vermeiden, erwärmt man zweckmäßig in geschlossenen Gefäßen (vgl. auch H. WÜSTENFELD, H. ROSZMANN und TH. FÖHR, *Essig* 15. 387; C. 1912. I. 368). Denselben Erfolg hatte eine einstündige Einw. des direkten Sonnenlichtes. Es sind hierbei vorwiegend kurzwellige Strahlen, die diese abtötende Wrkg. ausüben. Dieses Belichtungsverf. kann technisch nur für fertige Essige verwertet werden, da eine Lichteinw. auf in Gärung befindlichen Essig die Funktionen des Essigpilzes (*Mycoderma aceti*) sehr beeinträchtigen würde. Ausschluß der atmosphärischen Luft führt erst nach 6—8 Wochen zum sicheren Tod der Nematoden.  $CO_2$  hat an und für sich keine toxische Wrkg. Von Salzen hat ein Zusatz von 1% NaCl zum Essig in 24 Stdn., 2,5%  $Na_2SO_4$  in weniger als 20 Stdn., 1%  $NaNO_3$  in 3 Tagen u. 0,68% NaOH innerhalb 24 Stdn. vollkommen tödende Wrkg., während die entsprechenden Salze des Kaliums, wie auch 1—2%  $CaCl_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$  u.  $MgCl_2$  ohne Wrkg. sind. Deutlich toxische Wrkg. zeigen die H-Ionen (0,6% HCl-Zusatz tötet sämtliche Älchen), u. zwar wächst diese Wrkg. bei SS. mit zunehmender Dissoziation. Die abtötende Wrkg. auf die Älchen bei der  $CaO_2$ -, bezw.  $MgO_2$ -Methode führt der Vf. auf die Bildung eines sauerstoffhaltigen, beständigen Produkts zurück (Acetylsuperoxyd?). Die Anwesenheit des letzteren könnte durch Jodabscheidung mit einer KJ-Lsg. nachgewiesen werden. Der Körper zerfällt erst nach längerem Kochen des Essigs. Scharfe Wirkungsgrenzen der Konzentrationen von A. konnten nicht ermittelt

werden. Die weiblichen Individuen von *Anguillula aceti* (oxophila) verhalten sich widerstandsfähiger als die männlichen gegen chemische Einflüsse. Nach Ansicht des Vfs. ist die Unschädlichkeit der Alchen nicht erwiesen, und ein nematodenhaltiger Essig stets ohne weiteres zu beanstanden. (Chem.-Ztg. 38. 1021—22. 18/8. Düsseldorf.) PFLÜCKE.

**A. Harzer, Die Acetylene im Steinkohlengas.** (2. Mitteilung.) Zwecks Isolierung und Identifizierung der Acetylen-KW-stoffe (vgl. auch A. HARZER, Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 750; C. 1913. II. 1088) wurden möglichst reinesd. Fraktionen von Benzolvorlauf mit einem Siedepunktsintervall von 5° C. zur Entfernung der Diolefine mit konz. wss. SO<sub>2</sub> behandelt. Das getrocknete Filtrat ergab auf Zusatz alkoh. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. Fällung der Acetylene von der Konstitution RC≡CH. Die Acetylene der Struktur RC≡CR' wurden durch Überführung derselben in die entsprechenden Ketone mittels konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nachgewiesen. Bei manchen Acetylenen war der Reaktionsverlauf anormal, da sich hochsd. KW-stoffe der Benzolreihe oder weiße bis braune hydroxylhaltige plastische MM. bildeten. Näher untersucht wurden:

a) Von den Acetylenen vom Typus RC≡CH: *Allylen*, CH<sub>2</sub>·C≡CH, Kupferverb. zeisiggelb, weiße Silberverb., durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhalten: CH<sub>3</sub>·CO·CH<sub>3</sub> (Kp. 56,5°) u. *Mesitylen* (Kp. 164°). — *Äthylacetylen*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·C≡CH, Kp. 18°, gelbe Kupferverb., weiße Silberverb., bei 170° mittels alkoh. NaOH Übergang in CH<sub>3</sub>·C≡C·CH<sub>3</sub>. — *Propylacetylen*, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>·C≡CH, Kp. 48—49°, gelbe Kupferverb., weiße Silberverb., Kp. des Dibromids 190°, des Tetrabromids 275°, desgl. Übergang in CH<sub>3</sub>·C≡C·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. — *Isopropylacetylen*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CH·C≡CH, Kp. 28—29°, gelbe Kupferverb., weiße Silberverb., Kp. des Dibromids 175°, des Tetrabromids 275°, Kp. des mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhaltenen Ketons, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·CO·CH<sub>3</sub>, 94°, bei 150° Umlagerung in (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C=C=CH<sub>2</sub>. — *Butylacetylen*, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>·C≡CH, Kp. 68—70°, gelbbraune Kupferverb., gelbweiße Silberverb., durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>·CO·CH<sub>3</sub> mit Kp. 140°. — *Isobutylacetylen*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C·C≡CH, Kp. 38—39°, gelbbraune Kupferverb., gelbweiße Silberverb., mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: plastische MM.

b) Von den Acetylenen vom Typus RC≡CR': *Crotonylen*, CH<sub>3</sub>·C≡C·CH<sub>3</sub>, Kp. 27—28°, Kp. des durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhaltenen Hexamethylbenzols 164°. — *Methyläthylacetylen*, CH<sub>3</sub>·C≡C·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Kp. 55—56°, Kp. des Dibromids 170°, des Tetrabromids —10°, Kp. des durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhaltenen Ketons, CH<sub>3</sub>·CO·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 102°, mit Na: NaC≡C·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, (130°). — *Diäthylacetylen*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·C≡C·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Kp. ca. 70°; konnte noch nicht isoliert werden; synthetische Verss. mißglückten. — *Methylpropylacetylen*, CH<sub>3</sub>·C≡C·C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, Kp. 83—84°, Kp. des durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhaltenen Ketons, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>·CO·CH<sub>3</sub>, 140°. (Journ. f. Gasbeleuchtung 57. 622. 27/6. Hannover.) PFLÜCKE.

**E. Terres, Untersuchungen über den Kohlenoxyd- und Stickoxydgehalt von Leucht- und Heizflammen.** Ein Beitrag zur Hygiene der Flammenbeleuchtung. Der Vf. berichtet über seine Unterss., die er in Gemeinschaft mit A. Viehoff und K. H. Raupp über den Gehalt an gesundheitsschädlichen Prodd. unvollständiger Verbrennung, wie CO u. NO, in den Verbrennungsgasen von Flammen ausgeführt hat. Es wurden die Abgase der bisher noch nicht untersuchten Invertlampe, des stehenden Auerbrenners, der Petroleumlampe und der Kerze untersucht. Die NO-Best. wurde auch auf die Rauchgase von Heizflammen ausgedehnt. Die Versuchsergebnisse zeigten, daß alle Flammen einen sehr geringen CO-Gehalt von annähernd derselben Größenordnung (0,2—0,4% des CO<sub>2</sub>-Gehaltes) haben; bei ungenügender Primärluftzufuhr steigt derselbe (1,7—2,0% des CO<sub>2</sub>-Gehaltes). Der NO-Gehalt ist bei allen Flammen desgleichen sehr gering u. gleichmäßig (0,0006—0,0017 Vol. NO auf 1 Vol. CO<sub>2</sub>). Der mögliche SO<sub>2</sub>-Gehalt der Abgase ergab sich unter Zugrunde-

legung des Schwefelgehaltes der üblichen Steinkohlengase zu 0,00025—0,0012 Vol.  $\text{SO}_2$  pro 1 Vol.  $\text{CO}_2$ . Ein Vergleich mit den Versuchsergebnissen anderer Forscher ergab im wesentlichen Übereinstimmung. An Hand der Zusammenstellung der Schädlichkeitsgrenzen dieser verschiedenen Gase hat sich gezeigt, daß die Konzentrationen der gesundheitsschädlichen untersuchten Bestandteile der Verbrennungsgase, bei 1 Vol.-%  $\text{CO}_2$  in der Luft, weit entfernt von den hygienisch festgestellten Schädlichkeitsgrenzen sind. In einem 48 cbm großen Zimmer ausgeführte Verss. ergaben, daß infolge von Selbstlüftung ohne besondere Ventilation ein  $\text{CO}_2$  Gehalt von  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ -% in mit Gas beleuchteten Wohnräumen nur selten erreicht wird. (Journ. f. Gasbeleuchtung 57. 605—13. 27/6. 700—6. 11/7. Chem.-techn. Inst. der Techn. Hochschule zu Karlsruhe.) PFLÜCKE.

K. Bnnte, *Über Gasheizung*. Vortrag, gehalten am 3. Juli in München anläßlich der 55. Jahresversammlung des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern. Es wird die Gasheizung vom wirtschaftlichen, hygienischen und technischen Gesichtspunkte aus kritisch besprochen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 57. 694—99. 11/7. Karlsruhe.) PFLÜCKE.

## Patente.

Kl. 12a. Nr. 279495 vom 22/7. 1913. [21/10. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 277900; C. 1914. II. 812.)

Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft), Frankfurt a. M., *Verfahren zur elektroosmotischen Entwässerung organischer und anorganischer Stoffe*. Es hat sich gezeigt, daß die günstige Wrkg. des Elektrolytzusatzes bei vielen Stoffen nicht oder nur unvollkommen eintritt, daß sie aber bedeutend erhöht werden kann, wenn man der M. außer einem Elektrolyten auch noch einen kolloiden Körper zusetzt. Derartige Körper sind z. B. kolloidale Kieselsäure, Huminsubstanz, organische und anorganische Kolloide usw.

Kl. 12g. Nr. 279630 vom 1/5. 1913. [24/10. 1914].

Permutit Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von basenaustauschenden, Kieselsäure, Tonerde und Basen enthaltenden Stoffen durch Auslaugen von Schmelzen der Bestandteile*, dadurch gekennzeichnet, daß die Auslösung von Kieselsäure verhindert oder die ausgelöste Kieselsäure ersetzt wird, indem das Auslaugewasser reaktionsfähige Kieselsäure, wie z. B. Alkalisilicate oder gelöste Kieselsäure oder Kieselsäure fällende S. oder Salze allein oder miteinander gemischt enthält.

Kl. 12b. Nr. 279461 vom 16/9. 1913. [20/10. 1914].

(Die Priorität der norwegischen Anmeldung vom 16/9. 1912 ist beansprucht.)

Antonius Foss, Kristiania, *Verfahren zur Erzeugung umlaufender elektrischer Lichtbögen mittels rotierender Gasströme*. Innerhalb des vom Lichtbogen umspielten Raumes, im wesentlichen in der Längsrichtung der Drehachse, wird ein Gasstrom zugeführt, der den Lichtbogen von der Drehachse derartig radial nach außen zu treiben sucht, daß der Bogen in seiner ganzen Länge einen rohrförmigen Umdrehungskörper beschreibt.

Kl. 12i. Nr. 279309 vom 20/7. 1912. [21/10. 1914].

Francis Irene dn Pont, Wilmington, New Castle, *Verfahren und Maschine zur Darstellung von Stickstoffoxyden aus Mischungen von Sauerstoff und Stickstoff*,

bei welchen bestimmte Mengen des Gasgemisches komprimiert, durch einen Lichtbogen erhitzt u. zur Expansion gebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß der Lichtbogen während der Expansion, und zwar während eines großen Teiles derselben, ausgezogen wird.

**Kl. 12i. Nr. 279582** vom 24/6. 1913. [24/10. 1914].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff durch katalytische Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserdampf-gemischen*, dadurch gekennzeichnet, daß dabei Kontaktmassen verwendet werden, die neben dem katalysierenden Metall oder Oxyd oder Gemischen solcher oder mit anderen Körpern aktivierende Körper, insbesondere Sauerstoffverb. des Chroms, Thoriums, Urans, Berylliums, Antimons u. dgl., oder Gemische solcher enthalten. Man erreicht mit derartigen Kontaktmassen schon bei verhältnismäßig sehr niedriger Temp. und auch mit großen Strömungsgeschwindigkeiten eine praktisch vollständige Umsetzung; doch können die Massen auch bei höherer Temp. mit Vorteil gebraucht werden, wobei es aber ratsam ist, während der Darst. und Verwendung von Kontaktmassen Temp. von 600° nicht oder nicht für längere Zeit wesentlich zu überschreiten.

**Kl. 12i. Nr. 279311** vom 15/8. 1913. [17/10. 1914].

**Wilhelm Häberlein**, Berlin-Grünwald, *Mit schmalen senkrechten Kühlkästen und Förderschnecke ausgestatteter trogförmiger Krystallisationsapparat für Chlorkalium und andere Lösungen der Kaliindustrie*, gekennzeichnet durch einen mehrere Schraubengänge der Förderschnecke dicht umschließenden Rohransatz, der in seinem dem Trog zugekehrten Teile rings geschlossen, im anderen Teile aber siebartig gestaltet ist, zu dem Zweck, einerseits durch Zusammendrücken des körnigen Krystallguts einen möglichst dichten Abschluß für die im Troge befindliche Krystallisationslg. zu erzielen und andererseits die vom Krystallgut mitgeführte Salzlsg. vor dem Übertritt in ein Becherwerk zurückzuhalten.

**Kl. 12a. Nr. 279426** vom 14/5. 1913. [17/10. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 272182; C. 1914. I. 1383.)

**Franz Cochlovius**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Schwermetalloxyden bezw. -hydroxyden, die praktisch frei von basischen Salzen sind*. Es werden basische Salzniederschläge, welche durch Fällen von Metallsalzlsg. mit dem Metallgehalt der Lsg. mindestens äquivalenten Mengen basischer Stoffe erhalten werden, bei mäßigen Temp., unterhalb der Siedepunkte der Salze, z. B. bei 500° erhitzt und darauf mit W. gelaugt. Eine Anwendung dieses Verfahrens zur gesonderten Gewinnung der Metalle, z. B. *Kupfer* und *Zink*, aus gemischten Lsg. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangslsg. nur mit einer dem Gehalt des abzutrennenden Metalls äquivalenten Menge basischer Stoffe versetzt wird, worauf der erhaltene Nd., der dieses abzutrennende Metall mit einem Teil des oder der übrigen Metalle in Form basischer Salze enthält, geglüht und darauf zwecks Reindarstellung des gewünschten Metalls ausgelaugt wird.

**Kl. 12o. Nr. 279313** vom 3/1. 1912. [22/10. 1914].

**Erwin Sack**, Brunstatt b. Mülhausen i. Els., *Verfahren zur Darstellung eines moschusartig riechenden Ketons aus Zibet*. Destilliert man *Zibet* mit Wasserdampf, so geht neben Skatol und anderen höchst übelriechenden Bestandteilen auch bei sehr lange andauernder Destillation nur eine ganz geringe Menge eines moschusartig riechenden Körpers mit über, der möglicherweise mit *Muscon* identisch ist. Die Ausbeute an demselben ist aber gering. Behandelt man den nach der Dampf

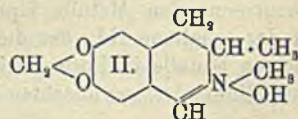
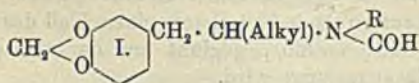
destillation verbleibenden Rückstand mit Ä., destilliert den Ä. ab, nimmt den Extrakt mit wenig A. auf, filtriert und behandelt die Lsg. mit Semicarbazid, so erhält man ein in Blättchen oder Nadelchen krystallisierendes Semicarbazon, F. 187°, das bei der Spaltung mit SS. ein Keton liefert vom Erstarrungspunkt 32,5°, dem K<sub>17</sub> 204—205° und einem äußerst feinen starken und anhaftenden Moschusgeruch. Die Analyse des Semicarbazons gab Zahlen, die der Bruttoformel C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O, die Analyse des Ketons Zahlen, die der Formel C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O entsprachen. Das Zibeton bildet glashelle spießige Krystalle; das Oxim weiße Nadeln F. 92°.

KI. 12p. Nr. 279193 vom 6/3. 1913. [15/10. 1914].

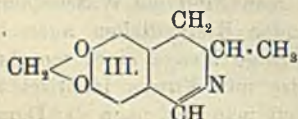
Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., Verfahren zur Herstellung von  $\omega$ -Aminomethylchinolinen, dadurch gekennzeichnet, daß man Nitrile der Chinolinreihe nach den üblichen Methoden reduziert. 4-Cyanchinolin liefert in verd. HCl in Ggw. von kolloidem Palladium beim Einleiten von Wasserstoff unter Druck das saure Chlorhydrat des 4- $\omega$ -Aminomethylchinolins, weiße Nadeln, sl. in W., swl. in A., die freie Base C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N ist ein farbloses Öl, Kp.<sub>s</sub> 172°, das sich an der Luft rasch violett färbt, l. in W., A., Ä. Monochlorhydrat, F. 206—208°, sl. in W. Die Reduktion kann auch mit Zn-Staub und Eg. oder Zn und HCl erfolgen. 6-Methoxy-4-cyanchinolin (Chininsäurenitril) gibt in Eg. in Ggw. von Palladiumsolf bei der Einw. von Wasserstoff auf Zusatz von HCl das Dichlorhydrat des 6-Methoxy-4- $\omega$ -aminomethylchinolins, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>·2HCl, weiße, verfilzte Nadelchen, F. 253° (zers.), die freie Base ist ein an der Luft sich violett färbendes Öl. Dichlorhydrat des 6-Äthoxy-4- $\omega$ -aminomethylchinolins, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>·2HCl, aus 6-Äthoxy-4-cyanchinolin, seidenglänzende, schwachgelbe Nadelchen aus salzsäurehaltigem A., F. 262° (zers.). Die freie Base krystallisiert aus Ä. in schwach gelbgrünen Nadelchen, F. 74°. Dichlorhydrat des 2- $\omega$ -Aminomethylchinolins (Chinaldylamin), C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>·2HCl, aus 2-Cyanchinolin (Chinaldinsäurenitril), gelbe, glänzende Blättchen aus starkem, salzsäurehaltigem A., F. 245—246° (zers.), die freie Base ist ein gelblich gefärbtes Öl.

KI. 12p. Nr. 279194 vom 24/12. 1912. [15/10. 1914].

E. Merck, Darmstadt, Verfahren zur Darstellung von Hydrastininderivaten, darin bestehend, daß man Homopiperonylaminderivate der allgemeinen Formel I. (R = Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl) mit sauren Kondensationsmitteln, wie Phosphorpenoxyd, Phosphorpentachlorid, Aluminiumchlorid oder Chlorzink, behandelt und gegebenenfalls die aus den Formylderivaten der primären Basen entstandenen 6,7-Methylendioxy-3,4-dihydro-3-alkylisochinoline nachträglich am Stickstoffatom alkyliert oder aralkyliert. 3,4-Methylendioxyphenyl-N-methylformylisopropylamin, derbe, weiße Krystalle aus PAe., F. 53—54°, liefert in Xylol beim Erhitzen mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Lösen des abgeschiedenen Metaphosphats in Bzl. und Fällen mit Alkali die



Isochinolinbase (II.), Krystalle, F. 105—106°. Das überchlorsaure Salz krystallisiert aus W. oder A. in langen, gelbgrün gefärbten Nadeln, F. 225—226°. — 3,4-Methylendioxyphenyl-N-formylisopropylamin, lange, weiße Nadeln aus A., F. 94—95°, liefert in Toluol beim Erhitzen mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Lösen des abgeschiedenen Metaphosphats in W., Fällen mit Alkalilauge und



aus Äthern die Isochinolinbase (III.), weiße Nadeln

aus PAe., F. 60—61°, Kp.<sub>4,5</sub> 140—142°. — *Jodäthylat*, aus der Base in Ä. und 1 Mol. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J beim Erwärmen, gelbe Nadeln aus A., F. 211—212°.

**Kl. 12<sub>p</sub>. Nr. 279195** vom 24/4. 1913. [13/10. 1914].

**Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering)**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Derivaten der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure*. Durch Reduktion der 2,2'-, 2,3'- oder 2,4'-Nitrophenylchinolin-4-carbonsäure gelangt man zu den entsprechenden Aminoverbb., welche für ähnliche therapeutische Zwecke Verwendung finden sollen wie die 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure selbst. Vor dieser besitzen die neuen Verb. den Vorzug, daß sie entweder eine weit geringere Harnsäureausscheidung herbeiführen oder diese ganz unbeeinflusst lassen. *2,2'-Nitrophenylchinolin-4-carbonsäure*, F. 253—255°, dargestellt durch allmählichen Zusatz von Brenztraubensäure zu einer sd. alkoh. Lsg. von  $\alpha$ -Nitrobenzaldehyd und Anilin, liefert in wss. NH<sub>3</sub> mit FeSO<sub>4</sub> und Füllen des Filtrats mit HCl die *2,2'-Aminophenylchinolin-4-carbonsäure*, Krystalle aus wss. A., F. 225—226°, l. in SS. und Alkalien, wl. in sd. W., l. in h. A. und h. Essigester, swl. in Ä. — *2,3'-Nitrophenylchinolin-4-carbonsäure*, F. 210° (unkorr.), liefert beim Erwärmen mit Schwefelnatrium *2,3'-Aminophenylchinolin-4-carbonsäure*, Krystalle aus W., F. 227—228° (unkorr.), ll. in SS., Alkalien und sd. W. — *2,4'-Aminophenylchinolin-4-carbonsäure*, aus *2,4-Nitrophenylchinolin-4-carbonsäure*, F. 255—256°, durch Reduktion oder durch Nitrieren von 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure, rotes Pulver, sintert bei 193—194°, wird wieder fest und schmilzt bei ca. 273°, ll. in SS. und Alkalien, swl. in organ. Fl. Die Aminoverb. kann auch durch Einw. von Brenztraubensäure auf die Aminobenzaldehyde und Anilin erhalten werden.

**Kl. 12<sub>q</sub>. Nr. 279199** vom 7/10. 1913. [13/10. 1914].

**J. D. Riedel, Aktiengesellschaft**, Berlin-Britz, *Verfahren zur Darstellung mercurierter Aminoverbindungen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkalisalze der Aminomethandisulfosäure bei Ggw. von W. mit Quecksilberoxyd behandelt. Die *Quecksilberverb. des aminomethandisulfosauren Kaliums*, CHNO<sub>3</sub>S<sub>2</sub>HgK<sub>2</sub>, bildet derbe Krystalle, l. in W. mit neutraler Reaktion, wl. in organischem Fl. Die wss. Lsg. wird beim Erhitzen unter Abscheidung von Hg zersetzt, sie soll zu Injektionen verwendet werden.

**Kl. 12<sub>q</sub>. Nr. 279200** vom 27/1. 1914. [14/10. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 256998; C. 1913. I. 1155.)

**J. D. Riedel Aktiengesellschaft**, Berlin-Britz, *Verfahren zur Darstellung von Hydrolecithin*. Es wurde gefunden, daß die Hydrierung des *Lecithins* mit Hilfe kolloider oder feinverteilter Platinmetalle bei Ggw. von gallensauren Salzen, wie Salze der Cholsäure, Taurocholsäure, Glykocholsäure, Choleinsäure, Peroxycholsäure usw., in wss. Lsg. erfolgen kann. Diese Arbeitsweise gestattet die Anwendung gewöhnlicher Temp. u. konzentrierterer Lsgg. als diejenige des Hauptpatents. Aus dem Reaktionsgemisch wird das *Hydrolecithin* durch Chlf. extrahiert und aus Essigäther umkrystallisiert.

**Kl. 12<sub>q</sub>. Nr. 279201** vom 12/7. 1913. [10/10. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 269336; C. 1914. I. 508.)

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln**, *Verfahren zur Darstellung von Estern der Oxybenzoyl-o-benzoesäuren, ihrer Homologen und Substitutionsprodukte*. Es wurde gefunden, daß man die 3-Oxybenzoyl-o-benzoesäurealkylester erhalten kann, wenn man in den entsprechenden Aminobenzoyl-o-benzoesäureestern die Aminogruppe in der üblichen Weise durch die Hydroxylgruppe ersetzt. *3-Oxybenzoyl-o-benzoesäureäthylester*, aus 3-Aminobenzoyl-o-benzoe-

säureäthylester, F. 110°,  $H_2SO_4$  und  $NaNO_2$  beim Erhitzen, farblose Prismen aus Bzl., F. 91—93°. — *3-Oxy-4-methylbenzoyl-o-benzoessäureäthylester*, F. 130°, aus 3-Amino-4-methylbenzoyl-o-benzoessäureäthylester, F. 89—90°.

**Kl. 13b. Nr. 279353** vom 15/12. 1912. [16/10. 1914].

Berthold Bleicken, Hamburg-Gr. Borstel, *Vorrichtung zur Herstellung von destilliertem Wasser durch Verdampfung des Wassers unter teilweiser Luftleere*. Der Verdampfer ist für den Abfluß der Lauge mit einer unterhalb eines freien Wasserspiegels frei ausmündenden Leitung versehen.

**Kl. 22b. Nr. 278660** vom 29/6. 1913. [7/10. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 275220; C. 1914. II. 99.)

Michael Kardos, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß wertvolle Farbstoffe entstehen, wenn man Anthracen-1,9-dicarbonssäureimide oder deren Halogensubstitutionsprodd., in denen das am Stickstoff befindliche Wasserstoffatom noch durch irgendwelche Gruppen, wie z. B. Hydroxyl, Alkyl, Aryl usw. substituiert ist, mit Alkali verschmilzt und die entstehende Leukoverbb. oxydiert. Derartige N-substituierte Anthracen-1,9-dicarbonssäureimide können z. B. erhalten werden durch Behandeln von Anthracen-1,9-dicarbonssäure, bezw. deren Anhydrid oder der Halogensubstitutionsprodd. dieser Verbb. mit primären Aminen. *Anthracen-1,9-dicarbonssäuremethylimid*, aus Anthracen-1,9-dicarbonssäureanhydrid und Methylamin, gelbe Nadeln, F. 230—231°, l. in Eg., unl. in W., liefert beim Verdunsten mit Ätzalkali einen Küpenfarbstoff, l. in  $H_2SO_4$  mit rotbrauner Farbe, der Baumwolle grün färbt. — *Anthracen-1,9-dicarbonssäurephenylimid*, aus Anthracen-1,9-dicarbonssäureanhydrid u. Anilin beim Kochen, gelbe Nadeln, F. 267—268°, wl. in Eg., und *Anthracen-1,9-dicarbonssäurehydroximid*, aus Anthracen-1,9-carbonsäureanhydrid und Hydroxylaminlg. beim Kochen, bräunlichgelbe Nadeln, F. 260—262°, unl. in W., swl. in h. Eg., liefern beim Verschmelzen mit Ätzalkalien ähnliche Farbstoffe.

**Kl. 22g. Nr. 279581** vom 23/12. 1913. [21/10. 1914].

Wilhelm Reppin, Kalkwerke b. Pommerzig, Frankfurt a. O., *Anstrich-, Dichtungs- und Konservierungsmittel aus Teer oder Carbolineum und einem Füllmittel*. Als Füllmittel wird Wiesenkalk — mineralogisch „Alm“ genannt — verwendet.

**Kl. 26a. Nr. 279262** vom 5/3. 1913. [15/10. 1914].

Karl Burkheiser, Hamburg, *Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Kohlendgasen und dergl.*, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Absorption des Schwefelwasserstoffes ein Gemisch von Metalloxyd oder Hydroxyd und freiem Schwefel in einer alkal. Aufschlämmung verwendet, das erhaltene Gemisch von Metallsulfiden und freiem Schwefel zwecks Entfernung des freien Schwefels mit Alkalisulfiden behandelt, die zurückbleibenden Metallsulfide zu Metalloxyd oder Hydroxyd und freiem Schwefel oxydiert und dieses Gemisch wieder in das Reinigungsverf. zurückgibt.

**Kl. 80b. Nr. 279386** vom 24/5. 1913. [15/10. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 258683; C. 1913. I. 1556.)

Israel Schlossberg, Hamburg, *Verfahren der Herstellung säure- und feuerfester Körper*. Es werden Quarzit, kolloidale Kieselsäure und Kalk unter Zusatz von etwas Flußmittel, wie von gemahlenem Glas oder gemahlenem Ziegelstein, zu einer formbaren Masse verarbeitet und wie nach dem Hauptpatent weiter behandelt.