

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Hugo Stintzing, *Der Einfluß des Lichtes auf kolloide Systeme*. Bei der Bearbeitung des Grenzgebietes zwischen Photochemie und Kolloidchemie ergaben sich drei Hauptfragen: 1. Liegen scheinbare (thermische) oder wahre Lichtwrkkg. vor? 2. Erstreckt sich die Lichtwrkg. auf den beobachteten Vorgang oder auf eine Zwischenrk.? 3. Welcher (physikalischer oder chemischer) Art ist die Lichtrk.? In der vorliegenden Arbeit diskutiert Vf. die Frage nach der *Existenz physikalischer Wirkungen des Lichtes* überhaupt.

I. *Einfluß des Lichtes auf den Dispersitätsgrad kolloider Systeme*. Die bisherigen Anschauungen über photochemische Veränderungen, welche Dispersionsmittel, gel. oder adsorbierte Bestandteile eines kolloiden Systems bei Bestrahlung erleiden können, reichen zum Verständnis der Wrkkg. des Lichts auf den Dispersitätsgrad aus. Die sog. *photophysikalische Ausfällung*, die eigentliche *photochemische Ausfällung* und die typische Elektrolytausflockung zeigen im Ultramikroskop analogen Verlauf (Vergrößerung der Beugungsbilder, Verfärbung, Zusammenlagerung, Abnahme der Molekularbewegung, Sedimentation oder Adsorption). Nach Vf. liegt daher kein Anlaß vor, eine besondere direkte physikalische Wrkg. des Lichtes auf die Kolloide anzunehmen, und die Lichtwrkg. muß als eine chemische aufgefaßt werden.

II. *Stoffanreicherung durch Wanderung nach den belichteten Teilen partiell bestrahlter kolloider Systeme*. Die direkte Ursache der Stoffanreicherung ist immer ungleichmäßige Verdampfung des Lösungsmittels in verschiedenen Partien der Lsg. Die Anreicherung findet stets nach den Partien stärkerer Verdampfung statt. Die Verdampfung kann durch absorbiertes Licht aller Wellenlängen mittels der Erwärmung oder durch eigentliche Wärmezufuhr hervorgerufen werden. Bleibt die Verdampfung aus, bleiben Licht und Wärme ohne Einfluß. Die Stoffanreicherung durch partielle Verdampfung ist eine typische Kolloiderscheinung; in molekular dispersen Systemen findet sie nicht statt. Der Grad der Anreicherung war bei verschiedenen Systemen (anorganische farbige Salze, sowie  $\text{AgNO}_3$  in Gelatine, ALEFELDSche Lusterlsgg., Silberresinat, Ferrum dialysatum, Silbersol nach BREDIG u. andere) nahezu gleich groß. Die disperse Phase reicherte sich in den offenen Teilen um 20–30% an. Die Anreicherung scheint unabhängig von der Natur der Stoffe und dem Zustand der kolloiden Systeme (Gele und Sole) zu sein. Es handelt sich offenbar um rein physikalische Vorgänge (Nachströmen infolge der durch Verdampfung entstandenen Niveaudifferenz, capillare Saugwrkg., Kondensationserscheinungen infolge Übersättigung).

III. *Photochemische Versuchstechnik*. Vf. beschreibt die Herst. der Schichten, eine Präzisionsküvette für photochemische Versuche, die Trennung der angereicherten Teile von den benachbarten und die Temperaturmessung. — Im Anhang gibt Vf. ein *Literaturverzeichnis über die Beziehungen zwischen Photochemie und Kolloidchemie*. (Kolloidechem. Beih. 6. 231–96. 30/12. [27/6.] 1914. Gießen.) GROSCHUFF.

H. Freundlich und A. Poser, *Über den Einfluß der Natur des Adsorbens bei der Adsorption aus wässriger Lösung*. Vf. untersuchten die *Adsorption von basischen und sauren Farbstoffen* (Krystallponceau, Echtsäureponceau, Alkaliblauf, Methylenblau, Malachitgrün, Neufuchsin, Auramin, Methylgrün, Safranin, Chysoidin) und *von Salzen der Alkaloide* (Morphiumchlorid, Coffeinchlorid, Strychninnitrat) und *einiger Ptomaine* (Pentamethylendiaminchlorhydrat, Neurinchlorhydrat) in wss. Lsgg. durch *Fasertonerde, Bolus und Blutkohle*. Die Ergebnisse ließen sich fast durchweg durch die gewöhnliche Adsorptionsisotherme ausdrücken; nur beim Strychninnitrat wurde in allen Fällen eine ausgesprochene Sättigung erreicht. Die vielfach gemachte Annahme, ein positives Adsorbens adsorbire nur saure Farbstoffe, ein negatives nur basische, gilt nicht allgemein; die positive Tonerde adsorbiert basische Farbstoffe sehr merklich. Das Verhalten läßt sich durch Annahme einer gewöhnlichen Adsorption neben einer verdrängenden Ionenadsorption (elektrochemische Adsorption) erklären. Das Chrysoidin zeichnet sich bei allen Adsorbentien durch starke Adsorption aus; Methylgrün, Safranin, Methylenblau werden in allen Fällen verhältnismäßig schwach adsorbiert.

Ferner untersuchten die Vf. die *Adsorption von Arsentrisulfid- und Eisenhydroxydsol durch Fasertonerde, Bolus und Blutkohle*. Die gewöhnliche Adsorptionsisotherme gilt hier nicht; das Adsorbens nimmt unabhängig von der Konzentration eine konstante Menge des gel. Kolloids auf, und zwar Tonerde nur  $As_2S_3$ , Bolus nur  $Fe(OH)_3$ , Kohle beide. Es scheint sich dabei um ein Zusammentreten entgegengesetzt geladener Teilchen ähnlich wie beim Ausflocken von Suspensionskolloiden zu handeln. — Bei der *Adsorption eines Gemisches von Benzoesäure und Salicylsäure durch Blutkohle und Fasertonerde* aus wss. Lsg. gelten die früher von MICHAELIS und RONA (Biochem. Ztschr. 15. 196; C. 1909. I. 616), sowie FREUNDLICH und MASIUS (VAN BEMMELN-Festschrift 88; C. 1911. I. 948) gefundenen Regelmäßigkeiten. Die Gesamtadsorption beider Stoffe ist praktisch ebenso groß, als wenn einer der beiden Stoffe in derselben Gesamtkonzentration in der Lsg. vorhanden wäre. (Kolloidchem. Beih. 6. 297—328. 30/12. [14/11.] 1914. Braunschweig. Inst. für physik. Chem. u. Elektrochem. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Karl Boedeker, *Untersuchungen über die Einwirkung periodischer Kräfte auf Tropfen*. Mit Hilfe periodischer elektrischer Kräfte wurden schwebende Tropfen zu Schwingungen angeregt u. mittels einer Registriervorrichtung die Schwingungen untersucht. Nach Abänderung der Versuchsanordnung wurden auch die Oberschwingungen einer näheren Behandlung unterzogen. Zur Vermeidung störender Einflüsse elektrostatischer Art wurde sodann eine Methode zur Schwingungserregung unter Verwendung mechanischer Kräfte angegeben. Es ergab sich eine bequeme Möglichkeit, Oberflächenspannungen an der Grenze zweier Fl. gleicher D. zu messen. Bei Ausdehnung der Verss. auf kleine Tropfen (Emulsionen) zeigt sich, daß eine Emulsion von Tröpfchen einer elektrisch leitenden Fl. in einer isolierenden sich schnellen elektrischen Schwingungen gegenüber wie ein selbstentfrittender Kohärer verhält. (Ann. d. Physik [4] 46. 503—46. 26/2. [9/1.] Göttingen. Univ.-Inst. f. angew. Elektrizität.) BYK.

Heinrich Löwy, *Zur Theorie der Gasreaktionen*. Typische Katalysatoren wie Sb, As, Se, Pt, Ni, Co u. Quarz haben Eigenschaften, die zwar an sich nicht in Resonanz mit den Eigenfrequenzen von Gasrkk. stehen. Aber infolge der hohen D. der Adsorptionsschicht, in der sich die katalytischen Gasrkk. abspielen, ist der Frequenzbereich, innerhalb dessen ein System von Oszillatoren (Gasmolekülen) maximal anspricht, so erweitert, daß eine Übertragung molekularer Schwingungen

vom Katalysator auf die im Zerfall befindlichen Moleküle möglich erscheint. (Ann. d. Physik [4] **46**: 561—68. 26/2. 1915. [Nov. 1914.] Göttingen.) BYK.

## Anorganische Chemie.

**Edward Hart und Henry B. Huselton**, *Caesiumalaun und seine Eigenschaften*. Dichte des *Hydrates*: 1,945, unl. in A., F. 117°. Die Löslichkeit des wasserfreien *Caesiumalauns*,  $\text{AlCs}(\text{SO}_4)_2$  in W. ist von Grad zu Grad in einer Tabelle angegeben, bei 0° lösen sich 0,19 g per 100 g W. bei 10° 0,29 g, bei 25° 0,49 g, bei 50° 1,30 g bei 75° 4,50 g, bei 100° 12 g. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**: 2082—84. Oktober. [10/8.] 1914. Easton. Pa. Lafayette Col. Chem. Lab.) STEINHORST.

**C. James und D. W. Bissel**, *Terbium*. Eine Zusammenstellung der Literatur über *Terbium* ist gegeben. Verwendet ist zu den angestellten Verss. ein Gadolinoyd, welches Terbiumoxyd enthält, daneben Spuren von Dysprosium- und Holmiumoxyd und äußerst geringe Mengen von Yttrium- und Erbiumoxyd. Das Oxydgemisch wird in die Bromate durch Erwärmen mit HBr übergeführt, die Bromate werden einer langen und sorgfältigen Fraktionierung unterworfen. Nach einigen Operationen ist das gesamte Terbium und das meiste Holmium und Dysprosium in der löslichsten Portion. Europiumbromat ist weniger l. als Gadoliniumbromat. Von den Bromaten der seltenen Erden hat Europiumbromat die geringste Löslichkeit. Die Löslichkeit verringert sich in der folgenden Reihe: Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium und wächst, von Europium angefangen, über Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Yttrium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Lutecium, Celtium, bis zum Scandium. Das am wenigsten l. in dem untersuchten Gemisch vorhandene Gadoliniumbromat gibt ein weißes Oxyd, die löslicheren Fraktionen geben orangerote Oxyde. Die Trennung des Terbioms vom Dysprosium ist ziemlich kompliziert, sie erfolgt am besten über die Äthylsulfate. Neodym wird von Terbium durch fraktionierte Krystallisation der Doppelmagnesiumnitrate mit Wismutmagnesiumnitrat getrennt, drei bis vier Operationen sind nur nötig. Terbiummagnesiumnitrat ist am leichtesten l. und findet sich in den Mutterlaugen. Konzentrierte Lsgg. von  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  geben im blauen Teil des Spektrums ein starkes Band. Aus ihren Verss. schließen Vff., daß es nur ein Terbium gibt. Die Untersuchungsergebnisse stimmen mit denen von URBAIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**: 37 u. 73; C. **1909**. II. 583) und nicht mit denen von AUER VON WELSBACH (Chem.-Ztg. **35**: 658) überein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**: 2060—66. Oktober [4/6.] 1914. Durham. N. H. New Hampshire College, Chem. Lab.) STEINHORST.

**Hans Fuchs**, *Messungen am Bogenspektrum des Mangans nach den internationalen Normalen*. Zu kleinen Körnern zerschlagenes metallisches Mn wurde in einem ausgebohrten Kohlenstab als positive Elektrode gegenüber einem homogenen Kohlenstab als negative Elektrode benutzt. Das Spektrum wurde in der zweiten Ordnung photographiert, nur an den Enden, d. h. unterhalb 2500 Angströmeinheiten und oberhalb 6000 Angströmeinheiten, in der ersten Ordnung. Das Fe-Spektrum wurde als Vergleichsspektrum gebraucht. Die Werte sind bis auf einige Tausendstel Angström genau. Das Meßgebiet umfaßt 7070—2300 Angströmeinheiten. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **14**: 239—48. Februar. 263—80. März. Rom. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

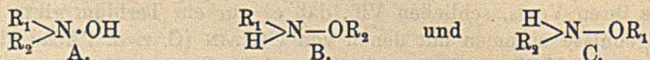
**Marie Quincke**, *Das Bogenspektrum von Gold, gemessen nach den internationalen Normalen*. Die gemessenen Linien werden tabellarisch zusammengestellt.

Konstante Schwingungsdifferenzen lassen sich nicht mit Sicherheit ergeben. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 14. 249—62. März. Bonn. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

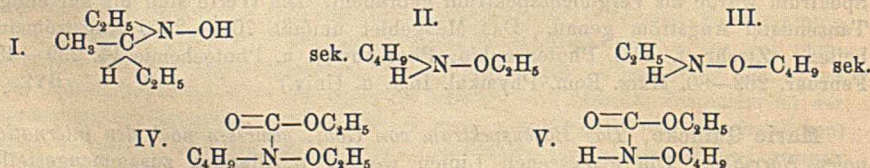
**Bengt Beckman**, *Über den Einfluß von Druck und Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit des Palladiums bei Wasserstoffokklusion.* (Vgl. F. FISCHER, Ann. der Physik [4] 20. 503; C. 1906. II. 395.) Vf. mißt den Einfluß von Druck und Temp. auf die elektrische Leitfähigkeit bei reinem Pd und 13 Pd-H<sub>2</sub>-Legierungen. Als Material diente reiner Pd-Draht von 0,2 mm Durchmesser. Der Draht wird elektrolytisch mit H<sub>2</sub> beladen. Der Gehalt an H<sub>2</sub> wurde aus den gemessenen Widerständen nach F. FISCHER berechnet. Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  metallischer Leiter wird als Funktion des Druckes  $p$  durch die Formel dargestellt:  $\sigma = \sigma_1 e^{ap + bp^2}$ .  $bp^2$  ist ein Korrektionsglied,  $a$  ist der Druckkoeffizient der spezifisch elektrischen Leitfähigkeit. Der Druck wird bis auf etwa 2100 Atmosphären erhöht. Als Manometer dient eine Manganinspule, deren Druckkoeffizient bekannt ist, und deren Widerstandsänderungen gemessen wurden. Der Temp.-Koeffizient wird zwischen 0 u. 100° gemessen. Bei sehr kleinem Gehalt an H<sub>2</sub> ist der Druckkoeffizient nahezu konstant und geht für stärkere H<sub>2</sub>-Beladung in eine lineare Funktion der Volumkonzentration an H<sub>2</sub> über. Bei Sättigung mit H<sub>2</sub> tritt eine plötzliche Vermehrung des Druckkoeffizienten ein. Die Resultate stimmen ganz gut mit einer Formel von GRÜNEISEN für den Druckkoeffizienten. Für Drähte, die 40—980 Volumina H<sub>2</sub> auf 1 Volumen Pd enthalten, ist  $a$  eine lineare Funktion des spezifischen Widerstandes bei 0°. (Ann. der Physik [4] 46. 481—502. 26/2. 1915. [Oktober 1914.] Upsala. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

## Organische Chemie.

**Lauder William Jones und Leonora Neuffer**, *Drei isomere Äthylsekundärbutylhydroxylamine.* Drei isomere Verb. sind herstellbar durch den Ersatz von zwei Wasserstoffatomen des Hydroxylamins, durch zwei verschiedene Radikale und sind durch folgende Formulierungen darstellbar:



Verb. des Typus A  $\beta, \beta$ -Derivate sind durch BEWAD (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 32. 420; C. 1900. II. 943) beschrieben, die erste Verb. der  $\alpha, \beta$ -Derivate ist das von BEHREND u. LEUCHS (LIEBIGS Ann. 257. 237) beschriebene  $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -äthylderivat. JONES (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 253; C. 1907. II. 1601) hat zwei isomere Verb., das  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -methyl- und  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylhydroxylamin beschrieben.  $\alpha$  bedeutet R, verbunden mit O,  $\beta$ -R verbunden mit N. In der vorliegenden Arbeit sind zwei neue Isomere des von BEWAD beschriebenen  $\beta$ -Äthyl- $\beta$ -sekundärbutylhydroxylamins beschrieben. Die drei Isomeren haben folgende Formulierungen:



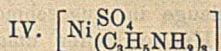
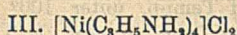
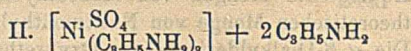
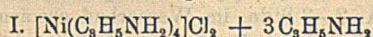
Die Methode der Herst. der zwei neuen Isomeren ist die gleiche, die JONES (l. c.) beschreibt, und auf der Einführung von zwei Alkylradikalen nacheinander beruht. Äquivalente Mengen von Monoalkoxyurethan und Alkyljodid werden mit der theoretischen Menge von Natriumäthylat in A. 2–3 Stdn. im Wasserbad erwärmt. Die  $\alpha, \beta$ -Dialkylderivate des Oxyurethans werden durch Erwärmen mit überschüssiger Ätzkalilauge im zugeschmolzenen Rohr auf Temp. unter 100° in die entsprechenden Hydroxylamine umgewandelt. Durch Dest. in verd. HCl resultieren die Chloride, die mit festem KOH zersetzt werden. —  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -sekundärbutyl-oxyurethan,  $C_9H_{19}O_3N$  (IV.). Farblose Fl. mit eigenartigem, angenehmem Geruch. Kp.<sub>55</sub> 105–106,4°; wl. in W., ll. in A. und Ä. —  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -sekundärbutylhydroxylammoniumchlorid,  $C_9H_{18}ONCl$ . Durch Ausfällen mit Ä. aus absol. alkoh. Lsg. etwas zerfließliche Krystalle vom F. 94°. — Chlorplatinat,  $(C_6H_6ON)_2PtCl_6$ . Gelbe Krystalle. —  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -sekundärbutylhydroxylamin,  $C_8H_{15}ON$  (II.). Farblose Fl. mit ammoniakal. Geruch, Kp. 88,4–89°. —  $\alpha$ -Sekundärbutyloxyurethan,  $C_7H_{15}O_2N$  (V.). B. durch Alkylieren von Oxyurethan. Farbloses Öl mit eigenartigem, unangenehmem Geruch; wl. in W., Kp.<sub>27</sub> 116–116,6°. —  $\alpha$ -Sekundärbutyl- $\beta$ -äthyl-oxyurethan,  $C_9H_{19}O_3N$ . B. aus vorst. Verb. durch Behandeln mit Äthyljodid. Farbloses Öl, wl. in W., Kp.<sub>30</sub> 86,5–87°. —  $\alpha$ -Sekundärbutyl- $\beta$ -äthylhydroxylammoniumchlorid,  $C_8H_{18}ONCl$ , sehr leicht zerfließende, weiße M. — Chlorplatinat,  $(C_6H_5NOC_2H_5)_2PtCl_6$  (III.). Tiefgelbe Krystalle. —  $\alpha$ -Sekundärbutyl- $\beta$ -äthylhydroxylamin,  $C_8H_{15}ON$ . Farblose Fl. von ammoniakal. Geruch, Kp. 93,5–94°. —  $\alpha$ -Sekundärbutylhydroxylammoniumchlorid,  $C_4H_{13}ONCl$ . B. durch Erwärmen von  $\alpha$ -Sekundärbutyloxyurethan mit KOH und Dest. in HCl. Weiße Krystalle vom F. 54,7–55°. — Chlorplatinat,  $(C_4H_9ONH_3)_2PtCl_6$ . Schöne, tiefgelbe Krystalle. —  $\alpha$ -Sekundärbutylhydroxylamin,  $C_4H_{11}ON = \frac{H}{H} > N - OC_4H_9$ . Farblose Fl. mit starkem, ammoniakalischem Geruch, Kp. 85,5°. In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften der beschriebenen Verb. zusammengestellt:

	Ester des Oxyurethans Kp.	Alkylhydroxylamine Kp.	Alkylhydroxylammoniumchlorid F.
$\beta$ -Äthyl- $\beta$ -sek. butyl...	—	155–158° (BEWAD)	56–57° (BEWAD)
$\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -sek. butyl...	105–106,4° (55 mm)	88,4–89°	94°
$\alpha$ -sek. Butyl- $\beta$ -äthyl...	86,5–87° (30 mm)	93,5–94°	zerfließt
$\alpha$ -sek. Butyl...	116–116,6° (27 mm)	85,5°	54,7–55°

Gegen  $AgNO_3$  (ammoniakal.) in der Kälte und gegen FEHLINGSche Lsg. in der Wärme verhalten sich die freien Hydroxylamine als Reduktionsmittel. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2202–8. Okt. [31/7] 1914. Cincinnati, Ohio. Univ. of Cincinnati. Chem. Lab.)  
STEINHORST.

A. Pieroni und A. Pinotti, Über einige Verbindungen zwischen den Salzen des Nickels und Allylamin. Vff. untersuchen, ob bei anorganisch-organischen Komplexverb. die Anwesenheit von aliphatischen Doppelbindungen in der organischen Komponente einen Einfluß auf die Koordinationszahl des Metalles hat, können aber nach ihren Ergebnissen einen solchen weder nach der positiven, noch nach der negativen Seite feststellen. Die beschriebenen Salze des Ni mit Allylamin sind in wss. Lsg. vollkommen in die Komponenten zerfallen, geben daher auch alle charakteristischen Ni-Rkk. In festem Zustande dagegen scheinen Verschiedenheiten in der Bindung der einzelnen Allylaminmoleküle zu bestehen. Das Prod.  $NiCl_2 \cdot 7 C_3H_5NH_2$  z. B. verliert im Vakuum über  $H_2SO_4$  nur 3 Mol. Allylamin,

das Prod.  $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$  bildet unter denselben Bedingungen die Verb.  $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ . Demgemäß werden den unten beschriebenen Doppelsalzen von den Vf. die Formeln zugeschrieben:



Das Salz I. zeigt ausgesprochene Chromoisomerie, welche offenbar nicht durch Ionisation, sondern durch Dissoziation bedingt ist.

Experimenteller Teil. Verb.  $\text{NiCl}_2 \cdot 9(\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2, \text{HCl})$ , durch Sättigen von Allylamin mit  $\text{NiCl}_2$  (getrocknet bei  $140^\circ$ ) bei gewöhnlicher Temp. u. Zufügen von konz.  $\text{HCl}$  bis zur sauren Rk. (die alkal. Fl. ist blau, die saure grün). Rosafarbene, vierseitige, sehr zerfließliche Blättchen, die durch Spuren von Feuchtigkeit gelb werden; l. in W. u. A. mit grünlicher Färbung u. neutraler Rk.; riecht stehend; der feste Körper ist in der Wärme blau, in der Kälte rosa, die w. (wss.), konz. Lsg. ist blau, wird beim Abkühlen gelblich. — Verb.  $\text{NiCl}_2 \cdot 7\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$  (I.), aus Allylamin +  $\text{NiCl}_2$  unter Abkühlung. Quadratische, blaue Tafeln, nur in Allylaminatmosphäre haltbar, verwittert an der Luft zu  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2$  (III.), grün, stabil an der Luft (Tabellen über den jedesmaligen, 24-stdg. Gewichtsverlust siehe Original). — Verb.  $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2$  (II.), aus den Komponenten beim Erwärmen, Ggw. von etwas W. notwendig. Blaue Krystalle, gibt mit W. + konz.  $\text{HCl}$  die Verb.  $\text{NiCl}_2 \cdot 9\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2\text{Cl}$ , verwittert an der Luft zu  $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2$  (IV.), grüne, pulverige M. (Gazz. chim. ital. 44. II. 366—73. 18/10. 1914. Bologna. Chem.-Pharm. Inst. der Univ.)

CZENSNY.

Edgar J. Witzemann, *Die Isolierung von krystallinischem d.l.-Glycerinaldehyd aus einem Sirup erhalten durch Oxydation von Glycerin*. (Vgl. S. 654.) Das von FENTON und JACKSON beschriebene Verf. (Journ. Chem. Soc. London 75. 4; Chem. News 78. 187; C. 98. II. 1011; 99. I. 249. 521) zur Herst. von d.l. *Glycerinaldehyd* aus Glycerin durch Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ist wie folgt abgeändert. 100 g Glycerin und 10 g (durch A. ausgefälltes)  $\text{FeSO}_4$  in 100 g W. werden mit 784 ccm 5,89%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1,25 Mol.) oxydiert.  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird wie folgt zugegeben: 45 ccm in der ersten Stunde (2—3 ccm mit einem Mal), 62 ccm in der zweiten, 70 ccm in der dritten, 85 ccm in der vierten, 100 ccm in der fünften und sechsten, 110 ccm in der siebenten, 120 ccm in der achten Stunde, der Rest in 40 Minuten. Das gesamte  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird innerhalb eines Tages zugefügt. Die Temp. wird auf  $8-10^\circ$  gehalten. Nach 24 stündigem Stehen wird mit  $\text{CaCO}_3$  neutralisiert und nach der Filtration im Vakuum (Badtemp.  $40-45^\circ$ ) zu einem Sirup eingeeengt, der mit der vier- bis fünffachen Menge abs. A., der wenig Ä. enthält, versetzt wird, nach Filtration wird wieder im Vakuum eingeeengt. Die Gesamtausbeute an Sirup beträgt 70—80 g. Das Prod. schmeckt süß, zuweilen sehr wenig herb oder bitter, infolge von Anwesenheit des Diäthylacetals des Glycerinaldehyds. FEHLINGESche Lsg. wird reduziert. Die Glycerose geht beim Kochen mit Alkali in Acrose (Hexose) über. SCHIFFSches Reagens gibt die charakteristische Aldehydfarbreaktion. Phenylhydrazin gibt: *Phenylglycerosazon* vom F.  $130-131^\circ$  (aus Bzl.). Eine  $\frac{1}{4}\%$ ige Lsg. gibt mit Phloroglucinlsg. in Ggw. von Spuren von  $\text{H}_2\text{SO}_3$  einen flockigen Nd. (vgl. WOHL, NEUBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3095; C. 1900. II. 1197). Zur Reinigung wird der Sirup in das Diacetal überführt durch Einw. von  $\text{HCl}$  auf eine alkoh. Lsg. Das Diacetal wird mittels  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in den Aldehyd zurückverwandelt. F.  $142^\circ$ . Mit dem nach der Methode von WOHL und NEUBERG (loc. cit.) erhaltenen Aldehyd tritt keine Erniedrigung des F. ein. Eine direkte Kry-

stallisation des d. l.-Glycerinaldehyds aus dem durch Oxydation des Glycerins erhaltenen Sirups ist nicht möglich. Die Anwesenheit oder Abwesenheit von Glykolaldehyd und Dioxyaceton ist nicht erwiesen worden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2223—34. Oktober. [7/8.] 1914. Chicago-Ill. Rush Medical College, Otho S. A. Sprague Memorial Inst. Lab. of Clinical Research.)

STEINHORST.

C. S. Hudson und T. S. Harding, *Die Herstellung von Raffinose*. Es ist ein neues Verf. zur Isolierung von kryst. Raffinose aus Baumwollsamemehl in einer Ausbeute von 2,5—4% beschrieben. Der Zucker wird durch Auswaschen auf dem Büchnertrichter mit k. W. aus dem Mehl gelöst. Die Extraktion ist bis zur völligen Inaktivität der Filtrate fortzusetzen. Die mit basischem Bleiacetat in mäßigem Überschuß versetzten Filtrate werden vom Nd. filtriert und nach der Behandlung mit  $H_2S$  und Entfernung des  $PbS$  unter Zugabe von wenig Natriumhydrosulfit unter vermindertem Druck auf 25% des Volumens eingengt. Die Raffinose wird mit  $Ba(OH)_2$  umgesetzt und mit Methylalkohol ausgefällt. Das Ba-Salz wird mit 50%ig. Phosphorsäure in viel W. zersetzt. Nach Filtration über Eponit (einer Reinigungskohle) wird mit 95%ig. A., der 0,3%  $HNO_3$  enthält, ausgefällt. Durch Stehenlassen des Gemisches bei 0° und nochmalige Ausfällung der Mutterlaugen mit  $Ba(OH)_2$  werden hohe bis 5%ig. Ausbeuten an Raffinose erhalten. Durch nochmalige Reinigung (lösen in W. und Ausfällen mit saurem A.) wird fast aschefreie (weniger als 0,05%) Raffinose erhalten. Spezifische Drehung des wasserfreien Zuckers bei 20° in 10%ig. wss. Lsg. 123,2°. (Journ. Amer. Chem. Soc. 36. 2110 bis 2114. Oktober. [4/8.] 1914. Washington D. C. Dept. of Agric. Bureau of Chem. Carbohydrate Lab.)

STEINHORST.

Lauder William Jones und Ralph Oesper, *Einige neue Oxyurethane und chromoisomere Silbersalze ihrer Acyllderivate*. In einer früheren Veröffentlichung (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 725; C. 1914. I. 1932) sind Verss. zur Herst. gemischter Oximinokohlensäureester,  $RO \cdot C(NOH) \cdot OR'$ , beschrieben, bis jetzt ist die Auffindung einer allgemeinen Herstellungsmethode noch nicht gelungen. Einige neue Oxyurethane, die Methyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Isoamyl- und Benzyllderivate, sowie deren Benzoyl ester sind beschrieben. Die Ag-Salze einiger dieser Benzoyl ester sind in zwei Modifikationen, weiß u. gelb, der gleichen Zus. und ineinander umwechselbar erhalten. Während die Methyl-, Äthyl- und Isopropyllderivate nur als gelbe Salze erhalten sind, resultieren die Verb. mit größeren Radikalen, nämlich Isobutyl-, Isoamyl- und Benzyl- in zwei Formen. Die Silbersalze ergeben mit den Alkylgruppen Verb., in denen das Ag mit N anstatt mit O gebunden ist. Diese unvorhergesehene Rk. verhindert die Darst. von Acylderivaten gemischter Oximinokohlensäureester, die sonst bei der Einw. von Alkylhaliden auf diese Silbersalze entstanden wären.

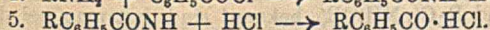
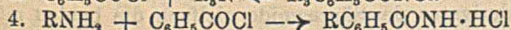
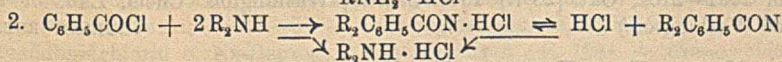
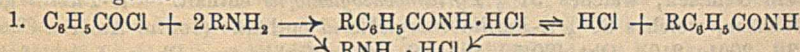
*Derivate der Carbalkyloxyhydroxamsäuren* (I). Bisher ist nur das Äthylderivat bekannt. Mit  $FeCl_3$  geben diese SS. tiefblaue oder purpurrote Farbreaktionen. Ammoniakalische Silbernitratlsg. werden momentan reduziert. — *Carbomethoxyhydroxamsäure*,  $C_2H_5O_2N$ . B. aus Chlorkohlensäuremethylester, Hydroxylammoniumchlorid u. Kaliumcarbonat. Dickes, gelbes, in W. ll. Öl. — *Benzoyl ester*,  $C_6H_5O_2N$  (II). B. aus dem K-Salz vorstehender Verb. in wss. Lsg. mit Benzoylchlorid. Auf w. Chlf. + Lg. weiße Nadeln vom F. 82°. — *Silbersalz des Benzoyl esters*,  $C_6H_5O_2NAg$  (III). B. aus der alkoh. Lsg. des Ammoniumsalzes des Benzoyl esters mit  $AgNO_3$ . Hellgelber Nd., mit A. und W. waschbar. F. 149—150°. Sehr stabil gegen Licht. Dieses Ag-Salz ist das einzige von den beschriebenen Silbersalzen, welches nicht in Chlf. oder Bzl. l. ist. — *Silbersalz des Benzoyl esters der Carbäthoxyhydroxamsäure*,  $C_{10}H_{10}O_4NAg$ . B. aus dem Benzoyl ester (JONES, Journ. Americ. Chem. Soc.





esters der Carbisobutyloxyhydroxamsäure,  $C_{14}H_{10}O_4N$  (analog VI). Gelbes, aromatisch riechendes Öl. Mit konz. HCl im zugeschmolzenen Rohr 6 Stdn. auf  $110^\circ$  erhitzt, resultiert  $\beta$ -Äthylhydroxylammoniumchlorid. — Carbisobutyloxyhydroxamsäure,  $C_6H_{13}O_3N$ . B. analog den vorher beschriebenen SS. Hellgelbes Öl, wl. in W. Mit Kupferacetat resultiert ein grüner, krystallinischer Nd., der beim Kochen mit W. nicht angegriffen wird. — Benzoyl ester der Carbisobutyloxyhydroxamsäure,  $C_{13}H_{17}O_4N$ . Flüssig. — Silbersalz,  $C_{13}H_{16}O_4NAg$ . Hellgelbe M., die sofort weiß wird. Durch Ausfällen aus einer Chlf.-Lsg. mit A. hellgelbe Nadeln, die sich bei  $40^\circ$  in die weiße Form umzuwandeln beginnen, bei  $75^\circ$  ist die Umwandlung vollständig. F. der weißen Form  $141-142^\circ$ . Eine Rückwandlung in die gelbe Form findet nicht statt. Molekulargewichtsbestimmungen ergaben Werte zwischen 739 und 1514. Ber. 538. — Dibenzoyl ester der Carbisobutyloxyhydroxamsäure,  $C_{20}H_{21}O_5N$ . Prismatische Krystalle aus w. Lg. F.  $69-70^\circ$ ; l. in Ä., Chlf. und A., wl. in Lg., unl. in W. — N-Äthyl derivat des Benzoyl esters der Carbisobutyloxyhydroxamsäure,  $C_{15}H_{21}O_4N$ . Aus dem gelben Ag-Salz und Äthyljodid in Ä. Hellgelbes Öl, bei der Hydrolyse entsteht  $\beta$ -Äthylhydroxylamin. — Carbbenzoyloxyhydroxamsäure,  $C_8H_9O_3N$  (VII). B. analog den anderen SS. Aus Chlf. u. Lg. Durchscheinende Schuppen vom F.  $65^\circ$ ; unl. in Ä., A., Chlf. und k. Lg., swl. in W. — Benzoyl ester der Carbbenzoyloxyhydroxamsäure,  $C_{15}H_{13}O_4N$ . Aus w. A. u. Lg. weiße Nadeln vom F.  $109$  bis  $110^\circ$ ; l. in A., Ä. und Chlf., unl. in W. und k. Lg. — Silbersalz,  $C_{15}H_{12}O_4NAg$ . Gelber Nd., der sofort weiß wird. Aus Chlf. und A. hellgelbe Nadeln vom F.  $150$  bis  $151^\circ$ . Die Umwandlungstemp. in die weiße Form liegt so nahe beim F., daß eine Isolierung der weißen Form auf diesem Wege nicht möglich ist. — N-Äthyl derivat des Benzoyl esters der Carbbenzoyloxyhydroxamsäure,  $C_{17}H_{17}O_4N$ . Hellgelbes Öl aus dem Silbersalz und Äthyljodid. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2208-23. Okt. [31/7.] 1914. Cincinnati. Ohio. Univ. of Cincinnati. Chem. Lab.) STEINHORST.

William M. Dehn und Alice A. Ball, Benzoylierungen in ätherischer Lösung. (Vgl. DEHN, Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1399; C. 1912. II. 2056.) Bei der Benzoylierung von Basen in äth. Lsg. werden Gemische der Hydrochloride der Ausgangsbasis mit den Acylechloridadditionsprod. der Ausgangsbasis ausgefällt, zuweilen sind die Ndd. mit den Ausgangsbasis oder den benzoylierten Basen — falls diese in Ä. unl. sind — vermengt; dies ist der Fall bei den aromatischen Derivaten Benzanilid, Benztoluidid, Benznaphthalid, Benzphenylhydrazid etc. Der Ausschluß von Feuchtigkeit ist unbedingt nötig; die Rk. wird in weißen Flaschen im Sonnenlicht, welches beschleunigend wirkt, ausgeführt. Die sich abspielenden Rkk. sind folgende:



Die Halogenbest. sind nach VOLHARD ausgeführt. Die Analysen ergeben (1) das Hydrochlorid der Ausgangsbasis oder (2) das Vorliegen eines Gemisches von (1) mit dem Additionsprod., zuweilen auch mit der benzoylierten Base, (3) die Additionsverb. oder (4) ein Gemisch von (3) mit vorwiegend benzoylierter Base. Die Benzoylchloridadditionsverb. der primären u. sekundären Basen werden nach zwei Methoden nach Gleichung 1. und 2. gebildet oder durch HCl-Addition an die benzoylierten Derivate. HCl wird in Form von n. HCl-Toluollsg. verwendet. Werden die Additionsverb. auf W. gegossen, so treten Spinn- („spinning“) Be-

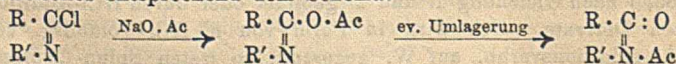
wegungen auf, diese Rk. geben auch Gemische, die nur wenige Prozent der Additionsverb. enthalten. In der Wärme oder mit W. spalten sich die Additionsverb. unter B. der gleichen Prodd., nämlich der freien Basen. Spuren von W. beeinflussen dabei leicht die Reaktionsergebnisse. Nach den Gleichungen 4 und 5 resultiert die gleiche Verb., immer tritt dieser Reaktionsverlauf aber nicht ein, z. B. geben Isoamylamin, Anilin, o-Toluidin u.  $\alpha$ -Naphthylamin mit Leichtigkeit die Additionsverb., während die zugehörigen benzoylierten Derivate mit HCl nicht die gleichen Additionsverb. ergeben.

Experimenteller Teil. Primäre Basen. *Isobutylamin* gibt mit äquimolekularen Mengen Benzoylchlorid in wasserfreiem Äther einen Nd., der ca. 12% *Isobutylbenzamidhydrochlorid* enthält, nachgewiesen auch durch die „spinning“-Bewegungen. Die äth. Lsg. enthält *Isobutylbenzamid*, F. 58°, Kp. 305–308°. — *Isoamylamin* gibt in Lsg. *Isoamylbenzamid*,  $C_6H_{11}C_6H_5CONH$ , Kp. 310–315°, und als Nd. das Hydrochlorid. — *Anilin* gibt Benzanilid u. das Hydrochlorid. — *p-Toluidin* gibt p-Tolylbenzamid und das Hydrochlorid. — Aus *o-Toluidin* resultiert ein Gemisch von o-Toluidinhydrochlorid, o-Tolylbenzamid und dessen Hydrochlorid. — Das gleiche ist bei *m-Toluidin* der Fall. —  $\alpha$ -*Naphthylamin* gibt das Hydrochlorid,  $\alpha$ -Naphthylbenzamid und dessen Hydrochlorid (23–28%). — Aus *Phenylhydrazin* resultiert das Hydrochlorid, Benzoylphenylhydrazin und dessen Hydrochlorid. — *Acetamid* gibt nur geringe Spuren einer Verb. — Aus *Harnstoff* resultiert *Harnstoffbenzoylchlorid*, F. 209° unter Zers. In W. mit langsamen Bewegungen l. — *Glykokoll* gibt wenig Hydrochlorid.

Sekundäre Basen. *Diäthylamin* gibt mit Benzoylchlorid in abs. äth. Lsg. ein Gemisch, das 20,14% *Diäthylbenzamidhydrochlorid* enthält. — *Methylanilin* gibt ein Gemisch, das 16,09% *Phenylmethylanilinbenzamidhydrochlorid* enthält. — Aus *Piperidin* resultiert ein sehr hygroskopischer Nd., der 33% *Benzoylpiperidinhydrochlorid* enthält. — *Benzyläthylamin* gibt *Benzyläthylbenzamidhydrochlorid*. Daraus gewonnenes freies *Benzyläthylbenzamid* hat den Kp<sub>29</sub> 218°.

Tertiäre Basen. *Triäthylamin* gibt mit Benzoylchlorid in abs. äth. Lsg. ein Gemisch von *Triäthylaminhydrochlorid* und *Triäthylaminobenzoylchlorid*. — *Triamylamin* gibt bei fünfwöchentlicher Einwirkungsdauer fast reines *Triamylaminobenzoylchlorid*. — *Dimethylanilin* gibt im Sonnenlicht sehr hygroskopische, prismatische Krystalle von fast reinem *Dimethylanilidobenzoylchlorid*. — *Diäthylanilin* gibt ein Gemisch, welches zu 71% aus *Diäthylanilidobenzoylchlorid* besteht. — *Antipyrin* gibt Nadeln vom F. 138°, die aus *Antipyrinbenzoylchlorid* bestehen. — *Chinolin* gibt ein Gemisch, welches 65% *Chinolinbenzoylchlorid* enthält. — *Pyridin* gibt ein Gemisch, welches 31% *Pyridinbenzoylchlorid* enthält. —  $\alpha$ -*Picolin* gibt ein Gemisch, welches 80%  $\alpha$ -*Picolinbenzoylchlorid* enthält. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2091–2101. Okt. [20/7.] 1914. Seattle, Washington. Chem. Lab. of the Univ. of Washington.) STENHORST.

Otto Mumm, Hugo Hesse und Hans Volquartz, *Zur Kenntnis der Diacylamide*. Während von den Alkylderivaten der Säureamide vielfach die beiden möglichen Isomeren,  $R \cdot CO \cdot NH \cdot R'$  und  $R \cdot C:(NH)OR'$ , bekannt sind, hat man bei den entsprechenden Acylverb. statt zweier Isomere:  $R \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot R'$  u.  $R \cdot C:(NH) \cdot O \cdot CO \cdot R'$ , stets nur ein Prod. erhalten können, dem gewöhnlich die erste Formel beigelegt wird. Da bei dem von MUMM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 887; C. 1910. I. 1784) für die Darst. von Diacylamiden angegebenen Verf. — Umsetzung von Säureimidchloriden in Ä. oder Lg. mit dem Na-Salz der einzuführenden S. in wss. Lsg. — zweifellos entsprechend dem Schema:

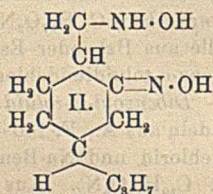
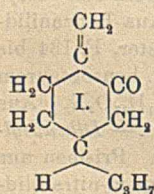


o-acylierte Verbb. als primäre Prodd. auftreten, so haben die Vff. die Frage nach der Existenz dieser Verbb. und nach der Konstitution der Diacylamide überhaupt geprüft. Daß unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen Umlagerungen eintreten, ergibt sich aus der Beobachtung, daß einerseits aus Benzanilidimidchlorid und m-nitrobenzoesaurem Na und andererseits aus m-Nitrobenzanilidimidchlorid u. benzoesaurem Na ein und dasselbe Prod. entsteht. Eine Entscheidung der obigen Fragen hat sich auf synthetischem Wege nicht erbringen lassen, da die von den Vff. bisher benutzten Methoden immer nur zu einem einzigen Prod. führen, und auch bei der Umsetzung eines Imidchlorids mit einer Carbonsäure in Ggw. von Pyridin stets die gleiche Verb. entsteht, wie nach dem Verf. von MUMM. Die Vff. haben daher auf andere Weise versucht, Aufschluß über den Bau der Moleküle der Diacylamide zu erhalten. Wählt man nämlich die Säuremoleküle so, daß die Möglichkeit zu intramolekularen Ringschlüssen gegeben ist, so läßt sich aus dem Bau der cyclischen Verbb. die Konstitution des Diacylamids ableiten. Hierüber kann auch in einigen Fällen der Zerfall der Diacylamide bei gewöhnlicher oder höherer Temp. Aufschluß geben. Näheres muß im Original eingesehen werden.

Die folgenden Verbb. sind, soweit nichts anderes angegeben ist, nach dem Verf. von MUMM dargestellt. — *m-Nitrobenzoylbenzanilid*,  $C_{20}H_{14}O_4N_2$  (WHEELER, Mc FARLAND, Amer. Chem. Journ. 18. 546; C. 96. II. 352). Aus Benzanilidimidchlorid und m-nitrobenzoesaurem Na oder aus m-Nitrobenzanilidimidchlorid und benzoesaurem Na. Krystalle aus A., F. 142°. — *Triphenylacetanilid*,  $C_{18}H_{21}ON$ . Aus Triphenylacetylchlorid und Anilin. Krystalle aus A. oder Bzl., F. 167–168°. — *Triphenylacetanilidimidchlorid*. Aus dem Anilid mittels  $PCl_5$ . Prismatische Säulen aus Lg., F. 137°. — *Triphenylacetylbenzanilid*,  $C_{33}H_{25}O_3N$ . Aus Benzanilidimidchlorid und triphenyllessigsäurem Na oder aus Triphenylacetimidchlorid und benzoesaurem Na. Nadeln aus Bzl., F. 185–186°. — *Malonylmonobenzanilid*,  $C_{18}H_{13}O_4N$ . Aus saurem malonsäurem Na und Benzanilidimidchlorid. Prismen aus Bzl., F. 100 bis 101° (Zers.). — *Succinyläbenzanilid*,  $C_{30}H_{24}O_4N_2$ . Aus bernsteinsäurem Na und Benzanilidimidchlorid. Prismen aus Methylalkohol, F. 146–147°. — *Fumaryläbenzanilid*,  $C_{30}H_{22}O_4N_2$ . Aus Benzanilidimidchlorid und fumarsäurem Na. Krystalle aus A., F. 194° (Zers.). — *o-Toluybenzanilid*,  $C_{21}H_{17}O_2N$ . Aus Benzanilidimidchlorid und o-toluylessigsäurem Na. Krystalle aus Bzl. oder Essigester, F. 134 bis 135°. — *Dibenzoyl-o-toluid*,  $C_{31}H_{17}O_3N$ . Aus Benz-o-toluidimidchlorid u. benzoesaurem Na. Vierseitige Tafeln aus A., F. 182°. — *Dibenzoyl-m-toluid*,  $C_{31}H_{17}O_3N$ . Aus Benz-m-toluidimidchlorid u. Na-Benzoat. Nadeln aus A., F. 140–141°. — *Dibenzoyl-p-toluid*,  $C_{31}H_{17}O_3N$ . Aus Benz-p-toluidimidchlorid und Na-Benzoat. Prismen aus A., F. 142–144°. — *Dibenzoyl-m-nitranilid*,  $C_{30}H_{14}O_4N_2$ . Aus Benz-m-nitranilidimidchlorid und Na-Benzoat. Prismen aus absol. A., F. 150–151°. — *Dibenzoylmethylamid*,  $C_{15}H_{13}O_2N$ . Aus Benzmethylamidimidchlorid und Na-Benzoat. Prismatische Säulen aus A., F. 94–95°. — *Dibenzoylbenzylamid*,  $C_{21}H_{17}O_2N$ . Aus Benzbenzylamidimidchlorid u. Na-Benzoat. Prismen aus A., F. 108°. — *Cinnamoylbenzoylbenzylamid*,  $C_{23}H_{19}O_3N$ . Aus Benzbenzylamidimidchlorid und zimtsäurem Na. Prismen aus A., F. 113°. — *o-Phenyläther des Benzanilids*,  $C_6H_5 \cdot N : C(O \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ . Aus Benzanilidimidchlorid und Na-Phenolat. Krystalle aus A., F. 105°; geht beim Erhitzen auf 240° in das Benzdiphenylamid,  $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$ , über. — *o-Nitrophenyläther des Benzanilids*. Aus Benzanilidimidchlorid und o-Nitrophenolnatrium. Würfel aus A., F. 116°. — *Benzpikrylanilid*,  $C_{19}H_{13}O_2N_4$ . Aus Benzanilidimidchlorid und Na-Pikrat. Nadeln aus A., F. 195–196°. — *Benzpikryltoluid (o)*,  $C_{20}H_{14}O_2N_4$ . Aus Benz-o-toluidimidchlorid und Na-Pikrat. Hellgelbe Rhomben aus A., F. 223 bis 224°. — *o-Oxybenzoylbenzanilid*,  $C_{30}H_{15}O_3N$ . Aus Benzanilidimidchlorid und salicylsäurem Na. Prismen aus Bzl., F. 189°. — *o-Oxybenzoylbenz-o-toluid*,  $C_{21}H_{17}O_3N$ . Aus Benz-o-toluidimidchlorid und salicylsäurem Na. Nadeln aus A. oder Bzl.,

F. 122—123°. — *Benzoylanthranil*,  $C_{14}H_9O_2N$ . Aus den drei isomeren Benznitranylidimidechloriden u. anthranilsaurem Na. — *o-Methylaminobenzoylbenzanilid*,  $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Aus Benzanilidimidechlorid u. methylanthranilsaurem Na. Prismen aus Essigester, F. 188°. — *Verb.*  $C_{21}H_{18}O_2N_2$  (wahrscheinlich nebensteh. Formel). Beim Kochen des eben beschriebenen Anilids mit verd. HCl. F. 142°. — *Oxalylidibenzanilid*,  $C_6H_5 \cdot N : C(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C(C_6H_5) : N \cdot C_6H_5$ . Aus Benzanilidimidechlorid u. K-Oxalat. Prismen aus A., F. 212—213° (Zers.); geht beim Erhitzen auf 220—230° unter Abspaltung je eines Moleküls  $CO_2$  und CO in Benzoyldiphenylbenzamidin,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : N \cdot C_6H_5$ , über. — *Oxalylidibenz-o-toluid*,  $C_{30}H_{24}O_4N_2$ . Aus Benzotoluidimidechlorid u. K-Oxalat. Krystalle aus A., F. 171—173°. — *Dioxalyl-p-nitrobenzanilid*,  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CO_2H)_2$ . Aus p-Nitrobenzanilidimidechlorid u. K-Oxalat. Nadeln aus Eg., F. 270°. — *p-Nitrophenyloxaminsäure*,  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$ . Aus der eben beschriebenen Nitroverb. in W. mittels HCl. Krystalle, F. 216°. — Bei der Einw. von saurem oxalsäurem K auf Benzanilidimidechlorid entsteht Benzanilid unter gleichzeitiger B von  $CO_2$  und CO; als Zwischenprod. ist eine Verb.  $C_6H_5 \cdot N : C(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CO_2H$  anzunehmen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 379—91. 6/3. [22/2.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

L. Francesconi, N. Granata und A. Sanna,  $\alpha$ -Santolinenon. Formel und optische Inaktivität. Spaltung der Hydroxylaminverbindung. Vff. beschäftigen sich mit der optischen Inaktivität des in dem äth. Öl von Santolina Chamaecyparissus aufgefundenen  $\alpha$ -Santolinenons, welchem die Formel I. zuerkannt wurde, und kommen zu dem Schluß, daß die Verb. ein Racemkörper und infolge dessen spaltbar ist. Die andere Möglichkeit, daß der Körper eine andere Struktur hat und infolge dessen optisch-inaktiv ist, muß abgelehnt werden, da es nicht gelingt, ein Keton der Formel  $C_{10}H_{16}O$  mit einer Doppelbindung, einer Isopropylgruppe und verschiedenen Methylengruppen zu konstruieren, das nicht wenigstens ein as.



C-Atom aufweist. Gleiche optische Inaktivität weisen auch die aus dem  $\alpha$ -Santolinenon gewonnenen Prodd. auf. Genauer untersucht wurde das *Hydroxylaminnoxim* (II.). Dasselbe ist ebenfalls inaktiv, ebenso alle bisher untersuchten Derivate desselben, z. B. das durch Einw. von HCl daraus gewonnene Produkt. Theoretisch muß auch die Racemie des ursprünglichen Ketons durch Auflösung der Doppelbindung erhalten bleiben, ja es sind in diesem Falle eigentlich 4 Isomere zu erwarten, da durch Sättigung der Doppelbindung mit der Gruppe  $-\text{NHOH}$ , bzw.  $-\text{H}$  noch eine cis-trans-Isomerie auftritt. (d-cis, d-trans, l-trans, l-cis, von denen die erste und vierte u. die zweite und dritte als Paare von Spiegelbildisomeren je eine Racemverb. geben können. Allerdings wird nur eine einzige racemische Hydroxylaminnoximverb. erhalten, ein Fall, der in der Literatur nicht vereinzelt dasteht, wie die Beispiele des Carvotanacetons, Carvenons u. vieler anderer beweisen.) Die Spaltung des Hydroxylaminnoxims wurde mit *d-Camphersulfosäure* vorgenommen. Die bei der Unters. der einzelnen Fraktionen (aus Ä. + A.) erhaltenen Werte sind in einer Tabelle (s. Original) zusammengestellt. Eine vollständige Trennung wurde nicht erzielt, da die analytischen Werte, mit Ausnahme der der ersten Fraktion, einen Mindergehalt an Stickstoff aufwiesen. *d-Camphersulfonat des l-Hydroxylaminnoxims des  $\alpha$ -Santolinenons*,  $C_{20}H_{34}O_5N_2$ , Krystalle, F. 192—196°, sll. in W. u. A., wl. in Ä.  $[\alpha]_D =$

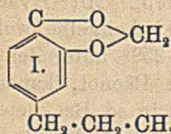
—20,35° (in 4%ig. wss. Lsg.). — *l*-Hydroxylaminooxim des  $\alpha$ -Santolinenons, Krystalle, F. 171°,  $[\alpha]_D = -115,7^\circ$  (in 0,73%ig. alkoh. Lsg.); mit Ausnahme der Krystallform, eines tieferen Zers.-Punktes und der größeren Löslichkeit ähnelt sie sehr dem rac. Prod. Die letzte Fraktion ergab ein rechtsdrehendes d-Campher-sulfonat, F. 100–106°,  $[\alpha]_D = +2,25^\circ$  (in 5,8%ig. wss. Lsg.), dem eine Base entsprach vom F. 170–172° und  $[\alpha]_D = +16,7^\circ$  (in 4,4%ig. alkoh. Lsg.). Ganz ähnliche, aber nicht so gute Resultate wurden mit d-Bromcamphersulfosäure erhalten, nur erwiesen sich hier die weniger l. Salze als positiv, denen ebenfalls positive Basen entsprachen. (Gazz. chim. ital. 44. II. 354–66. 18/10. 1914. Cagliari. Chem. Inst. der Univ.)

CZENSNY.

**Emerson R. Miller, G. W. Taylor und M. H. Eskew, Das ätherische Öl von *Calycanthus floridus*.** Die Wasserdampfdestillation von Zweigen von *Calycanthus floridus* ergab nach dem Abfallen der Blätter 1908/09 0,53%, 1909/10 0,25% und 1911/12 0,39% Ausbeute. Die jungen Sträucher geben das meiste Öl, welches hauptsächlich in der Rinde sitzt. Das hellgelbe Öl riecht erfrischend nach Campher und Eucalyptol. Die in drei verschiedenen Jahren destillierten Öle erwiesen sich als l. in 90%ig. A. Muster I. und III. sind in 16, bzw. 25 Teilen 70%ig. A. l.  $D_{25}^{25} = 0,9209$  (I.), 0,9161 (II.), 0,9136 (III.).  $\alpha_D = +2,85^\circ$  (I.),  $+2,84^\circ$  (II.),  $+6,6^\circ$  (III.),  $n_D^{25} = 1,4675^\circ$  (I.), 1,4713° (II.), 1,4753° (III.), VZ. 12,5 (I.), 14,40 (II.), 16,60 (III.), AZ. 75,1 (I.), 65,7 (III.). Demnach Bornylacetatgehalt: 4,37% (I.), 5,04% (II.), 5,81% (III.), und freies Borneol 18,44% (I), 14,46% (III.). Methoxyverb. sind nicht nachweisbar. Die Rk. mit SCHIFFchem Reagens und Natriumbisulfid verläuft negativ. Der Hauptbestandteil ist *Eucalyptol* I. enthält 35/36%, III. ca. 70%. Der geringe Gehalt in Muster I. ist auf die Dest. älterer Pflanzen zurückzuführen. Nachgewiesen sind in dem Öl d, $\alpha$ -Pinen, l, $\alpha$ -Pinen, Cineol, Borneol, Linalool (?), Bornylacetat, Salicylsäure u. eines oder mehrere Ester neben Bornylacetat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2182–87. Oktober. [20/8.] 1914. Auburn Ala. Alabama Polytechn. Institute.)

STEINHORST.

**Alan R. Albright, Die Wasserstoffzahl einiger ätherischer Öle, bezw. von Produkten aus denselben.** Teil I. *Sassafrasöl, Anisöl, Fenchelöl, Nelkenöl und Pimentöl.* Die Reduktion ist in einer in der Göttinger Universität üblichen Apparatur (WALLACH, ALBRIGHT, LIEBIGS Ann. 403. 73; C. 1914. I. 73, Dissertation, ALBRIGHT, Göttingen 1912) ausgeführt, sie ist im Original abgebildet. Als Katalysator dient kolloidales Palladium. Die Einw. von  $H_2$  auf die sauerstoffhaltigen Bestandteile der äth. Öle, bezw. auf die äth. Öle zeigt, in eine Kurve eingetragen, einen scharfen Knickpunkt. Aus der Absorption von  $H_2$  ist der Gehalt der sauerstoffhaltigen Bestandteile an reinem Körper, bezw. der Gehalt gewisser äth. Öle an diesen Bestandteilen zu berechnen. *Safrol.* Gehalt ergab 98,3%. Die Wasserstoffzahl ist 135,6. Das durch Reduktion erhaltene *Dihydrosafrol*,  $C_{10}H_{12}O_2$  (I), hat die Eigenschaften:  $D_{15,6}^{15,6} = 1,0759$ ,  $n_D^{15,6} = 1,5228^\circ$ , Mol.-Refr., ber. 46,60, gef. 46,10. Farbloses Öl, im Geruch ähnlich *Safrol*. Die gleiche Verb. beschreibt IPATJEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3589; C. 1914. I. 140). Ein Gemisch von *Safrol* (80%) und *Limonen* (20%) ergibt, durch Wasserstoffabsorption bestimmt, einen Gehalt von 81,1% *Safrol* (W.-Z.

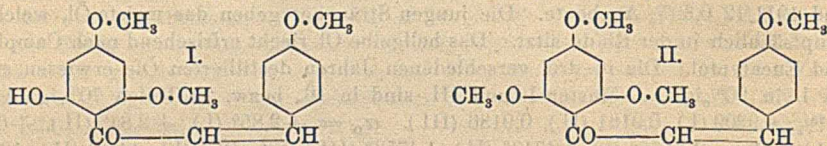


111,9), *Handelssassafrasöl* bei zwei Mustern einen Gehalt von 74,8% und 74,0% an *Safrol* (W.-Z. 103,1 u. 102). — *Anethol* von 99,6% (W.-Z. 150,5) ergibt *Dihydroanethol* auf gleichem Wege. *Anisöl* hergestellt aus 80% *Anethol* u. 20% *Limonen* ergab einen *Anetholgehalt* von 82,4–83,7% (W.-Z. 125,1 u. 127,0). *Handelsanisöl* ergab einen *Anetholgehalt* von 82,9–83,9% (W.-Z. 125,8 und 127,3). *Handels-*

fenchelöl einen solchen von 66,8—67,7% (W.-Z. 101,3 u. 102,7). — *Eugenol* ergibt gleichfalls *Dihydroeugenol*. Das verwendete Eugenol ergab einen Gehalt von 98,3% (W.-Z. 134,4). Ein Gemisch von 80% Eugenol und 20% Limonen ergab 82,8% Eugenol (W.-Z. 113,2 u. 113,3). Handelsnelkenöl wies einen Gehalt von 83,3 bis 83,8% (W.-Z. 114,0 u. 114,6) auf. Handelspimentöl 71,5% (W.-Z. 97,8). W.-Z. bedeutet Wasserstoffzahl. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2188—2202. Oktober. [24/8.] 1914. Washington. D. C. Food Investigation Lab. Bureau of Chem. Department of Agriculture.)

STEINHORST.

**G. Bargellini, Chalkone und Hydrochalkone.** V. Mitteilung. (IV. Mitt. s. S. 612.) *2'-Oxy-4,4',6'-trimethoxychalkon* (I), aus Phloracetophenondimethyläther u. Anisaldehyd. Gelbe Nadeln aus A., F. 113°. — *2'-Oxy-4,4',6'-trimethoxyhydrochalkon*,  $C_{18}H_{20}O_5$ , Plättchen aus w. A., F. 110—111°; die alkoh. Lsg. gibt mit  $FeCl_3$  Rotbraunfärbung. — *4,2',4',6'-Tetramethoxychalkon*,  $C_{18}H_{20}O_6$  (II), aus Anis-



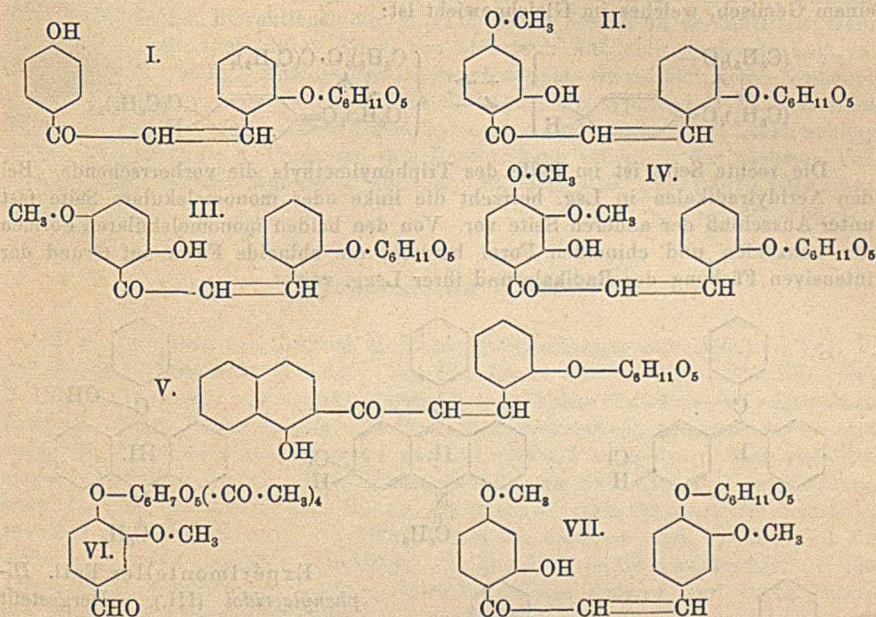
aldehyd u. 2,4,6-Trimethoxyacetophenon; hellgelbe Schuppen aus A. + W., F. 119 bis 121°; I. in konz.  $H_2SO_4$  mit orangeroter Farbe. — *4,2',4',6'-Tetramethoxyhydrochalkon*,  $C_{18}H_{22}O_6$ , farbloses Öl; II. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; bei der Verseifung mit HJ, bezw. HBr nach der Methode von STÖRMER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 321) wird nicht das entsprechende Tetraoxyderivat (Phloretin), sondern es werden nur Zersetzungsprodd. erhalten. Die Zers. verläuft analog derjenigen, welche das Phloretin selber durch Einw. von Alkali erleidet. (Näheres s. Original.) (Gazz. chim. ital. 44. II. 421—26. 18/11. 1914. Rom. Chem. Inst. der Univ.)

CZENSNY.

**G. Bargellini, Glucoside der Chalkone.** (Vgl. das vorst. Ref.) Die Chalkone kommen in der Natur meist in Form von Glucosiden in den Pflanzen vor und besitzen hier als natürliche Farbstoffe eine gewisse Bedeutung. Verss. der Synthese aus den Chalkonen mit Acetobromglucose ergaben schlechte Resultate. Dagegen ließen sie sich aus den Glucosiden der Oxyaldehyde (in der vorliegenden Mitteilung des Helicins und des Glucosids des Vanillins) durch Kondensation mit Oxyketonen mittels wss.-alkoh. 40%ig. NaOH-Lsg. (oder auch Piperidin) leicht erhalten. Die so gewonnenen Glucoside sind beständig gegen Alkalien. Sie werden analog wie die bisher dargestellten synthetischen Glucoside von verd. SS., nicht aber von Emulsin, gespalten, gehören also zur  $\alpha$ -Reihe.

**Experimenteller Teil.** *Helicin*, durch Oxydation von Salicin mit  $HNO_3$  nach SCHIFF (vgl. LIEBIGS Ann. 154. 19), Nadeln aus sd. W., F. 175°. Mit Oxyacetophenon entsteht das *Glucosid des 2,4'-Dioxychalkons*,  $C_{21}H_{22}O_8$  (I), hellgelbe, wollige M. aus mkr. Nadeln aus sd. A., Bräunung bei 250°, F. 257—259° unter Zers. — *Glucosid des 2,2'-Dioxy-4'-methoxychalkons*,  $C_{22}H_{24}O_9$  (II), aus Pänonol, kanariengelbe, flockige Nadeln aus sd. A., F. 213—215°, unl. in Ä., wl. in sd. Bzl., leichter in Aceton. Konnte auch in alkoh. Lsg. unter Verwendung von Piperidin als Kondensationsmittel und Erwärmen auf dem Wasserbade dargestellt werden. — *Glucosid des 2,2'-Dioxy-5'-methoxychalkons*,  $C_{22}H_{24}O_9$  (III), aus 2-Oxy-5-methoxyacetophenon, orange Nadeln aus sd. A., F. 225—227°, unl. in Ä., wl. in sd. Bzl., leichter l. in sd. Aceton. — *Glucosid des 2,2'-Dioxy-3,3'-dimethoxychalkons*,  $C_{23}H_{26}O_{10}$  (IV), gelbe, kristallinische M. aus A., F. 195—196° unter Zers., leichter l. in A., als die

bisher beschriebenen Glucoside, sonst Löslichkeit dieselbe. — *Glucosid des 2-Oxy-2'-benzalaceto-1-naphthols*,  $C_{25}H_{44}O_8$  (V.), aus Acetonaphthol vom F. 100–101°; orangegelbe, flockige Nadeln aus A., F. 244–246° unter Zers.; wl. in Aceton, swl. in sd. Bzl., unl. in Ä.

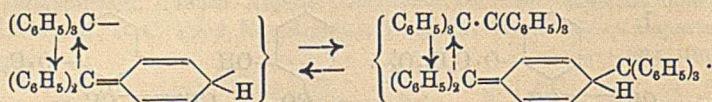


*Tetraacetylglucovanillin* (VI), aus Acetobromglucose in Ä. u. Vanillin in NaOH, Prismen aus verd. A., F. 143–144°. Durch Ba(OH) in der Kälte lassen sich die Acetylgruppen abspalten; für die Synthese ist dies aber nicht notwendig, da ohnedies dabei Verseifung der Acetyle erfolgt. — *Glucosid des 2',4-Dioxy-4',3-dimethoxychalkons*,  $C_{25}H_{46}O_{10}$  (VII), mit Päonol in wss.-alkoh. Lsg. gelbe Krystalle aus w. A., F. 220–225°; unl. in Ä. und Bzl, wl. selbst in w. Aceton, leichter l. in A., als die aus Helicin gewonnenen Glucoside. Die Arbeit wurde unter Mitwirkung von Remo de Fazi ausgeführt. (Gazz. chim. ital. 44. II. 520–28. 18/12. [11/8.] 1914. Rom. Chem. Inst. der Univ.) CZENSNY.

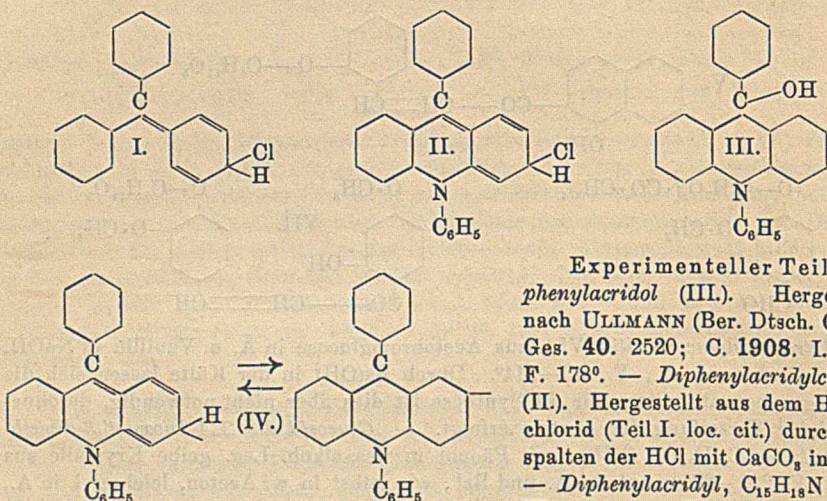
L. H. Cone, *Die Salze des Acridins, Pyridins und Chinolins*. (Teil II.) (Teil I. s. Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1695; C. 1913. I. 543.) In dem ersten Teil sind Experimente beschrieben, aus denen eine sehr nahe Analogie zwischen den *Acridylsalzen*, d. h. den Salzen von Diphenylacridol und den Salzen von *Triphenylcarbinol* u. dessen Analogen hervorgeht. Die Analogie liegt im Verhalten der Halide gegen Metalle. Mit Ag geben Triphenylmethylchlorid, Diphenylacridylchlorid und Phenyl-N-methylacridylchlorid freie Radikale, die mit O in Peroxyde übergehen. Aus der Analogie des Verhaltens der Acridylchloride u. der Triarylmethylchloride ist für die gefärbten Acridylchloride die gleiche Chinocarboniumstruktur (II.) anzunehmen, wie sie den gefärbten Modifikationen der einfachen Triarylmethylchloride (I.) zugrunde liegt. Daß die Acridylchloride eine Ammoniumstruktur besitzen, ist wenig wahrscheinlich. Die aus den Chloriden erhaltenen freien, ungesättigten Radikale besitzen dunkelrotbraune Krystallgestalt und gehen unter Peroxydbildung in farblose Verbb. über. Zur Herst. der freien Radikale

werden wss. Lsgg. der Sulfate mit Zinkstaub geschüttelt, auf dem Zink setzen sich rote Krystalle ab, die in Bzl. l. sind. Durch Schütteln mit Luft wird sofort das Peroxyd gebildet.

Triphenylmethyl ist in Lsg. keine einheitliche Substanz, sondern besteht aus einem Gemisch, welches im Gleichgewicht ist:



Die rechte Seite ist im Falle des Triphenylmethyls die vorherrschende. Bei den Acridylradikalen in Lsg. herrscht die linke oder monomolekulare Seite fast unter Ausschluß der anderen Seite vor. Von den beiden monomolekularen Formen der benzoiden und chinoiden Form herrscht die chinoiden Form auf Grund der intensiven Färbung der Radikale und ihrer Lsgg. vor.



Experimenteller Teil. *Diphenylacridol* (III). Hergestellt nach ULLMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2520; C. 1908. I. 263). F. 178°. — *Diphenylacridylchlorid* (II). Hergestellt aus dem Hydrochlorid (Teil I. loc. cit.) durch Abspalten der HCl mit  $\text{CaCO}_3$  in Chlf. — *Diphenylacridyl*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}$  (IV.).  
Warme, wss. Lsg. des Chlorids,

wird mit Zinkstaub geschüttelt. Die von GOMBERG, CONE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2034; C. 1904. II. 225) beschriebene Apparatur findet Verwendung. 4–5 g der wss. Sulfatlsg. werden in den App. gegeben, die Luft wird durch  $\text{CO}_2$  ersetzt, 15–20 g mit W. aufgeschlämmter Zinkstaub werden zugefügt. Nach einigem Schütteln wird mit  $\text{CO}_2$  die wss. Lsg. herausgedrückt, u. das freie Radikal wird in w. Bzl. gel. Die getrocknete Benzollsg. wird unter Ausschluß von Luft bis zum Beginn der Krystallisation getrocknet. F. 185–190°, vorher tritt Erweichen ein. Mol.-Gew. ber. 332, gef. im Mittel 358. In Benzollsg. wird mit Cl das Chlorid gebildet, dieses resultiert auch beim Lösen in HCl. Das freie Radikal kann auch durch Elektrolyse seiner Salze gebildet werden. Das neutrale Sulfat, hergestellt aus dem freien Radikal durch Erwärmen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wird mit Hg als Kathode und einem Platinblech als Anode elektrolysiert. Die Methode ist jedoch nicht so geeignet wie die Behandlung mit Zinkstaub. — *Diphenylacridylperoxyd*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N})-\text{O}-\text{O}-(\text{NH}_{13}\text{C}_{15})$ . Bildet sich leicht beim Schütteln der Benzollsg. des Diphenylacridyls mit Luft. Die Umkrystallisation ist wegen der schweren Löslichkeit schwierig. Hellgelb, F. 204–207°. Mit S. werden die Acridylsalze gebildet. — *Diphenylacridan*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}$ . B. neben Diphenylacridyl bei der



Einw. von Zinkstaub auf Diphenylacridylchlorid oder Sulfat. Spuren von W. geben freie S., welche die B. des Acridans verursachen, die Ausbeute ist minimal, aus 4 g Sulfat beträgt sie nur 0,1 g. Aus den Mutterlaugen des Acridyls durch Einengen gewinnbar. Vom Peroxyd u. Acridol durch Lösen in A. trennbar, l. in Lg. Würfel mit hohem Refraktionsindex, F. 175°. Beim Stehen an der Luft tritt Gelbfärbung ein. B. auch durch Einw. von Zinkstaub auf eine kochende Lsg. von Diphenylacridol in Eg. Analoga des Diphenylacridyls, wie p-Chlorphenyl-N-phenylacridol, p-Methoxyphenyl-N-phenylacridol, 2,4-Dimethoxyphenyl-N-phenylacridol, Phenyl-N-methylacridol u. Phenyl-N-methylacridol, sind untersucht u. geben analoge Salze, freie Radikale u. Peroxyde, ihre Beschreibung erfolgt in der nächsten Veröffentlichung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2101—10. Okt. [20/7.] 1914. Ann Arbor, Mich.)

STEINHORST.

## Physiologische Chemie.

C. A. Jacobson und August Holmes, *Untersuchungen über Alfalfa*. Teil V. *In Alfalfa vorkommende Enzyme*. (Teil IV: Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1730; C. 1913. I. 546.) Die vorliegende Unters. bezweckt den Nachweis der allgemeinen Enzyme, die in Pflanzensäften oder Extrakten vorkommen; keinerlei Verss. sind angestellt, die verschiedenen Enzyme aus ihren Medien zu isolieren, noch dieselben eingehend zu untersuchen. Ihre Anwesenheit in den wss. Extrakten getrockneter, bzw. frischer Alfalfasteile und Blätter, sowie der Wurzeln ist qualitativ bestimmt, zuweilen sind Gehaltsbest. ausgeführt. Aus der nachstehenden Tabelle sind die bisher erhaltenen Resultate ersichtlich. Es bedeutet + die Anwesenheit, — die Abwesenheit des Enzyms, geringe Anwesenheit des Enzyms wird durch Zusatz von w, größere Anwesenheit durch g ausgedrückt:

Enzym	Getrocknete Pflanze	Frische Pflanze	Frische Wurzeln	Samen
Lipase . . . . .	—	+ w	—	—
Amylase . . . . .	+ w	+ w	+ w	+
Koagulase . . . . .	—	+ w	+ w	+
Emulsin . . . . .	+ g	+ g	+ w	+
Invertase . . . . .	+ w	+ w	+ w	—
Peroxydase . . . . .	+ w	+	+ g	+
Maltase . . . . .	—	—	—	—
Lactase . . . . .	—	—	—	—
Pektinase . . . . .	+ g	+ g	+	—
Protease (peptonisierend) . . . . .	—	—	—	—
Protease (peptolytisch) . . . . .	+	+	—	+

Die diastatische Kraft des wss. Extraktes der getrockneten Pflanze beträgt ca. 20. Schwache Alkalinität begünstigt die Einw. der Protease auf Casein, während in dem Extrakt spontan gebildete S. diese Wrkg. verlangsamt und aufhebt. Aus keinem Pflanzenteil konnten Proteasen erhalten werden, die Eieralbumin verdauen, Eieralbumin verlangsamt beständig die Enzymwrkg. auf Casein. Der verzögernde Einfluß des Eieralbumins auf Casein ist proportional der Einwirkungsdauer, nicht der Temp. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2170—82. Okt. [14/8.] 1914. Reno, Nevada. Nevada Agric. Expt. Stat.)

STEINHORST.

G. Doby und J. Bodnár, *Über Pflanzenenzyme. III. Pathologische Veränderungen der Kartoffelamylase*. (Forts. von S. 683.) Es wurden die amylo-

lytischen Eigenschaften von 11 Knollenmustern gesunder und von 20 Knollenmustern blattrollkranker Kartoffelpflanzen untersucht, und zwar wurde beobachtet, einmal, in welchem Maße sich die Konzentration der Amylase in den Knollen selbst ändert, und sodann, welche Änderungen der Amylasekonzentration bei antiseptischem Aufbewahren der amylosehaltigen Preßsäfte vor sich gehen. Die Verss. führen zu dem Schluß, daß die Amylase in den Knollen zum Teil als Zymogen enthalten ist, das allmählich in den aktiven Zustand übergeht, und daß die gleiche Umwandlung, jedoch rascher, beim antiseptischen Aufbewahren des Kartoffelsaftes erfolgt. Bezüglich des Zusammenhangs zwischen Amylasekonzentration und Gesundheitszustand der Knollen ergab sich, daß der absolute Wert der Aktivität vom Gesundheitszustand unabhängig ist; daß aber das Verhältnis zwischen fertigem Enzym u. Zymogen je nach dem Gesundheitszustand schwankt. Im allgemeinen ist in gesunden Knollen mehr Zymogen enthalten als in kranken. (Biochem. Ztschr. 68. 191—205. 8/2. Magyaróvár u. Budapest.) HENLE.

E. B. Hart und A. R. Lamb, *Die Bildung von Methylalkohol beim Lagern von Getreide*. HART u. WILLAMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1619; C. 1913. I. 322) fanden bei der Unters. der Destst. von gelagertem Getreide geringe Mengen von Methylalkohol, und zwar 0,05% der Lagermasse. DOST und NEIDIG (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 90; C. 1913. II. 833) fanden keinen Methylalkohol. Neugestellte Verss. ergaben mit Bestimmtheit die B. von Methylalkohol, und zwar bei fünf verschiedenen Versuchsreihen; wahrscheinlich ist der Methylalkohol wenigstens zum Teil durch Einw. von Mikroorganismen auf Glycin gebildet. Gibt man nämlich beim Lagern Glycin zu, so steigt die B. von Methylalkohol. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2114—18. Okt. [4/8.] 1914. Madison, Wis. Univ. of Wisconsin. Lab. of Agric. Chem.) STEINHORST.

Carl L. Alsberg, *Bemerkung über die Proteine des Bluts von Limulus polyphemus*. Es wurde die N-Verteilung im Blut und im Serum von *Limulus polyphemus* bestimmt. Die Bestst. lehren, daß die Proteine des Bluts fast ausschließlich aus einem gerinnbaren Protein (Zellfibrin) und Hämocyanin bestehen. Die Koagulationstemp. des Hämocyanins beträgt 67—68°. (Journ. of Biol. Chem. 19. 77—82. Sept. 1914. Woods Hole, Massachusetts.) HENLE.

William M. Dehn und Frank A. Hartman, *Die flüchtigen Bestandteile des Harns*. Frische, sowie mit Bakterien, SS. und Alkalien behandelte Harn sind eingehend untersucht worden. Die bisher im normalen, bzw. nicht normalen Harn nachgewiesenen flüchtigen Bestandteile klassifizieren Vf. wie in der Tabelle auf folgender Seite angegeben.

Aus den bekannten Bestandteilen des Harns allein läßt sich der eigenartige charakteristische Geruch nicht erklären. Beim Behandeln mit k. verd. Phosphor- oder Schwefelsäure geben alle Harn langsam  $H_2S$  ab. Frische und alte Harn besitzen niedrigeren Dampfdruck als W. Bei gewöhnlicher Temp. ist die flüchtige Acidität des Harns sehr gering. Direkte Extraktion von Harn ergibt nur geringe Mengen flüchtiger Bestandteile. Die besten Ausbeuten resultieren beim Destillieren des angesäuerten Harns und Extraktion der Destillate mit Ä. Fermentierter Harn gibt nur geringe Mengen flüchtiger Bestandteile. Die flüchtigen Bestandteile werden in vier Gruppen zerlegt, und zwar in Säuren, Phenole, Basen und neutrale Substanzen. Die erhaltenen Fraktionen destillieren über einen weiten Raum, da es Gemische vieler Substanzen sind. Die Kpp. sind folgende: Säuren bis 260°, Hauptmenge 220—260°, Phenole bis 320°, Hauptmenge 170—220°, Basen bis 100°, neutrale Substanzen: leichtflüchtig bei 170° bei 29 mm, Hauptmenge bei 108°

schwerflüchtig bei 29 mm über 170°. Die Hauptsäure ist *Benzoesäure*, gebildet durch Hydrolyse von Hippursäure; ferner sind vorhanden:  $H_2S$ , Fettsäuren bis zur Heptylsäure und wahrscheinlich Hexahydrobenzoesäure. Die hauptsächlich vorkommenden Phenole sind Phenol und p-Kresol; höhere Phenole sind vorhanden, aber noch nicht identifiziert; ein Produkt in Form goldener Flocken vom F. 280° ist erhalten worden. Basen sind in frischem Harn in sehr geringer Menge vorhanden. Methylamin ist in einer Menge von 1 Tl. in einer Million Teilen Harn nachgewiesen worden, fermentierter Harn enthält zehnmal soviel Methylamin.

Säuren		Phenole	
normal	unnormal	normal	unnormal
Kohlensäure Ameisensäure Essigsäure Propionsäure Buttersäure Benzoesäure Andere SS.	Acetessigsäure $\beta$ -Oxybuttersäure Valeriansäure Lävulinsäure Crotonsäure  Phenyllessigsäure	Phenol  p-Kresol  Andere Phenole	Brenzcatechin  Naphthol etc.
Basen		Neutrale Substanzen	
$NH_3$ Methylamin Indol  Skatol	Pyridin  Trimethylamin  Benzylamin etc.	O N $H_2O_2$ Urinodhydrosulfid Andere Verb. b.	Aceton Äthylsulfid Methylmercaptan Alkohol Terpene etc.

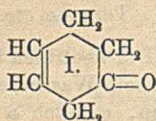
Indol ist in frischem Harn ebenfalls nur in Spuren vorhanden. Die neutralen Substanzen, die die wichtigsten Geruchsfaktoren enthalten, werden mit Wasserdampf destilliert, wobei fünf verschiedene Substanzen erhalten werden, nämlich S und *Urinodhydrosulfid* im Rückstand, u. im Destillat eine niedrig sd. Thioverb., *Urinod* und eine hochsd. Verb. neben wenig S. Die niedrig sd. Verb., die nur in sehr geringer Menge erhalten worden ist, riecht nach Allylsenöl, bezw. nach Äthylarsenat. *Urinod* ist im folgenden Referat beschrieben. Die hochsd. Verb. hat den  $Kp_{760}$  170°. Mit verd.  $H_2SO_4$  destillierte Harne geben beim Konzentrieren einen schokoladenbraunen Nd., beim Eindampfen einen salzartigen Rückstand. Der erste Nd., der chromophore Bestandteile enthält, ist ein Gemisch von Säuren, wie Harn- und Benzoesäure etc., l. in Alkalien, wieder ausfällbar mit SS. Die braunen Anteile sind nicht näher untersucht worden, möglicherweise liegt eine Verb. von *Urinod* mit chromophoren Bestandteilen vor. Der salzartige Rückstand besteht hauptsächlich aus Natriumsulfat, daneben ist Hippursäure (F. 183°, Nadeln) nachgewiesen worden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2118—36. Oktober [18/7.] 1914. Seattle, Washington. Chem. Lab. of the Univ.)

STEINHORST.

William M. Dehn und Frank A. Hartmann, *Urinod*, das Geruchsprinzip des Harns. Harne, im Verhältnis 100 : 3 mit  $H_2SO_4$  versetzt, läßt man einige Tage stehen u. destilliert dann. Erhalten werden aus 1000 l Harn nur 5,18 g *Urinod*, es sind etwa 1—2 Tle. in 100000 Tln. Harn vorhanden. *Urinod* ist ein neutraler, schlecht schmeckender Körper der Zus.  $C_8H_8O$ . Mol.-Gew., ber. 96,06, gef. 94,9—97,9.  $Kp_{760}$  108°, bei normalem Druck 208° (mit Zers.). Hellgelbes Öl, wenig schwerer als W., unl. in W., l. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig. Der Geruch ist penetrant, sehr haftend, eklig. Ein Tropfen *Urinod* auf Filterpapier gegeben, riecht noch nach 15 Monaten. Es

ist sehr toxisch, wie in einer folgenden Arbeit gezeigt werden wird. Im direkten Sonnenlichte tritt Dunkelfärbung ein,  $\text{KMnO}_4$  u. ammoniakalische  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. werden in der Kälte reduziert. Mit MILLONS Reagens tritt Rk. ein, nicht mit FEHLING-scher Lsg. oder einer alkal. Lsg. von Pikrinsäure. Mit festem Alkali wird ein terpenartig riechendes Produkt gebildet. Urinod kommt im Harn in konjugierter Form vor und wird durch Fermentation, bezw. durch Zers. mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zerlegt. Die Beziehungen des Urinods zum Stoffwechsel sind bis jetzt nicht bekannt. Urinod wird durch oxydierende Reagenzien zerstört und kann der Geruch von den Händen durch Waschen mit verd.  $\text{HNO}_3$  entfernt werden.

Derivate und Konstitution des Urinods. Urinod ist in h. verd.  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unl., es enthält somit keine basischen (oder Alkoholoxygen, sowie Ätheroxygen) Gruppen. Die Unl. in verd. Alkalien schließt die Anwesenheit von sauren oder Phenolgruppen aus. Urinod ist optisch-inaktiv und enthält, falls kein racemisches Gemisch vorliegt, kein asymm. C-Atom. Die Einw. von Brom in  $\text{CCl}_4$  ergibt neben starker  $\text{HBr}$ -Entw. ein Gemisch von festen Bromderivaten, der eine Teil ist l. in  $\text{Chlf.}$  und Ä., unl. in A., F. ca.  $100^\circ$ , der andere Teil ist l. in  $\text{Chlf.}$ , unl. in Ä. und schm. nicht bis  $250^\circ$ , es liegt also eine cyclische Verb. vor. Mit k., verd.  $\text{HNO}_3$  gibt Urinod goldene Nadeln des *Dinitrourinods*,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_6$ . Aus h. W., F.  $78^\circ$ . Geringe Mengen der Mononitroverb. werden gebildet. Mit konz.  $\text{HNO}_3$  tritt explosionsartige Rk. ein. Mit Semicarbazid tritt B. einer Verb. vom F.  $254^\circ$  ein, demnach liegt ein Keton oder Aldehyd vor. Die Einw. von Hydroxylamin, Phenylhydrazin u.  $\text{H}_2\text{S}$  deuten auf die Anwesenheit einer Carbonylgruppe. Demnach scheint dem Urinod die Konstitution als *3-Cyclohexen-1-on* (I.) zuzukommen.



Verbb. der gleichen empirischen Formel sind: Äthyl- und Dimethylfuran, Acetyldimethylacetylen, 2-Methyl-2-cyclopenten-1-on, 1-Cyclopenten-1-aldehyd u. 2-Cyclohexen-1-on, alle diese Verbb. besitzen aber ganz andere Eigenschaften. Vergleiche sind angestellt mit Homologen wie Dihydrocarvon, Terpenon, Carvenon und 3-Terpen-5-on, ferner mit Chinon, Dihydrocarvon und 3-Tetrahydrobenzaldehyd in

bezug auf die Farbänderung im Sonnenlicht, die leichte Polymerisation u. leichte Oxydation. Letztere Eigenschaft ist charakteristisch für reduzierte Benzolverbb. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2136—46. Oktober. [18/7.] 1914. Seattle. Washington. Chem. Lab. of the Univ.)

STEINHORST.

K. George Falk und K. Sugiura, *Studien über Enzymwirkungen*. Teil XI. *Einige Versuche mit Ricinussamenurease*. (Teil X. Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1047; C. 1914. I. 2189.) *Ricinussamenpräparate* hydrolysieren Harnstoff unter vergleichbaren Bedingungen bedeutend weniger als Soyabohnenpräparate, woraus folgt, daß die *Urease* des Ricinussamens weniger aktiv ist als die der Soyabohne, oder aber daß Ricinussamen weniger *Urease* enthält. Die Einw. von SS., Basen und Salzen auf die Harnstoffhydrolyse durch Ricinussamen ist untersucht, es sind Beziehungen gefunden, die den mit Soyabohnenurease erhaltenen Resultaten ähneln. Verd.  $\text{HCl}$  u.  $\text{NaOH}$  verlangsamen die Rk., die S. stärker als die Lauge. Dinatriumphosphat ruft geringe Beschleunigung hervor, während Magnesium- und Mangansulfat fast keinen Einfluß ausüben, die letzte Tatsache ist gerade entgegengesetzt dem Verhalten der Ricinussamenlipase. Natriumfluorid verlangsamt die Rk. bei der *Urease* in gleicher Weise wie bei der Lipase. Kupfersulfat und Bleinitrat heben, wie es auch bei Soyabohnenurease der Fall ist die Rk. nahezu auf. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2166—70. Okt. [5/8.] 1914. New York, ROOSEVELT Hospital, HARRIMAN Research Lab.)

STEINHORST.

**Martha Tracy und Elizabeth E. Clark**, *Die Ausscheidung von Kreatinin durch normale Frauen*. Es wurde der Kreatiningehalt des Harns von 26 gesunden Frauen bestimmt, die mindestens 2 Tage lang kreatin- und kreatininfreie Diät erhalten hatten. Das in 24 Stdn. ausgeschiedene Kreatinin betrug 0,01—0,025 g, im Durchschnitt 0,015 g, pro kg Körpergewicht. (Journ. of Biol. Chem. **19**. 115 bis 117. Sept. 1914. Philadelphia.) HENLE.

**Mary Hull**, *Einige Beobachtungen über die Kreatininausscheidung durch Frauen*. Sechs Pflegerinnen des Wesley Memorial Hospitals (Northwestern Univ. Med. School) sind in bezug auf die *Kreatininausscheidungen* untersucht. Die N-Bestst. sind nach den üblichen Methoden ausgeführt. Harnstoff-N ist nach BENEDICT u. Kreatinin nach FOLIN, unter Verwendung des DUBOSCG Colorimeters bestimmt. Die Kreatininausscheidung beträgt pro Tag 0,674—0,886 g aufs Körpergewicht umgerechnet pro kg 10,46—14,97 mg. Für Männer sind von HOOGENHUYZE und VERPLOGGH (Ztschr. f. physiol. Ch. **57**. 161; C. **1908**. II. 1618) und LONG u. GEPHART (Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 1229; C. **1912**. II. 1474) doppelt so hohe Werte gefunden worden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 2146—51. Oktober [7/7.] 1914. Chicago, Ill. Northwestern Univ. Med. School.) STEINHORST.

**Frank P. Underhill und Norman R. Blatherwick**, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel. VII. Einfluß der subcutanen Injektion von Dextrose und Calciumlactat auf den Blutzuckergehalt und auf die Tetanie nach Thyreo-Parathyreoidektomie*. (Forts. von Journ. of Biol. Chem. **18**. 87; C. **1914**. II. 579.) Dextroseinjektionen bei Hunden, denen Schilddrüse u. Glandulae parathyreoideae exstirpiert waren, hatten zur Folge, daß der Zuckergehalt des Bluts wieder zur Norm anstieg; sie beeinflussen aber die Tetanie nur wenig. Die auf Thyreo-Parathyreoidektomie folgende Hypopolykämie ist demnach weder die Ursache, noch die Folge der begleitenden Tetanie, vielmehr sind Hypoglykämie und Tetanie als zwei verschiedene Wrkgg. anzusehen; erstere als Wrkg. auf den den Blutzucker regulierenden Mechanismus, letztere als solche auf das Nervensystem. Injektionen von Ca-Lactat bewirkten zeitweiliges Ansteigen des Blutzuckergehalts und unterdrückten zugleich für einige Zeit die Tetanie. (Journ. of Biol. Chem. **19**. 119—26. Sept. 1914. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

**Suketaka Morita**, *Untersuchungen an großhirnlosen Kaninchen. 1. Mitteilung. Das Verhalten der Blutzuckerkonzentration*. Zur Hyperglucämie führende Reize, wie Aderlaß, Fesselung, Äthernarkose, Diuretin, schmerzhaft Reizung sensibler Nervelemente versagen auch bei ihrer Großhirnhemisphären beraubten Kaninchen nicht. Die bei solchen Tieren erzeugten Steigerungen der Blutzuckerkonzentration bewegen sich annähernd in denselben Grenzen wie bei normalen Tieren. Da bei großhirnlosen Tieren nicht mehr von „psychischer“ Hyperglucämie gesprochen werden kann, so muß gefolgert werden, daß die Affekte, wie Schreck, Angst, Schmerzempfindung beim Kaninchen nur eine untergeordnete Rolle bei der Zuckermobilisierung spielen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **78**. 183—207. 9/3. Wien. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Suketaka Morita**, *Untersuchungen an großhirnlosen Kaninchen. 2. Mitteilung. Die Wirkung verschiedener Krampfgifte*. Die krampferregende Wrkg. der Vergiftung durch Pikrotoxin, Phenol, KCN wird durch Exstirpation der Großhirnhemisphäre nur wenig beeinflusst. Die Toleranz der großhirnlosen Kaninchen gegen intravenöse Cocaininjektionen ist beträchtlich erhöht; klonische Muskelzuckungen, sowie völliger Stillstand der Atombewegungen oder Beschleunigung u. Vertiefung

der einzelnen Atomzüge fehlen, andererseits treten tonische Krämpfe, sowie intensive Laufbewegungen auf. Der nach Apomorphinjektion bei normalen Kaninchen stets auftretende Nagetrieb fehlt bei großhirnlosen Tieren, ebenso die klonischen Muskelzuckungen bei der Kampfervergiftung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 78. 208—17. 9/3. Wien. Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Suketaka Morita**, *Untersuchungen an großhirnlosen Kaninchen*. III. Mitteilung. *Die Einwirkung zentraler Erregungsmittel auf den Chloralschlaf*. Von den untersuchten 4 Substanzen —  $\beta$ -Tetrahydronaphthylamin, Ephedrin, Kaffein, Na-Benzozat und Cocain — erwiesen sich nur die beiden ersteren, Ephedrin aber weit mehr als  $\beta$ -Tetrahydronaphthylamin, imstande, einen nicht zu tiefen Chloralschlaf (0,5 g pro kg) bei großhirnlosen Tieren zu durchbrechen und die Tiere zu erwecken. Der Angriffspunkt dieser beiden Körper muß daher subkortikal gelegen sein. Die erregende Wrkg. des Cocains und Kaffeins, dagegen scheint rein kortikalen Sitz zu haben. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 78. 218—22. 9/3. Wien. Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Suketaka Morita**, *Untersuchungen an großhirnlosen Kaninchen*. IV. Mitteilung. *Quantitative Untersuchungen über die schlafmachende Wirkung von Chloralhydrat und Urethan*. Chloralhydrat und Urethan wirken am großhirnlosen Tier viel intensiver als am normalen. Der Schlaf tritt einerseits bei kleineren Dosen ein, andererseits ist er tiefer und andauernder. Die Wrkg. auf die Atmung ist bei beiden Kategorien von Kaninchen annähernd die gleiche. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 78. 223—31. 9/3. Wien. Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Suketaka Morita**, *Pharmakologische Untersuchungen an den Portalgefäßen der Froschleber*. Die Portalgefäßcapillaren der Froschleber sind nur rudimentär — wenn überhaupt — innerviert. Die meisten Substanzen — Adrenalin (0,02%), Pilocarpen (1‰), Atropin (1‰), Cocain (0,5‰), Digitalin (1‰), Strophanthin (1‰), Pituglandol, Na salicylicum (1 u. 2‰), Chloralhydrat (1 u. 2‰), NaCl (1,7 u. 2,7‰), MgCl<sub>2</sub> (2‰) — lassen ihre Weite unbeeinflusst. Kontrahierend wirken: Kaffein, CaCl<sub>2</sub>, Na-Oxalat, Nicotin, dilatierend:  $\beta$ -Imidazolyläthylamin (Imido-Roche), Witteptenon, BaCl<sub>2</sub>, KJ, NaNO<sub>2</sub>, Amylnitrit. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 78. 232—44. 9/3. Wien. Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Suketaka Morita**, *Untersuchungen über die zuckertreibende Wirkung adrenalin-ähnlicher (sympathomimetischer) Substanzen*. Die Verss. beschäftigen sich mit der zuckertreibenden Wrkg. von adrenalinartigen (sympathomimetischen) Substanzen — Äthylaminoacetobrenzcatechinchlorhydrat (I), Monoäthanolaminoacetobrenzcatechin (II), Phenetidoäthanolbrenzcatechinsulfat (III), Dimethylaminoacetobrenzcatechinchlorhydrat (IV), Diäthylaminoacetobrenzcatechinchlorhydrat (V), Aminoacetobrenzcatechinchlorhydrat (VI) — und anderen Körpern — Piperidoacetobrenzcatechin (VII), p-Oxyphenyläthylaminchlorhydrat (VIII),  $\beta$ -Tetrahydronaphthylaminhydrochlorid (IX) — auf die isolierte, von der Abdominalvene aus durchbluteten Froschleber und mit der Wrkg. der gleichen Substanzen auf das Verhalten der Blutzuckerkonzentration und die Ausscheidung von Zucker im Harn bei Kaninchen nach subcutaner Darreichung. Von den untersuchten Substanzen ist VII. wirkungslos, am wirksamsten erwiesen sich I. und II., dann folgen III., IV., V. und VI. VIII. ist kaum wirksam. Eine präventive Ergotoxininjektion hemmt die Glucosurie sämtlicher Amine.  $\beta$ -Tetrahydronaphthylamin (IX.) wirkt im Durchströmungsvers. in einer Lsg. von 1:10000 nicht zuckertreibend. Ersetzt man aber die Lsg. durch reine Ringerlsg., so erscheint sofort Zucker in der durchspülten Leber. In einer

Konzentration von 1:100000 bis 1:200000 wirkt IX. stark zuckermobilisierend. Ergotoxin hemmt die zuckertreibende Wrkg. der Lsg. 1:200000, nicht aber jene von 1:100000. Subcutane Injektionen von 0,015 und 0,15 g pro kg führen bei Kaninchen nie zur Glucosurie, wohl aber zum Aufstieg des Blutzuckers. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 78. 245—76. 9/3. Wien. Pharmakolog. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

A. Fröhlich und S. Morita, *Pharmakologische Untersuchungen an den vasomotorischen Zentren für das Splanchnicusgefäßgebiet des Frosches*. Mittels einer neuen Methode ließ sich die Wrkg. verschiedener Gefäßmittel mit zentralem Angriffspunkt auf den Kreislauf des Splanchnicusgebietes des Frosches prüfen. Vasokonstriktorisch wirkten Strychnin, Cocain,  $\beta$ -Tetrahydronaphthylamin, Strophanthin, Digitalin,  $\text{NH}_3$ , Ä.- und Campherdampf. Kaffein erwies sich als schwach vasokonstriktorisch. Vasodilatation bewirkten: Amylnitritdampf, Wärme, Cocain in hohen Dosen. Indifferent waren Antipyrin,  $\text{CO}_2$  und p-Oxyphenyläthylamin. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 78. 277—316. 9/3. Wien. Pharmak. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Samuel Goldschmidt, *Der Stoffwechsel eines Isomeren des Xanthins und einiger Isomere der Methylxanthine*. Kaninchen erhielten subcutan 2,8-Dioxyypurin, 2,8-Dioxy-6-methylpurin, 2,8-Dioxy-9-methylpurin, 2,8-Dioxy-6,9-dimethylpurin, Harnsäure und Xanthin; der Harn der Tiere wurde auf seinen Gehalt an Gesamt-N, Allantoin und Purinbasen untersucht. Die Verss. mit Xanthin ergaben keine eindeutigen Resultate. Harnsäure wurde zum Teil als Allantoin, zum Teil unverändert im Harn ausgeschieden. 2,8-Dioxyypurin wurde fast völlig als solches wieder ausgeschieden. Die methylierten Purine veranlaßten gleichfalls keine Steigerung der Allantoinausscheidung. Keins der genannten synthetischen Purine wirkte beim Kaninchen diuretisch. (Journ. of Biol. Chem. 19. 83—104. Sept. 1914. New Haven, Connecticut. YALE University.)

HENLE.

v. Issekutz, *Über Aufnahme und Speicherung der Digitalissubstanzen im Herzen*. Die mit Digitoxin. cryst. MERCK, mit p-Strophanthin und Digipuratum am isolierten, mit rhythmischen Induktionsschlägen gereizten Temporariaherzen ausgeführten Verss. führten zu folgenden Schlüssen: Die Wirkungsgeschwindigkeit einer Digitalislg. hängt sowohl von der Konzentration wie von der Menge der Giftlag. ab. Die Wirkungsintensität und Wirkungszeit sind in hohem Maße von der Temp. weniger von der Reizfrequenz abhängig. Auch für sicher saponinfreie Präparate scheint eine Speicherung der Digitalispräparate im Herz stattzufinden. Die dabei aufgenommene Digitalissubstanz ist ziemlich fest gebunden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 78. 155—87. 9/3. Heidelberg. Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

## Agrikulturrechemie.

H. C. Müller und E. Molz, *Versuche zur Bekämpfung des Steinbrandes bei dem Winterweizen mittels des Formaldehydverfahrens*. Bei Verss. zum weiteren Ausbau der Anwendungsarten dieses Verf. ergab sich zunächst, daß bei dem Tauchverf. (Eintauchen des Getreides während 15 Minuten in eine  $\frac{1}{4}\%$ ige Lsg. des käuflichen 40%ig. Formaldehyds) die Beizfl. ohne Einbuße ihrer Wirksamkeit vielfach benutzt werden kann, wenn die durch das gebeizte Saatgut jeweils entnommene Menge der Fl. durch die gleiche Lsg. ersetzt wird, und wenn zwischen der ersten und letzten Benutzung nur ein Zeitraum von wenigen Stunden liegt. Das Benetzungsverf. [Benetzen des Saatgutes mit der Beizfl. (40—60 Liter auf 20 Zentner Getreide), mischen und trocknen] hatte weniger gute und sichere Er-

gebnisse als das Tauchverf. Die Überlegenheit des Formaldehyds als Saatgutbeize gegenüber dem  $\text{CuSO}_4$  liegt besonders in der geringen Schädigung der Keimfähigkeit; auch noch bei ausgewachsenem Weizen kann Formaldehyd ohne erhebliche Schädigung angewandt werden, während  $\text{CuSO}_4$  in solchem Falle sehr nachteilig wirkt. Das Benetzungsverf. mit  $\text{CuSO}_4$  wirkt sicherer als mit Formaldehyd, weil ersteres einen längerdauernden Schutz verleiht; dem kann entgegengewirkt werden, indem man das Tauchverf. mit Formaldehyd anwendet oder beim Benetzungsverf. die Menge der Beizfl. vermehrt, etwa auf 100—110 Liter für 20 Zentner Saatgut. Die schwächste Seite der Formaldehydbeize liegt in der leichten Möglichkeit einer Nachinfektion nach erfolgter Beize. Paraformaldehyd kommt zur Saatgutbeize nicht in Betracht (vgl. Vff., S. 214). (FÜHLINGS landwirtschaftliche Zeitung 63. 742—52. 3/3. Halle [Saale]. Vers.-Stat. f. Pflanzenkrankheiten. Sep. von Vffn.) RÜHLE.

J. K. Greisenegger, *Einfluß der Reihenorientierung auf den Boden und die Zuckerrübenenernte im Marchfelde*. Anbauverss. mit Rüben in größerem Maßstabe ließen die Einw. der Anbauichtung auf den Feuchtigkeitsgehalt des Bodens und auf die Höhe der Erzeugung organischer Substanz erkennen in Übereinstimmung mit Versuchen MAREKS (Landw. Jahrb. 33. 357). Diese Einwirkung beruht auf dem größeren oder geringeren Widerstand, den die wachsenden Pflanzen dem Wind je nach ihrer Lage zur vorherrschenden Windrichtung bieten, und auf dem größeren oder geringeren Schutz, den sie dem Boden vor unmittelbarer Bestrahlung durch die Sonne gewähren. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 44. 14—22.) RÜHLE.

E. B. Hart, G. C. Humphrey, J. J. Willaman und A. B. Lamb, *Der Einfluß des Stickstoffs des Alfalfaheus und des Maiskorns auf die Milcherzeugung. Beobachtungen über die Wirkung der Diurese auf die Milchsekretion*. Kühe wurden abwechselnd mit einer im wesentlichen aus Mais und mit einer in der Hauptsache aus Alfalfaheu bestehenden Nahrung gefüttert; während beider Perioden wurden Menge und Zus. der Milch u. Menge und N-Gehalt des Harns u. Kots bestimmt. Die Verss. lehren, daß der N des Alfalfaheus für den Aufbau der Milchproteine ebenso verwertbar ist wie der Mais-N. — Alfalfaheu zeigte spezifisch diuretische Eigenschaften; seine Verfütterung hatte im allgemeinen eine Steigerung der Harnausscheidung und eine entsprechende Verminderung der Milchmenge zur Folge. (Journ. of Biol. Chem. 19. 127—40. Sept. 1914. University of Wisconsin.) HENLE.

## Analytische Chemie.

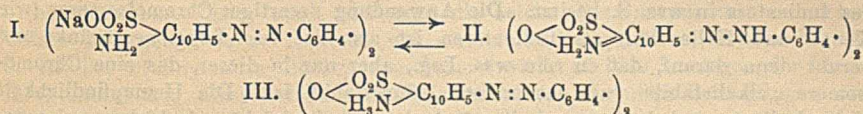
Launcelot W. Andrews, *Eine neue Methode zur genauen Einstellung von normalen Salzsäurelösungen*. Zwei in Form, Größe und Gewicht nahezu gleiche Quarztiegel von 75—100 ccm, die mit Deckel versehen sind, finden Verwendung, der eine Tiegel enthält einen kleinen Glasstab, und in diesen werden 1,9—2,0 g reinstes  $\text{AgNO}_3$  gegeben. Beide Tiegel werden bis zur Gewichtskonstanz auf  $240^\circ$  erwärmt. In die abgekühlten Tiegel werden je 50 ccm z. B. 0,2-n.  $\text{HCl}$  gegeben, die auf ihren Normalgehalt geprüft werden sollen. Das Volumen ist ganz genau zu ermitteln. Das  $\text{AgNO}_3$  wird bis zur Lsg. gerührt, u. dann werden beide Tiegel bei  $95\text{—}100^\circ$  im Wasserbade erwärmt. Die Gewichtszunahme der Vergleichstiegel gibt den Gehalt der  $\text{HCl}$  an nicht flüchtigen Bestandteilen an und dient zur Korrektur des bestimmten  $\text{AgCl}$ . Die Normalität der Lsg. ist:

$$n = \frac{W - W_1 + w_1 - w}{0,0265 V}, \quad W_0$$



$V$  das korrigierte Volumen der Lsg.,  $W$  das Gewicht des  $\text{AgNO}_3 + \text{Tiegel}$ ,  $W_1$  das Gewicht des  $\text{AgNO}_3 + \text{AgCl} + \text{Tiegel}$  bedeutet und  $w$  das Gewicht des Vergleichstiegels vor der Zugabe der Lsg. u.  $w_1$  nach dem Verdunsten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2089—91. Oktober [20/8.] 1914. Washington DC.) STEINHORST.

A. Hantzsch, *Blaue und rote Kongofarbstoffsäure; ein Beitrag zur Theorie der Indicatoren*. Das Kongorot, das Na-Salz der Benzidindisazonaphthylaminsulfosäure, wird in wss. Lsg. beim Ansäuern durch Übergang in die freie Kongofarbstoffsäure blau. Zur Erklärung dieses Farbumschlages schien, ähnlich wie früher beim Helianthin, die übliche nächstliegende Annahme zu genügen, wonach das Kongorotsalz ein echter Azokörper (I.), die blaue S. dagegen ein chinoider Stoff ist, welcher in festem Zustand als ein inneres Salz von der Formel II. besteht.



Diese Ansichten über die *Azoindicatoren* sind aber nicht aufrecht zu erhalten (vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1537; C. 1913. II. 142). Das läßt sich auf Grund der folgenden Tatsachen nachweisen: Außer der blauen Kongosäure besteht eine gleich zusammengesetzte, also isomere rote Kongosäure. Diese rote S. ist auch im festen Zustande, obgleich wahrscheinlich durch etwas isomere blaue S. verunreinigt, zu isolieren; sie ist in reinem Zustande in den bereits bekannten roten Lsgg. der blauen S. in A. oder Aceton enthalten, wie sich aus dem Nachweis der optischen Identität dieser roten Säurelsg. mit der roten Natriumsalzlsg. ergibt. Aber auch die üblichen Annahmen über die Bedingungen des Farbumschlages und die Ursache der Empfindlichkeit von Indicatoren sind nach den folgenden Beobachtungen sehr wesentlich zu modifizieren. Während die wss. Lsg. des Kongorots schon durch Kohlensäure nach Blau umschlägt, bleibt die alkoh. Lsg. auch nach Zusatz von überschüssiger Mineralsäure noch lange rot u. wird erst bei relativ starkem Ansäuern durch braune Zwischenfarbentöne hindurch reinblau; ebenso wird, was noch frappanter wirkt, eine durch Mineralsäure gebläute, wss. Kongofarbstofflsg. durch Zusatz genügender Mengen von A. oder Aceton wieder rot. Der Kongofarbstoff ist also in alkoh. Lsg., ja schon in wss. Lsg. bei Anwesenheit von A., überhaupt kein Indicator für S. oder Alkali, bezw. H- oder OH-Ion. Unter gewissen Bedingungen verläuft sogar der Farbumschlag Rot  $\rightarrow$  Blau in derartig angesäuerten wss.-alkoh. Lsgg. wie ein Zeitphänomen nach Art der intramolekularen Umlagerungen. Schon hieraus und vor allem aus der optischen Identität des weitgehend ionisierten Natriumsalzes mit der in A. kaum ionisierten, in ihm wohl überwiegend als inneres Sulfonat gel. S. bestätigen sich die schon aus den früheren optischen Unters. hervorgehenden Sätze auch bei einem Indicator: daß sowohl die Dissoziation, als auch die Salzbildung bei Ausschluß jeder konstitutiven Änderung optisch indifferente Vorgänge sind — oder, mit anderen Worten, daß S., Alkalisalze und Ionen von völlig gleicher Konstitution auch optisch identisch sind.

Alle diese Lsgg. lassen sich aber auch, wenigstens unter gewissen Bedingungen, zufolge ihrer ultramikroskopischen Unters. optisch leer, also moldispers und nicht kolloid erhalten; sie verändern ferner beim Übergang in den kolloidalen Zustand ihre Farbe nicht nach Art des Indicatorfarbumschlages; denn die Farbe wird hierbei höchstens graduell schwach nuanciert, und zwar zweifellos durch die starke Oberflächenreflexion der grobdispersen Teilchen, die auch der festen Kongosäure eigentümlich ist. Aus diesen Tatsachen folgt: Die *Farbumschläge* der

*Indicatoren* können nicht physikochemisch auf Veränderungen des Dissoziationsgrades oder kolloidchemisch auf Veränderungen des Dispersitätsgrades, sondern nur rein chemisch auf Veränderung der Konstitution, also auf *Isomerie* zurückgeführt werden. Isomere Indicatoren sind in Form der roten und blauen Kongosäure auch isoliert worden; sie bilden ähnlich den zahlreichen, chromoisomeren Salzen, aber auch ähnlich den Keto-Enolisomeren, in Lsg. Gleichgewichte, deren Lage in erster Linie durch die spezifische Natur der Lösungsmittel und erst in zweiter Linie durch die Anwesenheit von S. oder Alkali, d. i. die Konzentration von H- oder OH-Ion, bedingt wird. Denn auch bei Abwesenheit von S. oder Alkali lassen sich je nach der Natur der Medien von der Kongofarbstoffsäure die zwei farbverschiedenen (blauen und roten) Lsgg. herstellen, deren eine die Farbe, bzw. Lichtabsorption des Indicators in wss. Alkali, und deren andere die Farbe des Indicators in wss. S. besitzt. Die Anwendung derartiger Chromoisomere (wie Kongo und Helianthin) als Indicatoren ist also auf wss. Lsgg. beschränkt und beruht dann darauf, daß in rein wss. Lsg., aber nur in dieser, das eine Chromoisomere „alkalisch stabil“ und das andere „säurestabil“ ist. Die Unempfindlichkeit vieler Indicatoren bei Anwesenheit von A. beruht also nicht, wie bisher meist angenommen, auf Veränderungen des Dissoziationsgrades in wss.-alkoh. Lsgg., sondern darauf, daß in diesen die Lösungsgleichgewichte der beiden Chromoisomeren sich durch H-, bzw. OH-Ion nicht so schnell einseitig zugunsten eines der beiden Isomeren verschieben.

Über die *Art der Isomerie zwischen roter und blauer Kongosäure* gibt der optische Vergleich eine andere Auskunft als über die Isomerie zwischen gelbem und rotem Helianthin. Während die zwei Helianthine einander optisch sehr ähnlich, aber von den echten, azobenzolähnlichen Salzen  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 X$  wesentlich verschieden sind und am einfachsten beide als chinoiden Formen, und zwar als Valenzisomere, chinoiden Ammoniumsalze aufgefaßt werden können (s. auch das folgende Ref.), sind rote und blaue Kongosäurelsgg. zwar im Ultraviolett sehr ähnlich, aber im sichtbaren Spektralgebiet prinzipiell verschieden: die Kurve der roten S. steigt stark nach oben, die der blauen S. sinkt so stark, wie bisher überhaupt noch nicht beobachtet, nach unten. Man wird danach eine weitgehende konstitutive Verschiedenheit dieser beiden „Chromoisomeren“ anzunehmen haben und kann daher die übliche Auffassung von der azoiden Natur des roten Salzes und der chinoiden Natur der blauen S. auch auf die Isomerie der mit dem Salze optisch identischen roten S. und der blauen S. übertragen im Sinne der Formel III., bzw. II., wobei natürlich der dissoziierte Anteil sich nicht von den inneren Salzen, sondern gleich dem Natriumsalz von den freien Aminosulfosäuren ableitet. Vielleicht ist der optische und chemische Unterschied der beiden Azoindicatoren Helianthin und Kongo darauf zurückzuführen, daß Helianthin p-chinoiden, Kongo o-chinoiden Formen liefert. Die Absorption des Kongorots in A. wird selbst durch starken Überschuß von Schwefelsäure nur sehr wenig verändert: die rote Kongosäure geht also in Alkohollsg. durch starke SS. nur sehr langsam in die blaue S. über.

Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Originalabhandlung verwiesen. Sie sind in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben: Spezielles über rote und blaue Kongolsgg. und ihre wechselseitigen Übergänge; Spezielles über echte und kolloidale Kongolsgg., sowie über Beziehungen zwischen Farbe und Dispersitätsgrad; blaue und rote Kongosäure im festen Zustand.

Die blaue Kongosäure kann aus den roten Alkohol- oder Acetonlsgg. auch durch reinen absol. Ä. ausgefällt werden. Die Isolierung der *roten Säure* gelingt mit Hilfe des *Pyridinsalzes* (rote, mikrokristallinische M.). Beim Erhitzen auf 120 bis 130° verliert es das gesamte Pyridin, u. der hinterbleibende Rückstand besteht überwiegend aus der roten S. Bequemer, aber nur in kleineren Mengen, erhält

man die rote S. beim Eindunsten der säurefreien, roten Alkohol- oder Acetonlsgg. im Vakuum. Die nach beiden Verff. hergestellte rote Säure ist aber nicht reinrot, sondern dunkler, braunrot bis dunkelbraunviolett, infolge eines geringen Gehaltes an blauer S. Durch Betupfen mit Salzsäure, also ohne Gewichtsveränderung, wird die rote S. in die blaue S. zurückverwandelt. Die rote S. bildet mit Alkoholen und Aceton nur rote Lsgg. und ist in diesen Mitteln merklich leichter l. als die blaue S. Sie löst sich auch etwas in k. W., und zwar mit braunroter Farbe; dieses Lösungsgleichgewicht von roter und blauer S. wird erst beim Ansäuern blau.

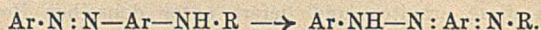
Das dem Kongofarbstoff homologe Kupplungsprod. aus Tolidin, das Benzopurpurin, ist als Natriumsalz und in wss.-alkal. Lsg. braunrot, schlägt aber beim Ansäuern nicht wie der Kongofarbstoff in Blau, sondern nur in Braunviolett um und ist wegen dieser viel weniger ins Auge fallenden Farbdifferenz als Indicator nicht brauchbar. Aber auch hier sind die beiden *Benzopurpurinsäuren* nachzuweisen und genau so zu isolieren wie die beiden Kongosäuren. Die in W. und S. stabile, braunviolette Benzopurpurinsäure wird, als das Analogon der blauen Kongosäure, wie diese erhalten und liefert unter denselben Bedingungen eine gleich den braunroten Salzen braunrote Benzopurpurinsäure, die also der roten Kongosäure entspricht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 158—67. 20/2. [20/1.]) BLOCH.

**A. Hantzsch**, *Weiteres über die Isomerien der Helianthine und der Aminoazobenzolsalze*. Durch die nachstehend mitgeteilten Verss. wird die Existenz des gelben *Helianthins* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1551; C. 1913. II. 144) mindestens sehr wahrscheinlich, allerdings nur bei Anwesenheit geringer Mengen von gelben Helianthinsalzen, z. B. Methylorange, und vielleicht auch von noch geringeren Mengen des roten Helianthins. Die amorphen, braungelben Rückstände, die beim Eindampfen der gelben alkoh. oder Acetonlsgg. von Helianthin in Glasgefäßen bisweilen entstehen, werden einfacher und sicherer durch Eindampfen alkoh. Lsgg. von Helianthin mit geringen Mengen seines Na-Salzes in Platin- oder Kieselgefäßen gewonnen (nötiger Minimalgehalt an Na-Salz etwa 10%). Der dunklere, braungelbe Farbenton des festen Helianthins dürfte wohl wie der braunrote Ton der roten Kongosäure (vgl. vorstehendes Ref.) durch eine sehr kleine Menge des dunkler farbigen Isomeren, des roten Helianthins, hervorgebracht werden. — Das so erhaltene, von etwas Methylorange begleitete gelbe Helianthin l. sich in allen Lösungsmitteln erheblich leichter als rotes Helianthin, und zwar ganz glatt, ohne etwas rotes Helianthin zurückzulassen. Die Lsgg., namentlich in W., sind braunstichig gelb. Der Zersetzungspunkt liegt unscharf gegen 200°, etwa 35° tiefer als der des roten Helianthins. — Die untersuchten Verwandten des *gewöhnlichen oder Dimethylhelianthins*, nämlich Monomethyl-, Monoäthyl-, Monobenzyl-, Monomethoxyhelianthin, sowie Diäthyl- und Äthylbenzylhelianthin, auch die im Benzolkern substituierten homologen Kuppelungsprodd. von o- u. m-Toluidin mit Diazobenzolsulfosäure verhielten sich ähnlich: neben den bisher einzig bekannten roten Formen konnten die gelben höchstens in unreinem Zustande isoliert werden. Abweichend verhält sich die *Dimethyl-o-toluidinazobenzolsulfosäure*,  $C_{12}H_{17}O_3N_2S$  (I); sie ist nämlich wie das einfachste Helianthin (Anilinazobenzolsulfosäure) in der gelben Form stabil, in der roten labil. Die gelbe (besser orangegelbe) Form krystallisiert aus allen indifferenten, wss., gelben und sogar aus angesäuerten roten Lsgg. in glänzenden, dem gewöhnlichen Methylorange ähnlichen Blättchen; die dunkelrote Form entsteht aus der gelben nur durch Reiben, ist aber beständiger als die analog erzeugte rote Anilinazobenzolsulfosäure; sie verwandelt sich erst bei längerer Berührung mit k. W., rasch mit h. W., in die gelbe Form zurück.

Eine Nebeneinanderstellung der festen chromoisomeren Helianthine zeigt, daß

schon sehr geringe konstitutive Änderungen, wie Methylierung, die Stabilitätsverhältnisse der beiden Formen beeinflussen und direkt umkehren können.

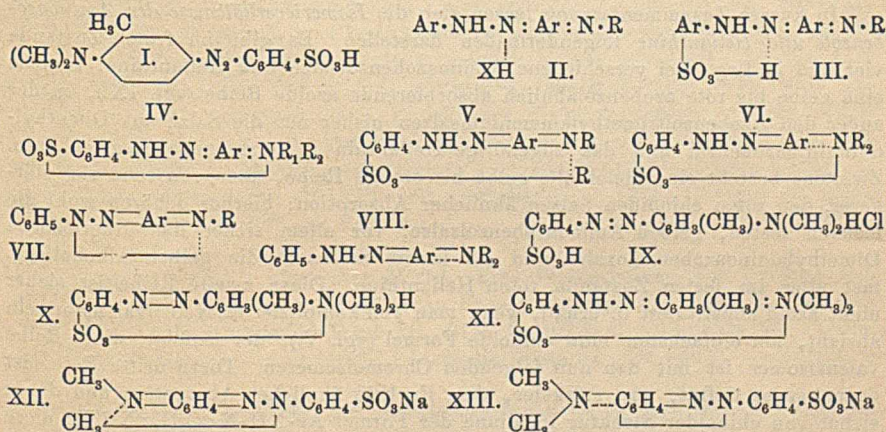
Gewisse Helianthine (*Monomethyl-, Monoäthyl-, Monoamyl- und Monobenzylhelianthin*) bestehen in einer dritten chromoisomeren, einer *graphitähnlich schwarzen Form*. Solche lassen sich nur aus den Monoalkyl- und Monobenzylhelianthinen, nicht aber aus Dimethyl-, Diäthyl- und Äthylbenzylhelianthin gewinnen. Sie entstehen in der Regel aus den als direkte Kuppelungsprodd. gebildeten roten Formen bei langsamer Ausscheidung aus warmen, schwach angesäuerten Lsgg., bezw. beim vorsichtigen Ansäuern der alkal. Lsgg., während beim raschen Abkühlen meist die ursprünglichen violetschimmernden roten Formen wieder auskrystallisieren. Dadurch daß nur Helianthine mit einem beweglichen H-Atom, ähnlich wie die analog konstituierten *Aminoazosalze*, sich zu fast schwarzen Formen umwandeln können, wird die für die letzteren entwickelte Annahme gestützt, daß diese dunkelfarbigste Reihe durch Wanderung des Aminwasserstoffs an einen Azo-Stickstoff, also durch B. eines Anilinochinondiimins erzeugt wird:



Die *graphitähnlichen Aminoazosalze* erhalten die Formel II, die *graphitähnlichen Helianthine* die Formel III. — Die graphitähnlichen Helianthine können ebenso wenig wie die graphitähnlichen Aminoazosalze in Lsg. bestehen; sie verwandeln sich hierbei je nach der Natur der Lösungsmittel in die gelben oder roten Formen bezw. in ein Gleichgewicht derselben.

Die optische Unters. der homologen Helianthine in ihren gelben und roten Lsgg. hat mit einer Ausnahme ihre große Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen (Dimethyl-)Helianthin ergeben. Alle gelben Helianthinlsgg. sind ohne Ausnahme einander optisch sehr ähnlich; gleich dem gewöhnlichen Helianthin absorbieren sie in den gelben alkoh. und den gelben alkal. Lsgg. nur sehr wenig verschieden; Helianthin aus o-Toluidin ist in beiden Lsgg. optisch so gut wie identisch — ein neuer Beweis dafür, daß Salzbildung bei Ausschluß jeder konstitutiven Änderung auch keine wesentliche optische Veränderung hervorbringt. Alle diese gelben Helianthinlsgg. absorbieren aber völlig verschieden von den gleichfalls gelben, aber optisch azobenzolähnlichen Azobenzoltrimethylammoniumsalzen  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{X}$ ; sie sind also sicher weder im freien Zustande, noch als Alkalisalze von einfacher azoïder Struktur. Die roten Helianthinlsgg. (in mehr oder minder stark saurer Lsg.) sind aber optisch nicht sämtlich einander so ähnlich wie die gelben. Optisch normal, d. i. sehr ähnlich dem gewöhnlichen Helianthin in verd. S., sind allerdings die meisten Homologen, zeigen das charakteristische, dem des Fuchsin ähnliche Farbband und sind danach sicher gleich dem Fuchsin von chinoider Struktur (vgl. IV.). Alle gelben Helianthinlsgg. sind den roten Lsgg. sehr ähnlich; sie besitzen bereits ein für die letzteren charakteristisches, tiefes Farbband. Das gilt auch für das gelbe o-Toluidinazobenzol und sein rotes Hydrochlorid. Alle gelben Helianthinlsgg. enthalten also sicher nicht im Sinne der älteren Auffassungen echte azoïde Stoffe; und die gelben Helianthine sind am einfachsten wegen ihrer Ähnlichkeit mit den roten chinoiden Formen bereits selbst als chinoide innere Salze anzusehen. Danach sind sie struktidentisch mit den roten Helianthinen; und die beiden Chromoisomeren wahrscheinlich als valenzisomere, innere Ammoniumsalze, also ähnlich den chromoisomeren Pyridin-, Chinolin- u. Acridinsalzen zu deuten: die obige Strukturformel IV. wird zu den beiden valenzisomeren Formeln V. u. VI. aufgelöst und den beiden Chromoisomeren zugewiesen: V. für die *gelben Helianthine*, VI. für die normalen *roten Helianthine*. Auch die freien gelben *Aminoazobenzole* erscheinen danach als Chinoide VII., ihre roten Salze als Verbb. des valenzisomeren Typus VIII. Diese Auffassung wird nun dadurch bestätigt, daß

das Aminoazobenzol und das Helianthin aus Dimethyl-o-toluidin sich bei der B. roter Formen ganz anders als alle anderen Homologen verhalten und die diesen Salzen entsprechenden azoiden Formen erzeugen. Hierher gehört von den Helianthinen die *Dimethyl-o-toluidinazobenzolsulfosäure*. Ihr geht die Indicatoratur aller übrigen Helianthine ab (kein scharfer Farbumschlag). Sie ist auch kein Farbstoff von der Art der übrigen Helianthine (färbt nur schwach gelb an). Die Absorptionskurve zeigt denn auch, daß die freie Sulfosäure und ihr Na-Salz den übrigen gelben Helianthinlsgg. optisch sehr ähnlich und danach auch analog konstituiert ist. Aber in saurer Lsg. absorbiert sie ganz anders als die roten chinoiden Helianthine, aber ähnlich wie die Azobenzoltrimethylammoniumsalze und wie Azobenzol selbst. In den sauren Lsgg. dieses Helianthins sind also, trotz ihrer roten Farbe, sicher azoide Formen enthalten, also das Hydrochlorid IX. bzw. das freie Helianthin als entsprechendes inneres azoides Salz (X.). Die Chromoisomerie dieses Helianthins im festen Zustande (Existenz einer labilen roten Form neben der stabilen gelben Form) wird danach so zu deuten sein: die rote Form wird gleich den roten Lsgg. azoid, also das innere Sulfonat nach Formel X. sein, die gelbe Form enthält die für die gelbe Reihe wahrscheinliche Formel XI. eines inneren chinoiden Salzes.



Ähnlich diesem Helianthin verhält sich der entsprechende Aminoazokörper, das *Dimethyl-o-toluidinazobenzol*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3$ ; lichtgelbe Nadelchen (aus A.); F. 98°. Sein Hydrochlorid (Kristalle aus konz. HCl) ist zwar auch rot, besitzt nicht den Oberflächenschimmer aller übrigen Aminoazosalze und ist durch seine Absorption auch von den nicht strukturell nächst verwandten Salzen des Dimethylanilinazobenzols und des o-Toluidinazobenzols prinzipiell verschieden. Das Hydrochlorid des Dimethyl-o-toluidinazobenzols besitzt wegen des in ihm nachgewiesenen azobenzolähnlichen Bandes die Struktur der gleichfalls azobenzolähnlich absorbierenden, konstitutiv unveränderlichen Azobenzoltrimethylammoniumsalze, also die analoge, azoide Formel und ist damit der erste Repräsentant der bisher unbekannteren *echten Aminoazosalze*. Diese sind, als echte Anilinsalze, viel stärker hydrolysiert als die roten, chinoiden Aminoazosalze, was die optische Unters. gleichfalls erkennen läßt. Da nun die Azokörper aus Dimethyl-o-toluidin (also weder die aus o-Toluidin, noch die aus Dimethylanilin) azoide Salze erzeugen, so handelt es sich um einen Effekt, der drei in nächster Nähe befindlichen Methylgruppen, und zwar zweifellos um einen neuen Fall sterischer Hinderung: Jedes Aminoazobenzol dürfte die S. zuerst am Aminostickstoff fixieren und so primär azoide Salze erzeugen; erst sekundär

werden sich letztere in die von einer stärkeren Base abzuleitenden (weil weniger hydrolysierten) chinoiden Salze umlagern. Wenn also nur die azoiden Salze des Dimethyl-o-toluidinderivats bestehen, so liegt dies daran, daß die drei dem Aminostickstoff benachbarten Alkyle dem beweglichen Säurewasserstoffatom den Eintritt ins Innere des Moleküls und damit die B. der sonst stabileren chinoiden Salze verwehren.

Bei dem *Methylorange* (Na-Salz des gewöhnlichen Helianthins) kann eine *Chromoisomerie* einfach durch Reiben erzeugt werden. Das orangegelbe Salz wird dann tiefrot und in dieser Form an trockener Luft haltbar, wird aber beim Anhauchen wieder orangegelb. Ein ähnlicher Farbenumschlag tritt weder beim einfachsten „Orange“ (Na-Salz der Anilinzobenzolsulfosäure), noch beim Amino- und Dimethylaminoazobenzol durch Reiben ein. Gleich dem gelben Helianthin besitzt es sicher nicht die einfache azoide Formel, sondern wohl eine chinoide. Seine Chromoisomerie ist deshalb vielleicht ähnlich der der Helianthine eine Valenzisomerie, auszudrücken etwa durch die Formeln XII. für gelbes und XIII. für rotes Methylorange. Die Existenz von gelbem und rotem Methylorange deutet auf die Möglichkeit hin, daß auch die Aminoazobenzole selbst außer in den bisher einzig bekannten gelben Formen noch in roten Chromoisomeren bestehen könnten.

In kurzer Zusammenfassung lassen sich die *Isomerieverhältnisse der Aminoazobenzole und Helianthine* folgendermaßen darstellen. Es gibt im festen Zustande vier und in Lsg. drei verschiedene Aminoazobenzolsalze und Helianthine: Erstens eine gelbe bis rote azobenzolähnlich absorbierende azoide Reihe (vgl. IX.), zu der außer den Azobenzoltrimethylammoniumsalzen bisher nur die Salze aus Dimethyl-o-toluidinazobenzol und das zugehörige Helianthin in stark saurer Lsg. gehören. Zweitens besteht eine gleichfalls gelbe bis orange Reihe, aber von sehr viel stärkerer, den roten chinoiden Salzen ähnlicher Absorption; hierher gehören wohl die meisten festen, gelben Aminoazobenzolsalze, vor allem sicher das ätherlösliche Dimethylaminoazobenzoloxalat und als innere Sulfonate die gelben Alkohollsgg. fast aller im festen Zustande roten Helianthine. Diese zweite Reihe ist sicher nicht azoid konstituiert u. erhält, wenn man von komplizierten Nebervalenzformeln absieht, am einfachsten eine chinoide Formel (vgl. V.), der zufolge diese Reihe valenzisomer ist mit den nun folgenden Chromoisomeren. Diese dritte Reihe ist ausnahmslos tiefrot, von stärkster, dem Fuchsin ähnlicher Absorption und daher sicher von chinoider Struktur im Sinne der Formel  $\text{Ar}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{NR}_2\text{X}$ ; diese Strukturformel liefert zwei Formeln valenzisomerer Ammoniumsalze (vgl. V. und VI.), von denen also die erstere den gelben chinoiden Salzen, die letztere den roten chinoiden Salzen zuzuerteilen sein dürfte. Zu dieser dritten Reihe gehören alle roten Aminoazobenzolsalze und alle roten Helianthine, bezw. deren rote Lsgg., mit Ausschluß der Derivate des Dimethyl-o-toluidins. Viertens existiert, aber nur im festen Zustande, eine fast schwarze, graphitähnliche Reihe von Aminoazosalzen u. Helianthinen, jedoch nur bei Vorhandensein mindestens eines beweglichen Aminwasserstoffatoms. Deshalb wird diese dunkelfarbigste Reihe wahrscheinlich durch Verschiebung dieses Atoms gebildet u. könnte dadurch etwa im Sinne der Formel III. ebenfalls chinoid, aber den valenzisomeren Reihen V. u. VI. strukturisomer sein.

Die optische Unters. der Aminoazosalze und der Helianthine zeigt, daß alle Schlüsse, die aus dem bloßen Vergleich der sichtbaren Farbe, aber ohne Berücksichtigung der Gesamtabsorption gezogen werden (vgl. H. KAUFFMANN), unsicher sind und sogar unrichtig sein können. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 167—80. 20/2. [20/1.])

BLOCH.

E. Kedesdy, *Über den Einfluß von Phosphorsäure auf die Gehaltsbestimmung des Chlorkalkes*. Bei der Best. des wirksamen Cl im Chlorkalk durch Titration des

nach Zusatz von HCl aus KJ freigemachten Jods mit Thiosulfat machte Vf. die Beobachtung, daß  $H_3PO_4$  die Einw. der Ferrihalogenide auf KJ verhindert. Diese Beobachtung ist der von HOUGH (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 539; C. 1910. I. 1751) gemachten ähnlich, wonach  $H_3PO_4$  die Einw. der Ferrihalogenide auf  $KMnO_4$  verhindert. Chlorkalk enthält stets geringe, als Oxyd vorhandene Mengen Fe, das bei der Behandlung des Chlorkalkes mit HCl als  $FeCl_3$  in Lsg. geht und eine ihm äquivalente Menge Jod in Freiheit setzt, um die die Menge des wirksamen Chlors bei der Titration erhöht erscheint. Vf. weist nun durch einige Verss. nach, daß es durch Zusatz von  $H_3PO_4$  oder Phosphaten ( $Na_2HPO_4$ ) möglich sein dürfte, die durch den Gehalt an Chlorat oder Ferrisalz bedingten Fehler zu vermeiden. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 32. 534—35.) RÜHLE.

Clarence Scholl, *Die Bestimmungsmethode von Kalium als Perchlorat, angewandt auf Wasseranalysen.* Die Methode, Kalium als Perchlorat zu bestimmen, gibt genaue Resultate. Wegen der Kürze der Analysendauer und der Billigkeit ist die Methode der Best. als Chlorplatinat vorzuziehen. Die Anwesenheit von Sulfat- u. Ammoniumionen veranlaßt Fehler, und wird das Sulfat mit  $BaCl_2$  (nicht viel Überschuß) in konz. saurer Lsg. ausgefällt,  $NH_3$  wird durch Erhitzen ausgetrieben. Das Phosphation ruft keinen Fehler hervor. Die vom Sulfat befreite Lsg. wird mit einem geringen Überschuß an Überchlorsäure ohne Rühren zur Trockne gedampft. Der gelöste Rückstand wird nochmals in gleicher Weise behandelt, der Nd. wird mit 0,2% Überchlorsäure haltigem A. gewaschen. Bei Kalibest. in W. wird daselbe auf 150 ccm eingeengt und in gleicher Weise verfahren. Ist Na und K vorhanden, so bestimmt man erst beide gemeinsam und dann K als  $KClO_4$ . Die Resultate einer Reihe von Analysen erweisen die Genauigkeit der K-Best. als  $KClO_4$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2085—89. Oktober [4/5.] 1914. Urbana. Ill. Univ. of Illinois. Illinois State Water Survey.) STEINHORST.

M. Gary, *Prüfung plastischer Mörtel.* Eine Wiederholung der Prüfung vermochte an dem früher bereits erhaltenen Ergebnisse (vgl. Vf., Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 30. 214; C. 1913. I. 63) nichts zu ändern. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 32. 434—48.) RÜHLE.

J. H. Long und A. W. Barton, *Vergleichende Untersuchungen über die Methoden zur Bestimmung der proteolytischen Aktivität von Pankreaspräparaten.* Nach vier verschiedenen Methoden: der Metacaseinrk., einer Modifikation der FULD-GROSS-schen Rk., der Formaldehydtitration, der durch Digestion in Freiheit gesetzten Aminosäuren und der Fibrindigestionsmethode sind vergleichende Verss. zur Best. der proteolytischen Aktivität von Pankreaspräparaten ausgeführt. Nach allen vier Methoden ist das stärkste bzw. das schwächste Ferment als solches zu erkennen, jedoch ist die Gleichheit der Methoden nur qualitativ. Quantitativ ergeben alle vier Methoden sehr verschiedene Resultate: ein Präparat, welches sich nach der Metacaseinrk. als 12 mal so stark erwies wie das schwächste, erwies sich nach der Fibrindigestionsmethode als nur 10 mal so stark, nach den anderen Methoden wurde das Stärkeverhältnis nur 2 oder 3 zu 1 gefunden. Zuweilen sind noch größere Differenzen konstatiert. Gegenwärtig ist der proteolytische Wert eines tryptischen Fermentes nicht genau bestimmbar, da die auf verschiedenen Wegen hergestellten Handelsprodukte meist sehr verschieden zusammengesetzte Fermentgemische mit unbekanntem Gehalt an unorganischen Salzen darstellen. Die als Trypsin oder Pankreatin gekauften Produkte enthalten mindestens zwei sich gegen Protein verschieden verhaltende Enzyme, demnach setzen sich die Resultate aus verschiedenen Wrkkg. proportional dem Gehalt an den verschiedenen Enzymen zusammen. Die

Enzyme besitzen einen verschiedenen Grad von Thermóstabilität (vgl. LONG, JOHNSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1188; C. 1913. II. 1416). (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2151—66. Oktober [7/7.] 1914. Chicago. Ill. Northwestern Univ. Medical School.) STEINHORST.

J. Marcusson und H. Schilling, *Nachweis von Pflanzenöl in tierischen Fetten*. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 32. 506—9. Abt. 6. [Ölprüfung]. — C. 1913. II. 1256.) RÜHLE.

Hanns Fischer, *Zur Frage der Stearinsäure im Bienenwachs*. Bezugnehmend auf BUCHNERS Erwiderung (S. 275) legt Vf. seinen Standpunkt in der Frage nach dem V. der Stearinsäure im Bienenwachs dahin fest, daß alle Bienenwachs, auch solche aus Afrika, die eine positive Stearinsäureprobe geben, verfälscht sind. Die Stearinsäureprobe, wie sie BUCHNER anstellt, bedarf einer Zeit von 12 Stdn. vor dem Filtrieren und nicht von 1 Stde., wie BUCHNER angibt (vgl. auch Vf., S. 640). (Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 53—54. 28/2. [20/1.] Bremen.) RÜHLE.

Winfred W. Braman, *Trocknen des Harns für die chemische Analyse*. Es wurden Analysen von Harn ausgeführt, der auf zweierlei Art getrocknet worden war: entweder in der Weise, daß man ihn in Pt-Schalen im Vakuum über  $H_2SO_4$  eindunstete, oder so, daß man ihn in Pt-Schiffchen im Luftstrom trocknete und den Luftstrom nachher durch  $H_2SO_4$  und Natronkalk hindurchleitete. In letzterem Falle wurde die  $H_2SO_4$  auf absorbiertes  $NH_3$  und der Natronkalk auf absorbiertes  $CO_2$  untersucht. Die Verss. lehren, daß beim Trocknen gewisser Urine beträchtliche Verluste an N und an C erfolgen, daß der N-Verlust hauptsächlich der Zers. von  $NH_4$ -Carbonat, der C-Verlust sowohl der Zers. von Carbonat, wie von Dicarbonat zuzuschreiben ist, und daß der C als  $CO_2$  verloren geht und mit dem gleichfalls entweichenden  $NH_3$  sich zu Carbonat verbindet. (Journ. of Biol. Chem. 19. 105—13. Sept. 1914.) HENLE.

F. Schwarz und J. Marcusson, *Die Untersuchungen der Dampfturbinenöle*. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West. 32. 496—502. Abt. 6 [Ölprüfung]. — C. 1913. II. 545.) RÜHLE.

P. Heermann und Frederking, *Zur Bestimmung der Seidenbeschwerung*. Das Abziehverfahren zur Best. der Seidenbeschwerung unter Verwendung von HF wird am besten derart ausgeführt, daß man die bei 65% relativer Luftfeuchtigkeit ausgelegte und gewogene Probe in eine Pt-Schale in 2% ig. HF einlegt und diese auf ein sd. Wasserbad oder ein Dampfbad stellt und unter wiederholtem Rühren 15—20 Min. darauf stehen läßt. Dann nimmt man ab und behandelt wie üblich mit 5% ig. HCl, wäscht, trocknet und wägt. Aus einer beigegebenen Tabelle ist die dem Fibroingehalte entsprechende Beschwerungshöhe unmittelbar zu entnehmen. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 32. 522—27. Abt. 3 [papier-u. textiltechn. Prüfungen].) RÜHLE.

Josef von Degrazia, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Tabakharze und ihre Anwendung auf einige Tabaksorten*. (Vgl. C. 1914. I. 1196.) 100 g gut getrocknetes Tabakpulver werden in 2 Teilen im Soxhlet mit ca. 200 g Ä. bis zur völligen Farblosigkeit extrahiert. Die eine Portion wird nach dem Ausblasen des Ä. zur Lsg. der  $\alpha$ -Säure mit A. (absol.) extrahiert. Die Verarbeitung der ätherischen Lösung. Der Ä.-Extrakt wird zur Entfernung des Nicotins mit schwach angesäuertem W. gewaschen. Der von Ä. befreite Rückstand wird durch



Kochen in 90%ig. A. völlig gelöst, das mitgelöste Wachs entfernt man durch starkes Abkühlen. Die von Wachs befreite alkoh. Lsg. wird zur Verseifung mit 100—150 ccm 2%ig. KOH gekocht, die verseifte Lsg. wird mit Ä. durchgeschüttelt und zwecks scharfer Trennung bis zum Siedebeginn des Ä. gekocht. Es wird im Scheidetrichter noch erschöpfend ausgeäthert. Die äth. Auszüge enthalten das *Tabakresen*, sowie die geringen Mengen von äth. Öl. Die Resenharzlgg. sind meist rötlichbraun gefärbt, bei Cserbeltabak (*Nicotiana rustica*) ist eine Grünfärbung konstatiert. Nach Verdunsten des Ä. und Trocknen des Resens wird dasselbe gewogen. Aus der alkal. Verseifungslauge werden die beiden ätherlöslichen Harzsäuren, sowie der Harzalkohol gelöst, letzterer befindet sich nur in Suspension und wird durch Filtration quantitativ gewonnen. Die gemeinsam bestimmten Harzsäuren werden in A. gelöst, und die Tabakensäure wird durch alkoh. Bleiacetat ausgefällt. Vom Pb-Salz wird filtriert und das Filtrat nach dem Einengen mit der zehnfachen Menge schwach angesäuertem (mit HNO<sub>3</sub>) W. versetzt. Die sich in Flocken ausscheidende  $\beta$ -Tabakensäure wird abfiltriert, in Ä. gelöst und nach dem Verdunsten bestimmt. Die  $\gamma$ -Tabakensäure wird aus der Differenz bestimmt. — Die Verarbeitung des alkoholischen Extraktes. Der alkoh. Extrakt enthält außer  $\alpha$ -Tabakensäure noch Gerbstoffe und Nicotinsalze. Der vom A. durch Dest. befreite Rückstand wird mit viel verd. KOH erwärmt. Der Harzkuchen geht je nach der Gattung des Tabaks ganz oder nur teilweise in Lsg. Nach dem Erkalten der alkal. Lsg. wird dieselbe filtriert und im Filtrate die  $\alpha$ -Säure durch Neutralisation mit verd. HCl abgeschieden. In der nachstehenden Tabelle sind die Ergebnisse der Harzanalysen einiger Tabaksorten zusammengestellt. Aus den vorliegenden Analysenergebnissen erhellt, daß die Unterschiede in der Zus. der Harzkomponenten genügend groß erscheinen, um lediglich aus der Analyse der Harzkörper Anhaltspunkte für die Provenienz, bezw. Sorte des Tabaks gewinnen zu können.

Tabakgattung	Gesamtharz	Wachs	Resen	Säuren			Harzalkohol	Resen	Säuren			Harzalkohol
				$\alpha$	$\beta$	$\gamma$			$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	
	% des Tabakgewichtes							% d. Gesamtharzes				
Havana (Abajo) . . . . .	4,65	0,59	2,64	1,44	0,18	0,38	0,01	56,7	31,0	3,9	8,2	0,2
Brasil (St. Felix) . . . . .	3,36	0,55	1,97	0,93	0,12	0,32	0,02	58,6	27,7	3,6	9,5	0,6
Java (Vorstenlanden) . . . . .	4,45	0,55	1,37	0,96	0,27	1,75	0,10	30,8	21,6	6,1	39,3	2,2
Virginy . . . . .	7,50	0,77	5,75	0,86	0,43	0,44	0,02	76,6	11,5	5,7	5,9	0,3
Ungarischer (Theißblätter)	5,15	1,32	3,41	0,83	0,24	0,65	0,02	66,0	16,2	4,6	12,6	0,4
Cserbeltabak ( <i>Nicotiana rustica</i> )	4,57	0,69	3,46	1,04	0,03	0,04	nicht nachweisbar	75,7	22,7	0,7	0,9	—
Dalmatiner . . . . .	7,86	1,48	5,88	1,22	0,26	0,45	0,05	74,8	15,6	3,3	5,5	0,7
Türkischer (türk. Gebitz) . . . . .	7,00	1,00	3,80	2,02	0,32	0,81	0,07	54,2	28,8	4,5	11,5	1,0

(Fachliche Mitteilungen der österreichischen Tabakregie 1914. 1—4. Wien. 27/2.; Sep. vom Vf.) STEINHORST.

F. W. Hinrichsen und R. Kempf, *Untersuchungen über Eisengallustinten*. 13. Mitteilung. *Über den Einfluß der Luftbeschaffenheit und der Temperatur des Versuchsraumes auf den Ausfall der Haltbarkeitsprobe bei Eisengallustinten* (12. vgl. KEMPF, Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 31. 451; C. 1914. I. 1531). Die neuen Grundsätze für die amtliche Tintenprüfung vom 22/5. 1912 (vgl.

Vf. Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 31. 377; Chem.-Ztg. 37. 492; C. 1913. I. 2006) geben Vorschriften für die Haltbarkeit der Tinte im Glase. Verschiedene in der oben angegebenen Richtung angestellte Vers. lassen erkennen, daß HCl und namentlich  $\text{NH}_3$ -Dämpfe in etwas konzentrierterer Form ebenso wie  $\text{SO}_2$ -Dämpfe starke Einw. auf die Haltbarkeitsprobe von Eisengallustinten ausüben. In der Verdünnung, in der saure und basische Dämpfe,  $\text{H}_2\text{S}$  usw. im chemischen Laboratorium vorkommen, scheinen diese Dämpfe in Anbetracht der verhältnismäßig kurzen Versuchsdauer ohne merkliche Einw. auf den Ausfall der Haltbarkeitsprobe zu sein. Immerhin empfiehlt es sich, den Versuchsraum möglichst frei von HCl,  $\text{SO}_2$  und  $\text{NH}_3$  zu halten. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 32. 536—38. Abt. 5 [allgem. Chemie].) RÜHLE.

## Technische Chemie.

**Weigmann und A. Wolf**, *Untersuchungen über die Reinigung von Meierei-abwässern*. Vf. geben zunächst eine kurze Schilderung der verschiedenen Verff. der Abwasserreinigung, weil darüber in Meiereikreisen wenig bekannt ist, und schließen die Besprechung einiger über die Reinigung der Meiereiabwässer angestellten Verss. an. Für solche Abwässer eignen sich am besten die Bodenberieselung u. das biologische Verf. Für erstere steht sehr häufig das erforderliche Gelände nicht zur Verfügung. Die Verss. der Vf. wurden im Laboratorium nach dem biologischen Verf. mit fauligen u. mit frischem Abwasser angestellt. Es sollte erforscht werden, ob ein Schlackenfilter, wie es bei dieser Art der Reinigung als sogenannter Füllkörper benutzt wird, allein imstande ist, eine genügende Reinigung herbeizuführen, und ob die vorhergehende Verwendung chemischer Fällungsmittel die reinigende Wrkg. des Füllkörpers erhöht. Die Ergebnisse der Verss. sind:

Die Reinigung nach dem biologischen Verf. ist recht gut, da dabei etwa 70% der Eiweißstoffe u. etwa 85% der leichtoxydierbaren Stoffe entfernt werden. Die Abläufe haben aber noch starken Fäulnisgeruch und bedürfen wenigstens noch einer Durchlüftung. Eine Klärung der Abwässer mit Kalkmilch ist unzureichend, und eine Vorreinigung damit vermehrt nicht die Wrkg. des biologischen Verf. Ebenso ungenügend ist eine Klärung und eine Vorreinigung mit Kolloidton (vgl. ROHLAND, Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 569; C. 1913. II. 1779) u. Kalkmilch. Eine bedeutende Klärwrkg. kommt dagegen dem Eisenoxysulfat zu, das, zur Vorreinigung verwendet, die biologische Reinigung ganz wesentlich erhöht. Die Vorreinigung der Meiereiabwässer damit ist überall dort zu empfehlen, wo sich die biologische Reinigung allein als unzureichend erweist.

**Wolf** berichtet noch über die bakteriologische Analyse der zu den Verss. verwendeten Rohwässer und der erzielten Reinwässer. Im Rohwasser fanden sich am reichlichsten die gewöhnlichen Milchsäurebakterien, dann der Zahl nach *Bact. fluorescens liquefaciens* und *non liquefaciens*, gelbe verflüssigende und nicht verflüssigende Stäbchen, *Bact. Zopfii* u. *vulgare*, eine große weiße *Sarcina*, vereinzelt *Coli-Aerogenes*, alkalibildende und indifferente Kurzstäbchen und eine Kolonie von *Bact. prodigiosum*. Das Rohwasser enthielt in einem Falle in 1 cem auf Gelatine 1500000, auf Agar 3500000 Keime, das davon erzielte Reinwasser entsprechend 250000 und 305000 Keime. Die Milchsäurebakterien hatten nicht zugenommen, es zeigten sich vielmehr die Arten wie vorher, unter Hinzutritt von hefen- u. oidium-ähnlichen Pilzen. Wegen der Einzelheiten der bakteriologischen Unters. vgl. Original; sie läßt die Wichtigkeit der Beachtung der bakteriologischen Verhältnisse erkennen. Von besonderer Wichtigkeit erscheint ein gelbes Stäbchen, das beschrieben und identifiziert wird und vermutlich jedenfalls bei den Verss. der Vf.

die hauptsächlichste Zers. auf dem Koksfilter bewirkt. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 44. 49—60. 15/2. 65—73. 1/3. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.) RÜHLE.

H. Burchartz, *Ergebnisse der Prüfung von Zement, Kies und daraus hergestellten Betonmischungen*. Die Verss. wurden aus Anlaß eines Einzelfalles vorgenommen; sie bezweckten der Feststellung der Güte der Betonstoffe selbst und der Festigkeitseigenschaften der daraus bereiteten Betonmischungen, ferner die Ermittlung der Einw. des Alters auf den Erhärtungsfortgang und der Beziehungen zwischen Mischungsverhältnis u. Festigkeit des Betons (vgl. Vf., Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 32. 5; C. 1914. II. 91). (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 32. 474—96. Abt. 2. [Baumaterialprüfung]) RÜHLE.

P. Oberhoffer, *Die Bedeutung des Glühens von Stahlformguß. III.* (Forts. von Stahl u. Eisen 33. 891; C. 1913. II. 320.) (Vortrag auf der 21. Versammlung deutscher Gießereifachleute, 2/5. 1914, Düsseldorf.) Vf. setzte die Verss. mit 10 verschiedenen Stahlgußsorten (0,11—0,86% C) weiter fort. Die zweckmäßige Höhe der Glühemp. ergibt sich daraus, daß mit Erreichung gewisser Glühemp. die Festigkeitseigenschaften verbessert und das Gefüge völlig geändert wird. Weiter diskutiert Vf. den Zusammenhang zwischen der durch den Vers. als zweckmäßig erkannten Glühemp. und der mit A<sub>2</sub> bezeichneten Temp. der beginnenden Ferritbildung und teilt eine Neubest. der von GOERENS und MEYER (Metallurgie 7. 307; C. 1910. II. 421) aufgestellten *Kurve der beginnenden Ferritausscheidung* mit. Zuletzt gibt Vf. eine Darst. der *Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften* (Festigkeit, Fließgrenze, Dehnung, Kontraktion, Schlagfestigkeit, Härte) *von zweckmäßig geglühten Flußeisen und Stahlguß vom Kohlenstoffgehalt*. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original mit seinen Tabellen u. Diagrammen verwiesen werden. (Stahl u. Eisen 35. 93—102. 28/1. 212—14. 25/2. Breslau. Eisenhüttenmänn. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

O. Bauer, *Verfahren zur Bestimmung der Art und Stärke der Verzinkung eiserner Gegenstände*. Es werden zunächst kurz die bis jetzt bekannt gewordenen Verzinkungsverf. und die metallographischen Kennzeichen der nach verschiedenen Verf. verzinkten eisernen Gegenstände besprochen. Dann wird ein neues, in kurzer Zeit durchführbares chemisches Verf. zur Unterscheidung feuerverzinkten u. elektrolytisch verzinkten Eisens gegeben; es beruht auf der Schwerlöslichkeit von Fe in As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enthaltender verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, während Zn, sowie die bei feuerverzinkten Proben stets vorhandene eisenhaltige Zwischenschicht unter stürmischer H-Entw. in Lsg. gehen. Bei dem elektrolytisch verzinkten Fe ist eine solche eisenhaltige Zwischenschicht nicht vorhanden. Als S. dient eine 2%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die 2 g As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Liter S. enthält. Da beim Behandeln von verzinktem Fe mit dieser Arsenschwefelsäure zunächst Zn abgelöst wird, wobei dieses das Fe vor dem Angriffe schützt, und der Zeitpunkt der Beendigung der Auflösung des Zn scharf am Aufhören der Gasentw. zu erkennen ist, so war anzunehmen, daß, wenn die Proben sofort (es handelt sich nur um einige Sekunden) nach dem Ablösen des Zinküberzuges aus der S. genommen werden, noch weitere Mengen von Fe nicht in die Lsg. gehen. Dies konnte durch Verss. bestätigt werden. Enthält dennoch die Arsenschwefelsäure trotzdem Fe, so kann dieses nur aus dem Zinkbelag oder der eisenhaltigen Zwischenschicht stammen, die sich bei der Feuerverzinkung bildet. Gleichzeitig findet sich beim Auflösen feuerverzinkter Proben in Arsenschwefelsäure teils an der Probe haftend, teils als Flocken in der S. Blei, das stets im Rohzink vorkommt. Bei elektrolytisch verzinktem Fe dagegen ist die Lsg. klar und frei von Fe, und es scheidet sich auch kein Pb auf den Proben ab.

Der Nachweis von Pb und Fe in der Arsenschwefelsäure ist also ein untrügliches Zeichen für feuerverzinktes Material, während völliges Fehlen von Pb u. Fe auf elektrolytische Verzinkung weist. Gleichzeitig gestattet das Verf. auch noch die Best. der Menge des Zn auf den verzinkten Gegenständen. Da die beim Auflösen mit Arsenschwefelsäure auftretende Trübung durch reduziertes, metallisches As verschleiert werden kann, so wird noch ein Lösungsverf. in  $\text{NH}_4$ -Nitrat (200 g in 1 Liter) empfohlen; etwaiges Pb im Zinkbelag bleibt auch hier als schlammiger Rückstand entweder am Eisen lose haftend oder als Flocken in der Lsg. zurück; eine Verwechslung mit As ist aber hier nicht möglich, da die Lsg. kein As enthält. Wegen der Einzelheiten vgl. Original. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 32. 448—74. Abt. f. Metallographie.) RÜHLE.

**J. Marcusson**, *Die Spaltung der Fette durch gespannten Wasserdampf*. (Vgl. Chem.-Ztg. 33. 453.) Eine erneute Prüfung des Vorganges erschien wünschenswert; es wurden dabei in erster Linie einheitliche Glyceride, wie Tribenzoin, Tripalmitin u. Tristearin, weiterhin erst Gemische (Palmkernfett) verwendet. Aus den Verss. muß geschlossen werden, daß die Hydrolyse der Fette beim Erhitzen mit W. unter Druck bimolekular, unter intermediärer B. von Mono- und Diglyceriden erfolgt. Das gleiche dürfte auch nach dem derzeitigen Stande der Unterss. für die Hydrolyse durch Säure und Enzyme gelten, wofür Vf. früher schon (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2905; C. 1907. II. 788) Anzeichen festgestellt hat. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 32. 502—6. Abt. 6. [Ölprüfung].) RÜHLE.

**P. Heermann**, *Farbstoffe als Ursache von Faserzerstörungen*. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 32. 519—21. Abt. 3. [papier- u. textiltechn. Prüfungen]. — C. 1915. I. 173.) RÜHLE.

**C. Bartsch**, *Dauerversuche mit Pergament-, Pergamentersatz- und Pergamypapieren*. In Ergänzung der Ergebnisse früher (vgl. HERZBERG, Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 29. 169; C. 1911. II. 60) angestellter Dauerverss. werden die Ergebnisse solcher Verss. an vorgenannten Papieren, die sich über 7 Jahre erstreckten, besprochen. (Vgl. Vf., Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 237; C. 1908. I. 992.) Frühere Verss. mit solchen Papieren betrafen die Änderungen, die sie bei verschieden langer und hoher Erwärmung erleiden. Aus den Verss., über die berichtet wird, folgt, daß es für die genannten Papiersorten von großem Vorteile für ihre Haltbarkeit ist, wenn sie in nicht zu trockenen Räumen lagern, in denen Temp. und Feuchtigkeitsgehalt keine zu großen Schwankungen erleiden. Ein haltbares, echtes Pergamentpapier darf außerdem nur geringe Mengen freie SS. enthalten. (Mitt. K. Prüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 32. 510—18. Abt. 3. [papier- u. textiltechn. Prüfungen].) RÜHLE.

**W. Herzberg**, *Die Festigkeit von lufttrocknem und genäßtem Pergamentpapier*. Die Ergebnisse früherer Verss. (Mitt. K. Prüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 30. 408), daß genäßtes Pergamentpapier erheblich weniger fest ist als lufttrockenes, wurde durch neue Verss. bestätigt. Heißes W. wirkt nicht ausgesprochen anders auf die Festigkeit von Pergamentpapier ein als k. W. (Mitt. K. Prüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 32. 539—40. Abt. 3. [papier- u. textiltechn. Prüfungen].) RÜHLE.

## Patente.

**Kl. 10 a. Nr. 283062** vom 7/7. 1914. [29/3. 15].

Hermann Voss, Magdeburg, und Albert Peust, Berlin, *Verfahren zur Verwertung von Feinsteinkohle durch Verkokung und Entgasung*. Um die billige Feinkohle zur Verkokung und Entgasung geeignet zu machen, ohne Hinzufügung von Stückensteinkohle, wird als Ersatz hierfür eine passend gekörnte grubenfeuchte Stückenbraunkohle der Feinsteinkohle beigemischt, und zwar etwa 10—15 Gewichtsteile vom Hundert und in Korngröße 5—15 mm.

**Kl. 10 a. Nr. 283132** vom 27/11. 1913. [31/3. 1915].

Heinrich Koppers, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Behandlung von Kohle für die Verkokung*, dadurch gekennzeichnet, daß trockne, staubförmige Kohle mit einer fettlösenden Fl. (z. B. Seifenlsg.) angefeuchtet wird, um die Oberflächenspannung, die die Annahme des W. durch die Kohle verhindert, zu beseitigen und gleichzeitig die Ammoniakausbeute entsprechend zu erhöhen.

**Kl. 12 c. Nr. 283026** vom 17/4. 1913. [30/3. 1915].

Werner Janensch, Charlottenburg, *Verfahren zum Lösen oder Auslaugen von Stoffen, insbesondere solcher von körniger, faseriger oder ähnlicher Beschaffenheit*, mittels eines an der tiefsten Stelle eines unten konischen Behälters unterbrochen eingeführten Druckstromes, dadurch gekennzeichnet, daß der Druckstrom im Zuführungsrohr und Aufnahmebehälter für das Lösungsgut pendelnd hin und her geführt wird.

**Kl. 12 i. Nr. 283065** vom 10/6. 1914. [30/3. 1915].

Nikolas Krantz, Duisburg-Wanheim, *Schwefelsäurekammer*, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Boden so eingerichtet ist, daß er eine besondere Kühlung der Reaktionsgase gestattet. Der Boden ist treppenstufenartig ausgebildet, und die einzelnen Stufen besitzen Abflüsse für die Säure.

**Kl. 12 i. Nr. 283096** vom 18/11. 1913. [30/3. 1915].

Chemische Fabrik Buckau, Magdeburg, *Verfahren zur Verwertung von Chlormagnesiumablaugen der Kaliindustrie*. Es wurde gefunden, daß beim Versetzen der Chlormagnesiumlaugen, wie sie die Kaliindustrie abwirft, mit Schwefelsäure und Erhitzen bei Kochtemperatur das gesamte Chlor in Form von Salzsäure austritt, die in üblicher Weise aufgefangen wird.

**Kl. 12 i. Nr. 283160** vom 31/10. 1913. [1/4. 1915].

Julius Pintsch, Akt.-Ges., Berlin, *Vorwärmer für Wasserstoffgaszerzeuger*. In den Abzugsrohren für die während der Heizperiode entstehenden Abgase sind feuerfeste Füllkörper angeordnet.

**Kl. 12 k. Nr. 283161** vom 6/2. 1913. [1/4. 1915].

Emil Collett, Christiania, Norw., *Verfahren zur Oxydation von Sulfiten, insbesondere Ammoniumsulfid zu Sulfat, in Lösung mittels sauerstoffhaltiger Gase*. Man verfährt derart, daß die Hauptmenge des Oxydationsgases im Oxydationssystem im Kreislauf gehalten wird, indem die nötige Geschwindigkeit aufrechterhalten wird, wobei aber die in der Zeiteinheit dem ganzen System zu- und abgeführte Gasmenge bedeutend kleiner ist.

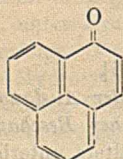
Kl. 12i. Nr. 283104 vom 17/7. 1913. [30/3. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 281831; C. 1915. I. 407.)

Carl Breithaupt und Wilhelm Ziervogel, Staßfurt, *Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens zum Abscheiden von Salzen aus Lösungen*, dadurch gekennzeichnet, daß die Trommel im Innern in ihrer Längsrichtung mit einer Anzahl  $\perp$ -Eisen oder Blechstreifen versehen wird.

Kl. 12o. Nr. 283066 vom 31/10. 1913. [26/3. 1915].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von ketonartigen Kondensationsprodukten*. Durch Behandlung von Oxyderivaten des Naphthalins mit Glycerin oder ähnlich wirkenden Mitteln, wie Derivaten desselben, z. B. Triacetin, Epichlorhydrin oder den vom Glycerin sich ableitenden Aldehyden, wie z. B. Acrolein oder Glycerinaldehyd usw., bei Ggw. von sauren Kondensationsmitteln entstehen neue ketonartige Kondensationsprodd., während man bekanntlich beim Erhitzen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol mit Glycerin und Natriumacetat Äther erhält. Die neuen Prodd. sind wertvolle Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Farbstoffen. Das Prod. aus  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthol, Glycerin und 82%ig. Schwefelsäure hat die Zus.  $C_{13}H_8O$  und wahrscheinlich nebenstehende Formel; es bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver, F. 152°; aus der gelben Lsg. in konzentrierter Salzsäure fällt es durch W. wieder aus; die gelbe Lsg. in konz. Schwefelsäure zeigt stark grüne Fluorescenz. Beim Verschmelzen mit wss. oder alkoh. Kali liefert das Prod. einen violetten Küpenfarbstoff. — An Stelle von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol lassen sich andere Oxynaphthalinderivate verwenden, z. B. erhält man analog mit 2,7-Dioxy-naphthalin einen orangebraunen Körper, der sich in verd. Natronlauge mit intensiv bläulichroter Farbe u. starker orangefarbener Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe u. grüner Fluorescenz l.



Kl. 12o. Nr. 283105 vom 8/8. 1912. [30/3. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., und Knoll & Co., Ludwigshaven a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Ureiden einbasischer Säuren*. Die symmetrischen diaacylierten Harnstoffe der Formel:  $R \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot R$ , worin  $R \cdot CO$  einen bromhaltigen Fettsäurerest bedeutet, gehen durch Einw. gelinde wirkender verseifender Mittel in die monoacylierten Harnstoffe der Formel:  $R \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  über. Der aus Bromdiäthylacetamid und Oxalylchlorid dargestellte Bisbromdiäthylacetylharnstoff, F. 87—88°, gibt mit Methylalkohol und wss. Ammoniak Bromdiäthylacetylharnstoff. — Bis- $\alpha$ -bromisovalerylharnstoff, F. 117—119° (aus  $\alpha$ -Bromisovaleramid u. Oxalylchlorid) liefert mit normaler Natronlauge  $\alpha$ -Bromisovalerylharnstoff.

Kl. 12o. Nr. 283162 vom 20/9. 1913. [26/3. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 251217; C. 1912. II. 1318.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Erythren* aus Petroleum usw., darin bestehend, daß man die KW-stoffe im flüssigen Zustande der Einw. heißer Kontaktkörper aussetzt. Die Ausbeuten schwanken je nach der verwendeten Petroleumsorte zwischen 15—25%.

Kl. 12o. Nr. 283163 vom 10/3. 1910. [1/4. 1915].

General Chemical Company, New York, *Verfahren zur Darstellung von organischen Säureanhydriden*. Wenn man auf die Salze organischer Säuren, z. B.

Calcium- oder Zinkacetat, bezw. Natriumpropionat, ein Halogen, z. B. Chlor oder Brom, in Ggw. von Thiosulfaten, z. B. Natriumthiosulfat, einwirken läßt, so bildet sich das Anhydrid der entsprechenden organischen S. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von *Essigsäureanhydrid* aus Natriumacetat.

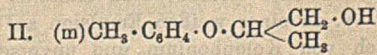
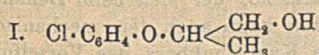
Kl. 12q. Nr. 282987 vom 20/10. 1912. [23/3. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 280505; früheres Zus.-Pat. 282647; C. 1915. I. 717.)

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Chromverbindungen*, darin bestehend, daß man an Stelle von Oxyanthrachinonsulfosäuren chromierbare, Sulfo- u. Oxygruppen enthaltende Azofarbstoffe verwendet, insbesondere solche, die sich von diazotierten o-Aminophenolen, o-Aminonaphtholen oder diazotierter Anthranilsäure oder von den Derivaten dieser Körper ableiten, oder die Reste der Salicylsäure oder ihrer Derivate enthalten. Die Chromverb. sind in W. l. und kräftig gefärbt; sie können als Ausgangsstoffe für die Herst. von Farbstoffen oder von Tinten Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 282991 vom 13/7. 1913. [24/3. 1915].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Oxyderivaten aliphatisch aromatischer Äther*. Es wurde gefunden, daß sich die durch Substitution in der  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Gruppe durch Alkyl erhältlichen Homologen des Äthylenglykolmonophenyläthers, seiner Derivate und Substitutionsprodd. der allgemeinen Formel  $\text{OH}\cdot\text{CH}(\text{R}_1)\cdot\text{CH}(\text{R}_2)\cdot\text{OR}$  (worin R = einen beliebigen Arylrest,  $\text{R}_1$  = Alkyl oder Wasserstoff,  $\text{R}_2$  = Alkyl oder, falls  $\text{R}_1$  = Alkyl ist, auch Wasserstoff bedeuten kann) durch eine den Äthylenglykolaryläthern gegenüber wesentlich gesteigerte analgetische Wrkg. auszeichnen. Die Darst. der neuen Prodd. erfolgt in der Weise, daß man die Homologen des Äthylenglykols oder ihre Derivate nach den üblichen Methoden halbseitig mit Phenolen, deren Homologen, bezw. Substitutionsprodd. veräthert. Die Prodd. sollen als Zwischenprodd. für pharmazeutische Präparate, sowie unmittelbar für therapeutische Zwecke als schmerzstillende Mittel Verwendung finden. — *Propylenglykol-(1-phenyläther)(2)*,  $\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , aus *Chlorpropylalkohol* der Formel  $\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{Cl}$  (erhalten durch Anlagerung von unterchloriger S. an Propylen) und Phenolnatrium, bildet eine farblose, schwach aromatisch riechende Fl. vom  $\text{Kp}_{20}$  124—126°; sein Urethan schm. bei 92—93°. Der aus Chlorisopropylalkohol dargestellte isomere Phenyläther  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OC}_6\text{H}_5$  hat den  $\text{Kp}_{20}$  134—135°. Aus p-Chlorphenol und Chlorpropylalkohol erhält man den *Propylenglykol-p-chlorphenyläther*,  $\text{Kp}_{18}$  151—153°, der Formel I. Ferner entsteht durch



Erhitzen von Phenol mit symmetrischem Dimethyläthylenoxyd das Dimethylderivat des *Äthylenglykolmonophenyläthers*,  $\text{Kp}_{22}$  138—141°, von der Formel  $\text{OH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Das Isomere zu dieser Verb. von der Formel II., aus m-Kresolnatrium und 2-Chlorpropanol-1 erhältlich, sd. bei 130—135° unter 20 mm Druck.

Kl. 21c. Nr. 283110 vom 20/3. 1912. [31/3. 1915].

**Spezialfabrik für Aluminiumspulen und -leitungen**, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zum elektrischen Isolieren von Draht aus Aluminium und verwandten Metallen*, bei welchem der Draht als Anode in einem Bade mit kiesel-sauren Alkali-Verbindungen einer Hochspannungselektrolyse unterworfen wird, dadurch gekennzeichnet, daß dem elektrolytischen Bade Stoffe zugesetzt werden, welche, wie z. B. Chlor-natrium, geeignet sind, die maximale Polarisations-spannung des Aluminiums o. dgl. herabzusetzen.

Kl. 21e. Nr. 283136 vom 11/11. 1913. [1/4. 1915].

Schott & Gen., Jena, *Elektrolytische Vorrichtung mit flüssiger Anode, bei der Anode und Kathode unmittelbar durch die Lösungsflüssigkeit miteinander in Verbindung stehen*, und die für Apparate bestimmt ist, die nach jeder Inbetriebsetzung eine gewisse Menge elektrischen Stromes durchlassen und sodann den Strom selbsttätig unterbrechen. Es wird die durch den Strom ausgeschiedene Anodenflüssigkeit in solcher Weise gesammelt und weitergeleitet, daß sie eine von sonstiger Fl. unbedeckte Oberfläche besitzt, so daß nach Ausscheidung einer bestimmten Menge von Anodenflüssigkeit durch diese ein elektrischer Kontakt geschlossen werden kann.

Kl. 22a. Nr. 283137 vom 15/3. 1913. [31/3. 1915].

August Lederer und Emil Lederer, Wien und Raab, *Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Furfuranderivate* mit Schwefel und einem Alkali, Erdalkali oder Metalloxyd behandelt. Eine Ausführungsform dieses Verf. zwecks Herst. eines Wolle, Baumwolle u. sonstige Cellulosefasern direkt färbenden schwarzen Farbstoffs ist dadurch gekennzeichnet, daß man Ätzalkali in Ggw. von Schwefel auf *Furfurol* einwirken läßt, indem man letzteres zunächst in der Kälte mit Alkalilauge vermischt, sodann dem hierbei entstehenden Gemenge von *brenzschleimsaurem Alkali*, *Furfuralkohol* und überschüssigem Alkali Schwefel zusetzt und schließlich das Ganze entweder an der Luft auf 120—250° oder im Autoklaven unter Druck erhitzt.

Kl. 23a. Nr. 283216 vom 22/2. 1914. [1/4. 1915].

Carl Stiepel, Berlin-Südende, *Verfahren zur Geruchsverbesserung von Tranfettsäuren*, dadurch gekennzeichnet, daß den bei der Dest. dieser Fettsäuren entstehenden Fettsäuredämpfen gasförmige schweflige S. zugemischt wird. Diese wirkt auf die SS. aus Fischölen und Walfischölen derart ein, daß die Destillate nicht nur frei von Trangeruch sind, sondern diese Eigenschaft auch dauernd beizubehalten vermögen.

Kl. 23e. Nr. 283111 vom 9/12. 1913. [29/3. 1915].

Emil Heuser, Darmstadt, und Gunnar Boedeker, Hovinjmaa (Finnl.), *Verfahren zur Herstellung von Harzleim aus unverseifbaren Kautschukharzen und Kolophonium oder anderen verseifbaren Harzarten*. Vermischt man mechanisch Kolophonium und unverseifbares Kautschukharz in pulverisiertem Zustande, so ergibt sich bei nachherigem Aufkochen dieses Gemisches in einer wss. Lsg. von kautschischen oder kohlen-sauren Alkalien ein Harzleim, der sich beim Behandeln mit k. W. zu einer weißen Emulsion auflöst. Man kann auch dem mechanischen Gemisch von Kolophonium und unverseifbarem Kautschukharz das Verseifungsmittel, z. B. die Soda, in pulverisiertem Zustande beimischen und erhält dann den fertigen Harzleim in Pulverform, zu dessen Herst. dann nur das Aufkochen des Gemisches in W. erforderlich ist.

Kl. 55c. Nr. 283006 vom 26/2. 1913. [29/3. 1915].

Antoine Regnoul de Vains und Johan Fredrick Thorne Peterson, Paris, *Verfahren zur Behandlung von Ketone enthaltenden Lignocellulosen*. Die Cellulosen werden der Einw. von Chlorhydrat unterworfen, worauf das gebildete Chlorketon, zweckmäßig mit alkal. W., ausgewaschen wird. Durch diese Vorbehandlung wird es möglich, die Lignocellulosen dann gut zu bleichen.