

Allgemeine und physikalische Chemie.

Paul Niggli, *Über die Koexistenz von Phasen, welche verschiedenen Drucken unterworfen sind.* In der Natur, besonders bei der Gesteinsbildung, sind Fälle der Koexistenz von Phasen, welche sich unter verschiedenem Druck befinden, sehr häufig. Vf. diskutiert deshalb vom thermodynamischen Standpunkt die *polybaren Gleichgewichte*, bei denen nur fl. oder fl. und gasförmige Phasen vorkommen, und die polybaren Gleichgewichte zwischen festen und fl. Phasen bei gleichem hydrostatischem Druck, bei ungleichem hydrostatischen Druck oder gleichförmiger Pressung, bei ungleichförmiger Pressung oder „Streß“pressung. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **91**. 107—33. 2/2. 1915. [23/11. 1914.] Zürich. Mineral-petrograph. Inst. d. Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

Ridsdale Ellis, *Eigenschaften von Ölemulsionen.* Teil III. *Koagulation durch kolloide Lösungen.* (Forts. von Ztschr. f. physik. Ch. **80**. 597; C. **1913**. I. 91.) Vf. untersuchte die *Koagulation von Wasser-Ölemulsion* (Öl in W.) durch *kolloide Eisenhydroxydlsg.* Die Resultate sind den von BLTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1104; C. **1904**. I. 1123) für die Koagulation von kolloidem Antimonsulfid durch $\text{Fe}(\text{OH})_3$ erhaltenen ähnlich. Bei der Ölemulsion trat praktisch vollständige Koagulation auf, wenn das Kontaktpotential zwischen etwa $-0,045$ und $+0,03$ Volt lag. Die Koagulation scheint auf einer vereinigten Wrkg. elektrischer und capillarer Kräfte zu beruhen. (Ztschr. f. physik. Ch. **89**. 145—50. 22/12. [7/7.] 1914.)

GROSCHUFF.

Inanendra Chandra Ghosh, *Wechselstromelektrolyse.* I. Bei der Elektrolyse durch Wechselstrom handelt es sich um die Frage, welche chemischen Änderungen an den Elektroden stattfinden, und ob diese in dem Sinne reversibel sind, daß sie während der beiden Phasen im entgegengesetzten Sinne verlaufen. Vf. sucht durch das Studium der Elektrodenpotentiale Einblick in die chemischen Vorgänge an den Elektroden zu erhalten. Die Meßanordnung ist die folgende: Die beiden Elektroden tauchen in die Lsg. eines Elektrolyten u. sind durch einen Stromschlüssel mit dem Sekundärdrabt eines Induktoriums verbunden; die Wechselzahl beträgt 30000 pro Minute. In den Elektrolyten taucht noch ein U-förmiger Heber, der zu einer $\frac{1}{10}$ -n. Kalomelektrode führt. Nachdem der Wechselstrom eine Zeitlang, im allgemeinen 15 Minuten, durch die beiden ersten Elektroden und den Elektrolyten hindurchgegangen ist, wird jede der beiden mit der Kalomelektrode kombiniert und die nunmehrige EMK. gemessen. Zum Vergleich mißt man auch die EMK., die die beiden Elektroden vor Durchgang des Wechselstromes mit der Kalomelektrode kombiniert ergeben, bezw. diejenige, die man erhält, wenn sie vorher kurz geschlossen gewesen sind. Bei einer ersten Versuchsreihe waren die beiden Elektroden gleichartig u. in eine Lsg. ihres Salzes getaucht, z. B. zwei reine Zn-Stäbe in eine ZnSO_4 -Lsg. Hier wird das Potential der Elektrode, wie es sich in Kombination mit der Kalomelektrode zeigt, weder durch Kurzschluß, der hier natürlich überhaupt nicht zu einer arbeitenden Zelle führt, noch auch durch Wechselstrom

verändert. Weiter wurden Pt-Elektroden in verschiedene Elektrolyte, SS., Alkalien, Oxydationsmittel (*Kaliumpermanganat, -bichromat, -nitrat, -chlorat, -bromat*), Reduktionsmittel (*Hydroxylaminchlorhydrat, -sulfat, Natriumsulfid, Jodkalium*) u. Neutralsalze ohne ausgesprochen oxydierende oder reduzierende Fähigkeiten (*Kaliumchlorid, -bromid, -sulfat, ZnSO₄, CuSO₄, ZnCl₂, Natriumtartrat, Natriumcitrat, Chromsulfat*) eingetaucht. Hier tritt eine deutliche Änderung des Potentials der Elektroden, und zwar die gleiche für jede der beiden ein. Die Änderung hängt von der Dauer des Wechselstromes ab u. erreicht ein Maximum nach weniger als 15 Min. Die Veränderung der Elektrode geht allmählich wieder vollständig zurück. Vf. faßt das so auf, daß die durch den Wechselstrom erzeugten neuen chemischen Individuen die Natur der Doppelschicht an der Elektrode ändern, daß sie aber bald durch Diffusion wieder verschwinden. Bei den SS., die Cl oder OH enthalten, wird die EMK. der Elektrode durch den Wechselstrom erhöht, d. h. sie wird stärker positiv gegenüber der Kalomelektrode. Bei den übrigen SS. ist das Gegenteil der Fall. Zur ersten Klasse gehören *Milchsäure, Weinsäure, Monochloroessigsäure*, zur zweiten *Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure*. Bei den Oxydationsmitteln nimmt die EMK. bei Wechselstromdurchgang zu, bei Reduktionsmitteln ab, bei indifferenten Neutralsalzen zu. Chemisch erklärt Vf. diese Potentialänderungen dadurch, daß etwa Reduktionsmittel den an der Pt-Elektrode adsorbierten O₂ unter B. stabiler Verb. entfernen. Also bereits während $\frac{1}{2 \cdot 30000}$ Minuten findet das Ion Zeit, seine Ladung abzugeben. Hg- statt Pt-Elektroden in den gleichen Fl. ergaben im allgemeinen geringeren Einfluß des Wechselstromes. Bei Zellen, mit unter sich nicht gleichartigen Elektroden, die selbst eine EMK. besitzen, wird der Einfluß der Polarisation, d. h. eines Schlusses während etwa 10 Minuten durch einen äußeren Widerstand, mit dem vom Wechselstrom der gleichen Dauer verglichen. So geht etwa die EMK. des HELMHOLTZschen Kalomelelementes (Zn-ZnCl₂-Hg₂Cl₂-Hg) von 1,02 Volt durch Polarisation auf 0,8—0,5, durch Wechselstrom auf 0,20—0,12 Volt, je nach dem äußeren Widerstand, herunter. Die Erholungskurve des Elementes beginnt mit einem langsamen Anstieg des Potentials; dann erfolgt plötzlich eine steile Zunahme, u. endlich tritt allmählich die vollständige Erholung ein. Ebenso wurden die Zellen Cd-CdCl₂-Hg₂Cl₂-Hg und Zn-ZnSO₄-Hg₂SO₄-Hg untersucht. Die Abnahme der EMK. in derartigen Zellen deutet Vf. als eine Zunahme der Polarisation der Hg-Elektrode. Bei leicht polarisierbaren Zellen des Typus Zn-ZnSO₄-Pt wirkte Polarisation durch den eigenen Gleichstrom der Zelle und durch Wechselstrom merklich gleichartig. Sind beide Elektroden leicht polarisierbar wie bei der Kette Cd-ZnSO₄-Pt oder Fe-ZnSO₄-Hg, so wurde die EMK. vor und nach Durchgang des Wechselstromes gegen die $\frac{1}{10}$ -n. Kalomelektrode gemessen. Dabei änderte sich im allgemeinen das Potential des elektropositiven Metalles nicht. In der zweiten Zelle nimmt dagegen das negative Metall (Hg) das Potential von Zn an. In den Zellen Cd-CdSO₄-ZnSO₄-Hg, bezw. in der, wo Hg durch Pt ersetzt ist, nimmt Hg oder Pt nicht das Zn-, sondern das Cd-Potential durch Wechselstrom an. Ni-Elektroden nehmen bei Ketten der letzteren Typen eine Ausnahmestellung ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2333—46. November. [16/9.] 1914. Kalkutta. Chem. Lab. Presidency College.) BYK.

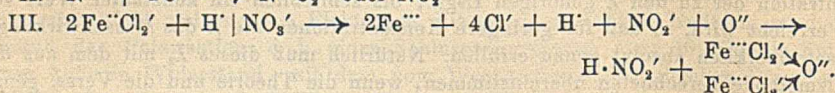
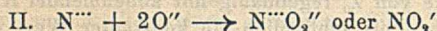
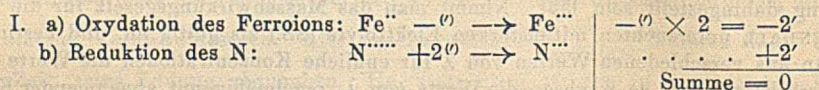
C. G. Derick, *Ein empfindliches Kriterium für die Genauigkeit und für konstante Fehler der Leitfähigkeitswerte schwacher Elektrolyte, die Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit organischer Elektrolyte bei unendlicher Verdünnung und eine Untersuchung der Korrektur für die spezifische Leitfähigkeit, die sich aus dem Eigenleitvermögen des Wassers ergibt.* (Vgl. J. KENDALL, Journ. Chem. Soc. London 101. 1275; C. 1912. II. 1513.) Vf. bezeichnet als „berechnetes λ_0 “ die molekulare

Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, wie sie sich aus der Messung der Leitfähigkeit von SS. (speziell *Essigsäure*) bei endlicher Konzentration unter der Annahme berechnet, daß das Massenwirkungsgesetz genau richtig ist. Der prozentuale Fehler der Dissoziationskonstante, der sich aus Fehlern bei der Messung der Leitfähigkeiten λ u. λ_0 ergibt, ist um so kleiner, je größer die Konzentration der S. ist. Andererseits wächst mit wachsender Konzentration die Abweichung vom Massenwirkungsgesetz. Unter Berücksichtigung beider Umstände ist für schwache Elektrolyte die günstigste Konzentration zur Berechnung der Dissoziationskonstante die von 0,02-n. Da zur Berechnung von λ_0 zwei Werte λ und λ_1 für endliche Konzentrationen erforderlich sind, diskutiert Vf. den Einfluß der größeren oder geringeren Übereinstimmung der zugehörigen Konzentrationen C und C_1 auf die Genauigkeit von λ_0 . Zur Kontrolle der so berechneten Werte der Dissoziationskonstanten kann die Salzmethode dienen, bei der die Beweglichkeiten des H^+ -Ions und des Anions der schwachen S. aus der Leitfähigkeit eines vollständig bei endlicher Konzentration dissoziierten Neutralsalzes berechnet werden. Die „berechnete λ_0 -Methode“ liefert ebenso große Werte von λ_0 wie die Salzmethode; man kann die Genauigkeit der ersten Methode sogar noch wesentlich höher veranschlagen, wenn man den Grenzwert der Beweglichkeit des H^+ -Ions für unendliche Verdünnung dahingestellt sein läßt. Nimmt man das Massenwirkungsgesetz für die von KENDALL untersuchten mittelstarken Elektrolyte (SS.) als gültig an, und bestimmt man aus verschiedenen Werten von λ für endliche Konzentrationen die Werte des „berechneten λ_0 “, so wachsen die Werte von λ_0 regelmäßig mit abnehmender Konzentration der zu den λ gehörigen Lsgg., bis schließlich ein konstanter Wert von λ_0 erreicht wird, so daß für geringere Konzentrationen die λ das Massenwirkungsgesetz merklich absolut genau erfüllen. Natürlich muß dieses λ_0 mit dem aus der Salzmethode berechneten übereinstimmen, wenn die Theorie und die Verss. genau sind. Auf Grund der gesamten Daten von KENDALL nimmt Vf. die Beweglichkeit des H^+ -Ions jetzt zu 347 bei 25° an. Die Korrektur für das Eigenleitvermögen des W. spielt bei mittelstarken Elektrolyten keine Rolle, sobald sein spezifisches Leitvermögen kleiner als $0,9 \cdot 10^{-6}$ ist. Die Werte des Leitvermögens der SS. ergeben ohne die Wasserkorrektur eine bessere Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz als mit derselben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2268—83. Nov. [26/8.] 1914. Lab. f. organ. Chemie an d. Univ. Illinois.)

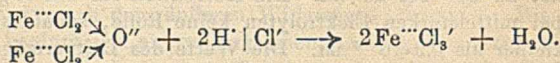
Byk.

G. Daïn, *Gleichzeitige Oxydations- und Reduktionsreaktionen vom Standpunkte der Elektronentheorie von S. Daïn*. Jedes Atom und jede Verb. enthält zahlreiche positive und negative Ladungen. Eine positive und eine negative Ladung bilden ein neutrales Ladungsteilchen. Eine chemische Reaktion beruht auf der Übertragung der Elektronen von einem Atom zum anderen; die positiven Ladungen bleiben bei ihren Atomen. Dabei gleicht sich die Zahl der entgegengesetzten Ladungen aus unter B. der neutralen Ladungsteilchen. Bei den verschiedensten chemischen Rkk., bei einfachen (Addition), wie bei komplizierten (Oxydation-Reduktion) kann die Abspaltung der Elektronen nur dann erfolgen, wenn im Mittel ein zweites Atom zugegen ist, welches imstande ist, das Elektron aufzunehmen. Diese Wanderung der Elektronen führt zur B. der zusammengesetzten chemischen Verb.; sie ist die Ursache der chemischen Rk. Atome, bezw. Atomgruppen, welche ein oder mehrere Elektronen abgespalten haben, bilden *Radikale*, welche existenzunfähig sind, solange die überschüssige, positive Ladung keine neutralen Ladungsteilchen gebildet hat. Dies erklärt den untrennbaren Zusammenhang zwischen *Oxydations- u. Reduktionsprozessen*. Die Möglichkeit der selbständigen Existenz von *Oxydations-, bezw. Reduktionsprozessen* ist also ausgeschlossen. Das eine Atom oxydiert sich unter Erhöhung der positiven Valenz, bezw. unter Verminderung der negativen, das

andere wird gleichzeitig reduziert, unter Erhöhung der negativen Valenz, bezw. unter Verminderung der positiven Valenz. Auf Grund des vorher Gesagten und unter Berücksichtigung der Struktur- und Ionentheorie, kann man annehmen, daß die Oxydations- u. Reduktionsreaktion in drei aufeinanderfolgenden Phasen verläuft. In der ersten Phase findet Wanderung der Elektronen von einem Atom zum anderen statt. Diese Reaktionsphase nennt der Vf. den konjugierten Prozeß, da hier die Abspaltung der Elektronen von einem Atom mit deren Vereinigung mit einem anderen Atom verknüpft ist, und zwar so, daß die Summe der abgespaltenen und vereinigten Elektronen = 0 ist. Diese I. Phase wird noch in 2 Unterphasen geteilt: a) Abspaltung der Elektronen, d. h. Oxydation der Atome irgend eines Elementes, und b) Bindung der Elektronen, d. h. Reduktion der anderen Atome. In der II. Phase findet B. neuer Ionen statt aus den an der I. Phase beteiligten Atomen. Die Atome, welche ihre Valenz oder Wertigkeit in der I. Phase geändert haben, die in der II. Phase gebildeten Ionen und die übrigen unveränderten Komponenten treten untereinander in die Schlußreaktion (Umsetzung oder Verbindung) ein. Das ist die III. Phase. Die ganze Oxydations-Reduktionsreaktion, d. h. die Summe der 3 Phasen nennt der Vf. eine konjugierte Rk. Für die Oxydation von Fe^{II} mit HNO_3 ergeben sich z. B. folgende 3 Phasen:



Eisenoxychlorid wird dann durch die HCl in FeCl_3 umgewandelt:



Die Arbeit enthält noch folgende Beispiele: Reduktion von FeCl_3 mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; konjugierte Rk. des *Chromat*-Ions mit *A.*; $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{KNO}_3$; konjugierte Rk. der *Mercurioionen* untereinander; Oxydation von *Nickeloionen* mit *Nickeliionen*; Rk. der *Oxalsäure* mit Permanganat. Durch diese Erklärungsweise der genannten Rkk. wird auch die Art, sie durch Formeln auszudrücken, geändert. Die erste Reaktionsphase wird nicht durch eine Gleichung ausgedrückt; es kommen hierfür nur die angewandten u. gebildeten Körper in Betracht, ohne Angabe der Molekülzahl. Die Koeffizienten ergeben sich aus dem konjugierten Prozeß, durch Vergleich der abgespaltenen und gebundenen Elektronen, deren Summe = 0 ist. Für die Formel einer konjugierten Rk. ist es also nur erforderlich, die Summe der beteiligten Elektronen auf 0 zu reduzieren; nur die Valenz und Wertigkeit der beteiligten Atome (deren Valenz geändert wird) muß bekannt sein.

Die Begriffe „Valenz“ und „Wertigkeit“ sind verschieden, was für die Oxydations-Reduktionsrkk. von entscheidender Bedeutung ist. Die Theorie der konjugierten Rkk. vereinigt in einfacher Weise die Elektronentheorie mit der Struktur-, Ionentheorie usw.; sie kann bei der Betrachtung sämtlicher Rkk. vom Standpunkte der Elektronentheorie verwendet werden. — Bei chemischen Reaktionen vollzieht sich die Wanderung der Elektronen innerhalb der Reihe des periodischen Systems in der Richtung von der ersten Gruppe zur siebenten. Für die Elemente einer und derselben Gruppe ergibt sich folgende Gesetzmäßigkeit: Gruppen von Elementen, deren Verbindungen zu wenig Elektronen aufweisen: 1. In den ersten

Untergruppen wandern die Elektronen in der Richtung zum kleineren Atomgewicht; 2. in den zweiten Untergruppen wandern die Elektronen in der Richtung zum höheren Atomgewicht. 3. Bei Elementen, deren Verbb. einen Überschub an Elektronen aufweisen, wandern letztere in der Richtung zum kleineren Atomgewicht, z. B. vom Rb zum K: $(\text{Rb}' + \text{K}'\text{Cl}' = \text{K}' + \text{Rb}'\text{Cl}')$, vom Br zum Cl:



Die Existenz eines *einatomigen Moleküls*, z. B. von *Hg*, kann dadurch erklärt werden, daß das *Hg*-Atom nur Ladungsteilchen enthält; es enthält keine überschüssige positive oder negative Ladung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 845—63. 10/8. 1914.)
SCHÖNFELD.

Horace G. Byers und **Carl H. Walter**, *Elektrolytische Endosmose*. Neben der gewöhnlichen elektrolytischen Leitung existiert eine Überführung vom Elektrolyten durch Endosmose, u. zwar sowohl im Sinne des Stromes wie im entgegengesetzten wie auch in beiden Richtungen zugleich. Vf. benutzt eine dreiteilige Zelle, in deren mittlerer unter Umständen eine Anhäufung der Elektrolyten stattfindet, wenn nämlich die Elektrolyte durch die Endosmose von beiden Elektroden weggetrieben werden, oder wenn wenigstens ein stärkerer Abfluß von der einen Elektrode stattfindet, als ein Zufluß zu der anderen. Bei Anwendung einer sechsteiligen Zelle beschränken sich die Konzentrationsänderungen nicht nur auf solche der Abteilungen an den Elektroden gegenüber den 4 anderen, sondern auch innerhalb dieser finden theoretisch schwer zu deutende Konzentrationsschwankungen statt. Die Menge des endosmotisch transportierten W. hängt wesentlich von der Konzentration des Elektrolyten ab. Bei Benutzung von Tonmembranen findet außer der Endosmose auch noch *Stenolyse* statt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2284—91. Nov. [26/8.] 1914. University of Washington, Seattle Washington.)
BYK.

M. Padoa, *Über die Beziehungen zwischen Konstitution und Phototropie*. Zusammenfassende Darst. der vom Vf. und Mitarbeitern in zahlreichen früheren Abhandlungen mitgeteilten Beobachtungen über den Einfluß der Konstitution auf die Phototropie bei Hydrazonen und Osazonen. Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 694; II. 269. 559; 19. I. 489; II. 190. 193. 302; 20. I. 675; II. 196. 228. 712; 21. II. 188. 192; 22. II. 500; 23. I. 95; C. 1909. II. 809; 1910. I. 32. 520; II. 149. 1212. 1213. 1530; 1911. II. 282. 1789; 1790; 1912. I. 720; II. 1257. 1258; 1914. I. 604. 1054. (Gazz. chim. ital. 44. II. 535—62. 18/12. [August] 1914. Bologna. Lab. f. allgem. Chem.)
PRAGER.

E. Warburg, *Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen*. V. *Absorption ultravioletter Strahlung durch Sauerstoff*. (Vgl. Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1914. 872; C. 1914. II. 1140.) Vf. untersucht, da die Absorption der Strahlung die notwendige Vorbedingung für die photochemische Wrkg. ist, die Absorption ultravioletter Strahlung durch O_2 in ihrer Abhängigkeit von Druck und Wellenlänge. Bei den Absorptionsverss. strömte entweder das Gas durch eine Druckzelle mit solcher Geschwindigkeit, daß die Absorption durch das photochemisch gebildete Ozon nicht merklich war, oder es wurde bei ruhendem Gas beobachtet, indem man dasselbe nur 30 Sekunden der Strahlung aussetzte und es dann erneute. Zur Best. der Absorption wurde bolometrisch die Energie der aus der Zelle tretenden Strahlung beim Druck einer Atmosphäre, wo die Absorption unmerklich ist, gemessen, sowie die Strahlung bei dem zu untersuchenden Druck. Daraus ergibt sich die prozentrische Absorption $A = 1 - e^{-p\mu d}$ (e Basis der natürlichen Logarithmen, p Druck, μ molekulare Absorptionsfähigkeit, d Schichtdicke).

Die Messungen für 95% O₂ bei den Wellenlängen $\lambda = 0,209$ und $\lambda = 0,253$ und Drucken von 27,5 bis 392,5 kg/cm zeigen erhebliche Abweichungen vom BEER'schen Gesetz, wonach die Absorption nur von der Zahl der von der Strahlung durchsetzten Moleküle abhängen soll. Dies deutet auf eine Beeinflussung der molekularen Absorptionsfähigkeit durch die Nachbarmoleküle hin. Diese wird mathematisch als eine Veränderung des Wertes von μ durch die molekularen Zusammenstöße formuliert, wobei der hierdurch erzeugte Wert von μ allmählich bis zum nächsten Zusammenstoß wieder abklingt. Vorausgesetzt wird hierbei, daß die Weglänge dem Druck umgekehrt proportional ist, was die Theorie auf geringere DD. beschränkt. Oberhalb derselben liefert sie nur eine immerhin brauchbare Interpolationsformel. Vf. untersucht ferner den Einfluß eines indifferenten, nicht absorbierenden Gases (N₂) auf die Absorption des O₂, d. h. die Absorption der atmosphärischen Luft bei Drucken zwischen 97 und 293,5 kg/cm². Er findet, daß der Zusammenstoß eines Sauerstoff- mit einem Stickstoffmolekül die molekulare Absorptionsfähigkeit lange nicht so stark erhöht als der Zusammenstoß eines O₂ mit einem O₂-Molekül. Die Verss. mit Luft werden benutzt, um die Absorption des 95% auf 100% O₂ umzurechnen. Vf. fragt, ob ein absorbierendes O₂-Molekül photochemisch in gleicher Weise beeinflußt wird, mag es seine Absorptionsfähigkeit dem Zusammenstoß mit einem O₂- oder N₂-Molekül verdanken. Da die spezifisch photochemische Ozonisierung, d. h. die gebildeten Mol. Ozon pro absorbierte g-Calorie von Strahlung der Wellenlänge 0,209, für verschiedene O₂-N₂-Mischungen von dem %-Gehalt an O₂ unabhängig gefunden wird, ist diese Frage zu bejahen. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1915. 230—42. 11/3. Charlottenburg. Physikal.-Techn. Reichsanstalt.)

BYK.

Alexander Fleck, *Die Kondensation der Emanationen des Thoriums und des Radiums*. Werden Thorium- und Radiumemanation mit Luft gemischt und bei Atmosphärendruck abgekühlt, so scheint die Thoriumemanation sich bei einer Temp. zu kondensieren, die um etwa 5° oberhalb der Kondensationstemp. der Radiumemanation liegt. Dieser Unterschied ist aber nur ein scheinbarer und darauf zurückzuführen, daß die Radiumemanation in der gasförmigen Phase über der kondensierten Phase von dem Luftstrom kontinuierlich fortgeführt wird. Je mehr die Konzentration der Emanation in einer hochevakuierten Röhre sich verringert, desto leichter kondensiert sie sich. Unter gewissen Umständen zeigt die Kondensationskurve der Radiumemanation zwei Maxima, das eine bei ca. -75°, das andere bei -161°. Dies Verhalten hängt wahrscheinlich mit der Ggw. von Wasserdampf zusammen. Das Vorhandensein von wenigstens einem Maximum in der Kondensationskurve wird bestätigt durch die Unters. einer vertikal in fl. Luft getauchten Glasröhre, die eine größere Menge Radiumemanation enthält. Es zeigt sich dann oberhalb der Oberfläche der fl. Luft ein intensiv leuchtender Ring, in dem sich die über den gekühlten Teil der Röhre zerstreute Lumineszenz konzentriert. Die Kondensationskurven zeigen nicht immer dieselbe Form, was darauf hindeutet, daß die im Innern der Röhre aus dem Glas frei werdenden Restgase die Kondensation stark beeinflussen. In einer hochevakuierten Röhre blieben bei einem Vers. bei der Temp. der fl. Luft 0,0915% der Radiumemanation unkondensiert. Auch im hohen Vakuum scheint aus einem Gemisch von Radium- und Thoriumemanation die Radiumemanation sich leichter zu kondensieren; die Ursache dieses scheinbaren Unterschiedes ist in dem raschen Zerfall der Thoriumemanation zu suchen. In Wirklichkeit dürften Thorium- und Radiumemanation durch Kondensation nicht zu trennen sein. (Philos. Magazine [6] 29. 337—62. Februar 1915. [Dezember 1914.] Glasgow Univ. Phys. Chem. Dep.)

BUGGE.

S. Kinoshita und H. Ikenti, *Die Bahnen der α -Teilchen in empfindlichen photographischen Films*. Jedes α -Teilchen erzeugt auf einem photographischen Film einen deutlichen Eindruck, der beim Entwickeln sichtbar gemacht werden kann. Vf. bedienten sich zur Unters. dieser Erscheinung einer Nadel, die an ihrer Spitze mit aktivem Radiumniederschlag versehen war und kurze Zeit mit der photographischen Platte in Berührung gebracht wurde. Bei der mikroskopischen Unters. zeigten derartige Platten einen Fleck, der aus einem dunklen Kern bestand, von dem zahlreiche radiale Spuren von Silberkörnern hofartig ausgingen. Der Radius der so erhaltenen Höfe ist je nach der verwendeten Platte etwas verschieden; die Länge der Differenz zwischen den Radien der Höfe und der inneren Kerne beträgt ca. 0,054 mm (bei ILFORDs Prozeßplatten). Dies ist offenbar die Reichweite der α -Teilchen des Radium C. Weitere Einzelheiten über das Bild der α -Teilchenbahnen im Original. (Philos. Magazine [6] 29. 420—25. Februar 1915. [September 1914.])

BUGGE.

W. H. Bragg, *Die Beziehung zwischen gewissen X-Strahlenwellenlängen und ihren Absorptionskoeffizienten*. (Vgl. BRAGG, PEIRCE, Philos. Magazine [6] 28. 626; C. 1914. II. 1417.) Die Kurve, welche den Zusammenhang zwischen den Wellenlängen der X-Strahlen aus Silber, Palladium und Rhodium einerseits, der Absorption dieser Strahlen durch Silber (den Logarithmen der Atomabsorptionskoeffizienten) andererseits darstellt, ist je eine gerade Linie. Silber absorbiert seine eigenen Strahlen in einem nicht höheren Betrage, als es die Strahlen von Rhodium und Palladium — also von Elementen mit kleinerem At.-Gew. — absorbiert. Daraus kann geschlossen werden, daß keine der von diesen drei Substanzen emittierten Strahlen sekundäre Silberstrahlen erregen können. Dies ist der Fall, obwohl viele der Wellenlängen kürzer sind als charakteristische Silberwellenlängen. Für die Palladiumkurve gilt dasselbe, nur daß die kurze Ag-Welle 0,495 stark von Palladium absorbiert wird und sicher Pd-Strahlen erregt. Offenbar muß die erregende Welle kürzer sein als alle charakteristischen Wellen der Substanz, in der sie diese Wellen erregt. Die charakteristischen Strahlen einer Substanz bilden ein System, das anscheinend nur als Ganzes erregt werden kann. (Philos. Magazine [6] 29. 407—12. Febr. Leeds. Univ.)

BUGGE.

F. Lloyd Hopwood, *Über eine qualitative Methode zur Untersuchung der Thermionenemission*. Vf. hat früher (vgl. Nature, März 1914) gefunden, daß die Bewegung elektrisch geladener Körper in der Nähe glühender Kohlenfadenlampen unter Umständen Veränderungen in der Form der Fadenwindungen hervorbringt. Wird ein elektrisch geladener Draht in die Nähe einer nicht brennenden gewöhnlichen 200 Volt-Kohlenfadenlampe gebracht, so gehen die beiden Fadenzweige in ähnlicher Weise auseinander wie die Blättchen eines Elektroskops; sie nehmen wieder ihre frühere Lage ein, wenn der geladene Draht entfernt wird. Ein negativ geladener Draht erzeugt, in die Nähe einer brennenden Kohlenfadenlampe gebracht, Divergenz; beim Entfernen des Drahtes oder bei Berührung zwischen Faden und Glaswand der Lampe verschwindet die Divergenz. Ein positiv geladener Draht beeinflusst den Faden der Glühlampe bei der Annäherung nicht; wohl aber bewirkt er bei raschem Entfernen von der Glühlampe eine längere Zeit andauernde Divergenz, die aber sofort verschwindet, wenn der Faden das Glas berührt. In der gespreizten Stellung ist der Faden sehr empfindlich gegen die Annäherung geladener und nicht geladener Körper. Wird der Kohlenfaden auf Temp. oberhalb seiner bei normaler Spannung gewöhnlich erreichten Temp. erhitzt, so wird er unempfindlich gegen geladene Körper. Die Tatsache, daß ein glühender Faden von einem Draht angezogen wird, dessen Ladung dasselbe Vorzeichen hat wie die von

dem Faden emittierten Ionen, und daß die Entfernung eines entgegengesetzt geladenen Drahtes von dem Faden eine Bewegung des letzteren hervorruft, wenn sich zwischen ihnen ein festes Dielektrikum befindet, läßt sich zur qualitativen Unters. der Anwendung von Thermionen verwerten. Die Prüfung eines zum Glühen gebrachten *Nichromdrahtes* ergab z. B., daß diese Legierung bei heller Rotglut in Luft, Wasserstoff und CO_2 zahlreiche positive Ionen, dagegen nur wenig negative Ionen aussendet. Ähnliche Resultate wurden mit Drähten aus *Eisen, Nickel, Kupfer, Messing, Phosphorbronze, Siliciumbronze, verzinnem Kupfer, galvanisiertem Eisen* usw. erhalten. (Philos. Magazine [6] 29. 362—69. Febr.) BUGGE.

M. Hofsäss, *Über die Entzündungsgeschwindigkeit von Gemischen brennbarer Dämpfe und Luft.* (Vgl. UBELOHDE und HOFSSÄSS, Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 1225; C. 1914. I. 737.) Die brennbaren Dämpfe sind die sogenannten Luftgase, die durch Carburatation von Luft mit den Dämpfen von *Pentan, Hexan, Benzol, Gasolin, Benzin* hergestellt sind. Das Luftgas strömt in einen Dichtemesser zur Ermittlung seiner Zus. und entweicht durch einen Brenner, d. h. ein Messingrohr von kreisrundem Querschnitt und mit abgeschrägtem oberem Rand. Die Höhe des Innenkegels der erzeugten Bunsenflamme ist bei bekannter Ausströmungsgeschwindigkeit ein Maß der Entzündungsgeschwindigkeit. Sie ist sowohl von der Art des Gases wie vom Mengenverhältnis zur Primärluft abhängig. Die letztere Abhängigkeit ergibt für jedes Gas eine Kurve von charakteristischem Verlauf. Die maximale Entzündungsgeschwindigkeit eines Luftgases ist umso größer, je niedriger sein K. ist Die Geschwindigkeit wächst mit dem Gehalt an Primärluft bis zu einem Maximalwert, jenseits dessen sie steil abfällt, so daß die Flamme schon bei geringer Vermehrung des Luftgehaltes verlöscht. (Journ. f. Gasbeleuchtung 58. 73—75. 13/2. Karlsruhe. Chem.-Techn. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

Anorganische Chemie.

Alfred Francis Joseph, *Lösungen von Brom in Wasser, Nitrobenzol und Kohlenstofftetrachlorid.* Die Beobachtung, daß Br-Lsgg. in verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene Farbintensitäten (Journ. Chem. Soc. London 103. 1554; C. 1913. II. 1663) haben, gab Veranlassung zur Best. des Lösungsvolumens und und der relativen Dampfdrucke des Broms in diesen Lsgg. Die aus den DD. der Br-Lsg. bei $32,5^\circ$ abgeleiteten molekularen Lösungsvolumina des Br wachsen zunächst mit der Konzentration und nehmen dann wieder ab; die erhaltenen Höchstwerte sind: 51,82 (16,548 g Br in 1 l wss. Lsg.), 53,24 (56,924 g in 1 l Lsg. in Nitrobenzol) und 54,30 (42,365 g in 1 l Lsg. in CCl_4). Bezieht man die Farbe der Lsg. auf die Farbe der Lsg. von 1 g Br in 1 l CCl_4 -Lsg. als Einheit, so beträgt die Farbe der wss. Lsg. 9, der Lsg. in Nitrobenzol 13, der Lsg. in CCl_4 25 für 25 g Br in 1 l Lsg., die Reihenfolge der Farbenintensitäten ist also dieselbe wie die der größten Lösungsvolumina. Die relativen Dampfdrucke des Br wurden durch Fortführung von Dampf in einem Strom trockner Luft bestimmt; der Aspirationskoeffizient des Br wurde bei $29,2^\circ$ aus Nitrobenzol zu 0,0113 (21,2 g Br in 1 l Lsg.), aus CCl_4 zu 0,0223 (21,4 g Br in 1 l Lsg.) gefunden. Aus wss. Lsg. verdampft das Br etwa zwölfmal so schnell wie aus CCl_4 , doch ist dieser Wert wegen der beschränkten Mischbarkeit von Br und W. mit den beiden anderen nicht unmittelbar zu vergleichen. — Kohlenstofftetrachlorid, D.^{32,5} 1,56834; Nitrobenzol, D.^{32,5} 1,19085. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1—7. Januar. Colombo. Ceylon Medical College.) FRANZ.

Harold Pealing, *Über Kondensationskerne, die durch die Einwirkung von Licht auf Joddampf erzeugt werden.* Die früheren Unters. (vgl. OWEN, PEALING, Philos. Magazine [6] 21. 465; C. 1911. I. 1404) wurden fortgesetzt. Insbesondere wurde bestätigt, daß *Glaswolle* die Eigenschaft besitzt, die B. der Kondensationskerne zu erleichtern. Diese Wirksamkeit der Glaswolle läßt bald nach, kann aber wieder hergestellt werden, indem man das Glas mit reinem Wasser durchspült. Wahrscheinlich werden die Kerne durch eine chemische Rk. zwischen Jod und Sauerstoff (und vielleicht Wasserdampf) unter katalytischer Mitwirkung des Glases erzeugt. (Philos. Magazine [6] 29. 413—19. Februar. Kapstadt. South African Coll.)

BUGGE.

Frederick Daniel Chattaway, *Ammoniumperhalogenide.* Ein Vergleich der Ammoniumtrihalogenide mit den Diazoniumtrihalogeniden zeigt, daß diese beiden Gruppen nicht gleichartig konstituiert sein können, denn jene sind ll. in W. und verlieren an der Luft schnell zwei Drittel ihres Halogens, während diese unl. in W. sind und unverändert über Kalk aufbewahrt werden können. Die *Diazoniumperhalogenide* sind eben keine Salze, sondern N-Trihalogenhydrazine. — *Ammoniumperbromid*, NH_4Br_3 , aus NH_4Br , fest oder in wss. Lsg., und Br, orange Krystalle, im geschlossenen Rohr unbegrenzt beständig, auch nach 8-stdg. Erhitzen auf 180—200°; der Dissoziationsdruck beträgt bei 15° etwa 0,45 cm, bei 45° etwa 2,5 cm. — *Ammoniumdichlorjodid*, $\text{NH}_4\text{Cl}_2\text{J}$, aus NH_4Cl , in wenig W. aufgeschlämmt, und Jod beim Einleiten von Cl bis zum Verschwinden des Jods, scharlachrote Prismen, sl. in W., verliert JCl im Vakuum über Kalk oder bei 100°, im Rohr eingeschlossen beständig; beim Einleiten von Cl in eine gesättigte wss. Lsg. entsteht *Ammoniumtetrachlorjodid*, $\text{NH}_4\text{Cl}_4\text{J}$, goldgelbe Prismen, das im geschlossenen Gefäß ebenfalls beständig ist und sogar 16 Stdn. auf 180—200° erhitzt werden kann, ohne daß Chlorstickstoff, N oder HCl entsteht; an der Luft oder im Vakuum über Kalk entsteht zuerst das Dichlorjodid und schließlich NH_4Cl . — *Ammoniumchlorbromjodid*, NH_4ClBrJ , aus NH_4Cl in w. W., Brom und Jod in äquivalenten Mengen, tiefgranatrote Prismen, sl. in W., recht beständig; erleidet im Rohr bei 200° außer der Dissoziation in NH_4Cl mit JBr keine dauernde Veränderung. (Journ. Chem. Soc. London 107. 105—108. Januar. Oxford. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

Arrigo Mazzucchelli, *Über die Elektrolyse des Antimonchlorids bei Gegenwart von Kolloiden.* Man hat vermutet, daß das explosive Antimon eine kolloidale Lsg. von SbCl_3 in Sb darstellt. Zur Prüfung dieser Hypothese wird die Elektrolyse in Ggw. organischer Substanzen, besonders von Kolloiden vorgenommen, um zu sehen, ob etwa das SbCl_3 in dieser Beziehung durch andere Kolloide ersetzt werden kann. *Resorcin, Tannin, Molybdänsäure, Stärke, Gummi* verändern nicht wesentlich die Natur des elektrolytischen Nd. Mit *Casein, Pepton* und besonders *Gelatine* erhält man hellere, bröcklichere Abscheidungen, die bei Stoß nicht explosiv sind, es aber in der Hitze werden und außer der gewöhnlichen, qualitativ geschätzten Menge SbCl_3 eine verhältnismäßig bedeutende Menge organischer Substanz enthalten. Ähnliche Erscheinungen werden mit *Chinin* erhalten, das ein in konz. HCl schwer l. Doppelsalz gibt, wobei die kathodische Funktion des Alkaloids die Absorption seitens des Metalles begünstigen mag. Bei Ggw. von Kolloiden schädigt Temperaturerniedrigung die elektrolytische Abscheidung, da dabei H_2 entweicht. Beim Erwärmen des Nd. entweicht SbCl_3 , noch bevor die Zers. der organischen Substanz beginnt. Beide scheinen eine verschiedene Rolle im Nd. zu spielen. Vf. meint daher, daß SbCl_3 im Sb eine wahre, nicht kolloidale Lsg. bildet. (Gazz. chim. ital. 44. II. 404—19. 18/11. 1914. Rom. Chem. Inst. d. Univ.)

BYK.

Norman Campbell, *Die Ionisation der Metalle durch Kathodenstrahlen*. Die früheren Verss. (vgl. Philos. Magazine [6] 28. 286; C. 1914. II. 1385) wurden auf andere Metalle (*Nickel, Kupfer, Aluminium*) und auf einfallende Strahlen von größerer Geschwindigkeit ausgedehnt. Es ließ sich zeigen, daß die Ionisationsänderungen, die beim Erhitzen von *Platin* auftreten, in diesem Metall, sowie in Kupfer und Nickel dadurch hervorgerufen werden können, daß man das Metall zur einen Elektrode bei einer elektrischen Entladung in Luft, Sauerstoff, Wasserstoff oder Benzindampf bei einem Druck von rund 2 mm Hg macht. Am größten waren die Änderungen beim Kupfer; mit Aluminium wurde fast keine Änderung beobachtet. Hinsichtlich der Ionisation kann sich die Oberfläche des Metalls offenbar in folgenden Zuständen befinden: in einem Zustand A, der dann vorhanden ist, wenn das Metall poliert worden ist, und in einer Anzahl von Zuständen B', die durch die Entladung erzeugt werden. In den Zuständen B' ist die Ionisation für alle Geschwindigkeiten der einfallenden Strahlen kleiner als im Zustand A. Von den Zuständen B' zeichnet sich einer, B, dadurch aus, daß in ihm die Ionisation größer ist als in allen übrigen Zuständen B'; ferner dadurch, daß er stets aus jedem Zustand B' dadurch reproduziert werden kann, daß man die Oberfläche der Wrkg. von Kathodenstrahlen aussetzt. Zustand A kann aus dem Zustand B auf diese Weise nicht wieder hergestellt werden. Es ist unbestimmt, ob das Ionisationspotential in den Zuständen B' sich von dem im Zustand A unterscheidet; ferner kann nicht mit Gewißheit gesagt werden, ob die Geschwindigkeit der in Freiheit gesetzten Elektronen sich mit dem Zustand der Oberfläche ändert. Der Unterschied zwischen A und B' ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß das Metall im ersten Fall mit einer Gasschicht bedeckt ist, im zweiten nicht. Die Verschiedenheit der Zustände B' läßt sich nicht auf das Vorhandensein von „Doppelschichten“ erklären. (Philos. Magazine [6] 29. 369—83. Febr. 1915. [Dez. 1913.] Leeds.) BUGGE.

I. Bellucci, *Über eine angebliche krystallisierte Verbindung zwischen Eisenchlorür und Stickstoffdioxid*. Die von THOMAS (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 40. 749) angegebene Verb. $\text{FeCl}_2 \cdot \text{NO}$ existiert nicht. THOMAS hat wahrscheinlich ein Gemisch von FeCl_2 und Salpetersäure analysiert. Mit dem von MANCHOT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1601; C. 1914. II. 11) beschriebenen App. hat Vf. bei 0° eine alkoh. Lsg. von FeCl_2 mit NO gesättigt und in einer NO-Atmosphäre eine w. Lsg. von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ hinzugefügt. Dabei wird das Phosphat des komplexen zweiwertigen Ions $\text{PO}_4\text{H}(\text{FeNO})$ gefällt. Es ist dies die erste Verbindung vom Typus $(\text{FeNO})\text{X}_2$ im festen Zustand. (Gazz. chim. ital. 44. II. 384—89. 18/11. 1914. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

Henry Vincent Aird Briscoe, *Das Atomgewicht des Zinns*. Die neue Best. des At.-Gew. des Zinns beruht auf der Ermittlung des Verhältnisses $\text{SnCl}_4 : 4\text{Ag}$. Das erforderliche SnCl_4 wurde aus den Elementen gewonnen, nach Herausublimieren des flüchtigen Hydrats unter Ausschluß von Feuchtigkeit fraktioniert und in Glaskugeln eingeschlossen (vgl. Journ. Chem. Soc. London 105. 1310; C. 1914. II. 458). Zur Analyse wurden die Kugeln in verd. HNO_3 zerbrochen; um die Abscheidung von Metazinnsäure zu verhindern, wurde ein Zusatz von Oxalsäure oder Weinsäure gemacht. Die Analyse wurde nach RICHARDS mit nephelometrischer Best. des Endpunktes ausgeführt; die bis auf wenige mg ausreichende Hauptmenge des AgNO_3 wurde durch Auflösen von abgewogenem Ag in verd. HNO_3 unter Anwendung einer Flasche, die Auflösen des Ag und Umgießen der Ag-Lsg. unter Verhütung von Verlusten gestattet, hergestellt. Als mittlerer Wert des gesuchten Verhältnisses wurde bei 15 Verss. 0,603742 mit einem wahrscheinlichen Fehler von $4,1 \cdot 10^{-6}$ gefunden. Für $\text{Ag} = 107,880$ und $\text{Cl} = 35,457$ ergibt sich hieraus

$S_n = 118,698$ mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0,0013; unter Berücksichtigung der Fehlerquellen ist als wahrscheinlicher Wert $S_n = 118,70$ anzunehmen, der kaum um mehr als 0,01 vom wahren Wert abweichen dürfte. (Journ. Chem. Soc. London 107. 63—86. Januar. Royal College of Science. Imperial College of Science and Technology.) FRANZ.

Oskar Rumschöttel, *Beiträge zur Frage der Löslichkeit von Wolfram in Kupfer*. Aus Cu-Schmelzen, in denen Wolfram verteilt oder bei höherer Temp. gelöst war, saigert nach verschiedenen Verss. des Vf. alles Wo in kurzer Zeit vor dem vollständigen Erstarren aus. Auch aus ternären Schmelzen von Kupfer, Wolfram und einem dritten Element (Ni, Co, Al, Si), welches sich einerseits mit Wo, andererseits mit Cu legiert, sowie aus quaternären Gemischen von Wolfram, Kupfer, Zink, Nickel, resp. Kobalt oder Eisen saigert Wo ebenfalls aus. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 12. 45—50. 8/2. Aachen. Inst. für Metallhüttenwesen und Elektromet. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUEF.

Alfred Holt, *Die Diffusion von Wasserstoff durch Palladium*. (Vgl. HOLT, EDGAR und FIRTH, Ztschr. f. physik. Ch. 82. 513; C. 1913. I. 1400.) Zwischen 700 und 100 mm Druck und zwischen 100 und 300° diffundiert H_2 durch Pd proportional dem Gasdruck. Nimmt man an, daß die Druckzeitkurve aus zwei Exponentialkurven von verschiedenem Gefälle besteht, so können die experimentellen Ergebnisse mit erheblicher Genauigkeit dargestellt werden. Wie im Falle der Sorption des H_2 durch Pd wurden die beiden Kurven durch zwei allotrope Modifikationen des Metalls erklärt. Bei Drucken unter 100 mm wird die Diffusion sehr langsam und steht in keinem einfachen Verhältnis zum Druck. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 91. 148—52. 1/2. 1915. [25/6. 1914.] MUSPRATT-Lab. für physik. und Elektrochemie an der Univ. Liverpool.) BYK.

Organische Chemie.

Chas. H. Herty und J. O. Graham, *Isopren aus Handelsterpentinölen*. Bericht über Verss. mit der HARRIESSchen Isoprenlampe ausgeführt mit verschiedenen Sorten Terpentinöl. Gewöhnliches Terpentinöl ergab unter Anwendung von 200 ccm Ausgangsmaterial bei 6stündiger Brennzeit 5,5% Isopren, die Fraktion 155—156° 8,0%, die Fraktion 169—175° nur 0,5%, das flüchtige Öl von Pinus serotina gab in 9 Stdn. 12,0%, Kienöl in 6 Stdn. 4,0%, während das Terpentinöl der Rottanne, welches sich durch hohen Kp. auszeichnet, überhaupt keine Ausbeute gab. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 803—4. Oktober [27/7] 1914. Chapel Hill. North Carolina Univ.) GRIMME.

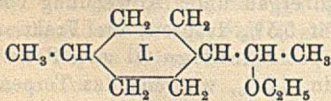
A. Tschitschibabin und S. Jelgasin, *Darstellung der Äther aus den Acetalen der Aldehyde und Ketone mittels Organomagnesiumverbindungen*. Die Rk.: $R_1CH(OR_2)_2 + R_1MgHlg = RR_1CH \cdot OR_2 + Mg(OR_2)Hlg$ (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 48; C. 1914. I. 669) eignet sich zur Darst. von Äthern der primären, sekundären und tertiären Alkohole. Erstere werden dargestellt, ausgehend von Formaldehydacetal. Die systematische Unters. der Einw. von Organomagnesiumverbb. auf o-Ameisensäureester (wobei Acetaldehydacetal gebildet wird) läßt allgemeine Schlüsse zu bezüglich der Ersatzfähigkeit der Alkoxygruppe durch Radikale. Die Vf. betrachten den Ersatz des Alkoxyyls durch Radikale als eine Folge des ungesättigten Zustandes der O-Atome der Alkoxyylgruppe (vgl. TSCHITSCHIBABIN, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1690; C. 1912. II. 19). Am stärksten gesättigt sind die O-Atome des

Formaldehydacetals. In den Acetalen sind die O-Atome der Methoxy- und Äthoxy- am wenigsten gesättigt, während die Acetale höherer Alkohole als stärker gesättigt anzusehen sind. Dementsprechend reagieren die Formaldehydacetale am schwierigsten mit Organomagnesiumverb. In den Acetalen der übrigen Aldehyde ist der Sättigungszustand des (mit 2 O verbundenen) C-Atoms bedeutend abgeschwächt, was ihre Fähigkeit, die Alkoxygruppen umzutauschen, wesentlich erhöht. Am reaktionsfähigsten sind die Acetale der Ketone.

Experimenteller Teil. Die besten Ausbeuten erhält man bei tropfenweiser Zugabe der Organomagnesiumverb. zum warmen Acetal. Das Reaktionsprodukt wird mit W. und S. zers. Das ölige Prod. wird dann mit HCl gewaschen u. wie üblich gereinigt. — Verss. mit Formaldehydacetal. Mehrstündiges Erhitzen von *Benzylmagnesiumchlorid* mit *Methylal* bis zum Kp. lieferte ein hellgraues Pulver, wahrscheinlich eine Verb. des Chlorids mit *Methylal*. Nach Zers. mit W. usw. wurde erhalten: viel *Toluol*, *Dibenzyl* und *Phenyläthylalkohol* (?) (Kp. 212°). Das Gemisch *Methylal* + *Benzylmagnesiumchlorid* wurde im Einschmelzrohr auf dem Wasserbade erhitzt. Das Prod. enthielt *Toluol* u. *Dibenzyl*. Beim Erhitzen des Gemisches auf 150° erhielten die Vff. wenig *Toluol* und eine Fraktion, Kp. über 250°, wohl ein Gemisch von KW-stoffen. Aus den niedriger sd. Fraktionen wurde der *Methyläther des Phenyläthylalkohols*, Kp. 189—190°, isoliert. — Verss. mit Äthylal verliefen analog. Die Organomagnesiumätherverb. wird durch das Äthylal zerstört; es bildet sich eine graue, pulverige Verb. des Äthylals mit der Organomagnesiumverb., welche nach Zers. viel *Toluol* liefert. Bei höherer Temp. reagieren beide Äthoxy-; als Hauptprod. der Rk. erhält man hochsd. KW-stoffe. $C_6H_5CH_2Cl + Mg + Isobutylal$ lieferte größere Mengen *Toluol*. — Bei der Einw. von C_6H_5MgBr auf *Acetal*, $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, erhielten die Vff. größere Mengen *Äthyläther des Acetophenylalkohols*, $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5)CH_3$, Kp. 185—187° (unkorr.). Aus *Isobutylmagnesiumbromid* u. *Acetal* erhält man den Äther $C_2H_5O \cdot C_4H_9 \cdot CH \cdot CH_3$, Kp. 121—122° (korr.); Fl. von intensivem, angenehmem Geruch; D.⁰ 0,7767; D.¹⁸ 0,7612. — Die Einw. von *Benzylmagnesiumchlorid* auf *Acetal* ergab den Äther $C_{11}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)CH_3$; Kp. 205—206°; D.⁰ 0,9305; D.¹⁸ 0,9159; intensiv riechendes Öl (neroliölarartig). — Aus *p-Methylcyclohexylbromid*, Mg und *Acetal* wurden folgende Verb. erhalten: eine Fraktion vom Kp. 90—105°, hauptsächlich *Methylcyclohexen*, *Dimethylcyclohexyl* (Kp. 240—242°) u. die Verbindung I, Kp.₇₅₄ 197—198°; stark anisartigriechende Fl.; D.²⁰ 0,8564; D.⁰ 0,8711. — *Acetonacetal*, erhalten durch Zugabe von 2—3 Tropfen konz. H_2SO_4 zum Gemisch molekularer Mengen *Aceton*, o-Ameisensäureester in 3 Mol. absol. A. Am folgenden Tage macht man das Prod. ammoniakalisch, vermischt mit Ä. u. wäscht mit NH_3 -haltigem W.; Kp. 113—115°. Die Rk. mit *Magnesiumisobutylbromid* ergab größere Mengen KW-stoffe, Fraktionen vom Kp. 130—150° mit größeren Carbinolmengen; ferner die Verbindung $C_9H_{20}O = (CH_3)_2(C_4H_9)C \cdot OC_2H_5$, Kp. 140—142°; D.⁰ 0,7964; D.¹⁸ 0,7833; intensiv riechende Fl. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 802—14. 10/8. 1914. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule. Moskau.)

SCHÖNFELD.

A. Doroschewski und A. Bardt, Über die Oxydation von Alkoholen in Gegenwart von Ferroxyd und von Ferrosalzen. Die Unters. steht in Zusammenhang mit der Frage nach der Wrkg. von *Holzkohle auf Alkohol*. Die Vff. untersuchten den Mechanismus des *Oxydationsvorganges*. Kohle tierischen Ursprungs besitzt eine höhere Oxydationsfähigkeit als pflanzliche Kohle. Die Zus. der aus verschiedenen vegetabilischen Kohlen beim Erhitzen auf 110°, bezw. beim Erhitzen der ange-



feuchteten Kohlen auf 100° entweichenden Gase entsprach ungefähr der Zus. der Luft. Die oxydative Wrkg. der Kohle ist nicht nur vom O-Gehalt abhängig; sie muß vielmehr auf noch eine Ursache zurückgeführt werden. Es zeigte sich, daß aktive Kohle mehr Fe enthält, als inaktive. Eine inaktive Zuckerkohle war vollkommen frei von Fe. Die Vf. untersuchten infolgedessen 1. die *Oxydationsfähigkeit der Alkohole in Ggw. von FeO*, 2. den Einfluß von *Eisensalzen auf die Oxydation von Alkohol mittels Kohle*. Die Ergebnisse werden von den Vf. folgendermaßen zusammengefaßt: Die verschiedene Oxydationsfähigkeit der Kohlen hängt mit dem Gehalt der letzteren an adsorbiertem O zusammen; bei gänzlicher Abwesenheit von O in der Kohle und von gel. O in der alkoh. Fl. konnte die B. von *Aldehyd* nicht nachgewiesen werden. Ebenso wie die Adsorptionsfähigkeit der Kohlen den Farbstoffen gegenüber vom Gehalt der Kohlen an manchen Salzen und N-Verbb. (SUIDA) abhängig ist, ist die Oxydationsfähigkeit der Kohle vom Gehalt an Fe-Verbb. abhängig. Die Alkohole: CH_3OH , C_2H_5OH , C_3H_7OH , *n-Butylalkohol*, *Isobutylalkohol* und *Isoamylalkohol* werden durch $KMnO_4$ und H_2O_2 in Ggw. von Ferrosalzen oxydiert. *Ferrisalze* und *Manganosalze* katalysieren nicht die Rk. In Ggw. von $FeSO_4$ oxydiert $KMnO_4$ schwache A.-Lsgg. fast nur bis zum Aldehyd. Bei Ggw. von *Ferroxalat* geht die Oxydation weiter: ein Teil des Aldehyds geht in *Essigsäure* über. Die Rk. mit $KMnO_4$ in Ggw. von $FeSO_4$ und FeC_2O_4 wurde quantitativ verfolgt. — H_2O_2 wirkt energischer als $KMnO_4$: in Ggw. von $FeSO_4$ oxydiert sich *Alkohol* zu Aldehyd (Hauptmenge) und *Essigsäure*; bei Ggw. von FeC_2O_4 bildet sich hauptsächlich *Essigsäure*. *Ferrisalze* erhöhen nicht die Oxydationsfähigkeit der Kohle. Bei Ggw. (durch Zusatz zur alkoh. Lsg.) von Ferrosalzen wird aus A. unter der Einw. der Kohle bedeutend mehr Aldehyd gebildet, als in Abwesenheit (ohne Zusatz) dieser Salze. Die Erscheinung wurde an 13 Kohlenarten beobachtet. Ferrosalze erhöhen die Oxydationsfähigkeit der Kohle. Die Wrkg. von $FeCl_2$ und $FeSO_4$ ist die gleiche. Man kann die Kohle als Oxydationsmittel abtöten durch vollständige Oxydation der vorhandenen Ferroverbb. Die Kohle „stirbt“ als Oxydationsmittel, wenn der in ihr adsorbierte O verschwindet, oder wenn die Ferrosalze in Ferriform übergeführt werden. So ist es verständlich, daß zur Wiederbelebung der Kohle letztere durchgeglüht und an der Luft abgekühlt werden muß. Die Oxydation des Alkohols durch Kohle stellt einen Fall der folgenden Rk. dar: $2FeO + O \rightarrow Fe_2O_3$; $C_2H_5OH + O \rightarrow C_2H_4O + H_2O$. Die Kohle wirkt dabei als Katalysator. Die Oxydationsfähigkeit der Kohlen hängt mit ihrer Adsorptionsfähigkeit zusammen. Der Vf. untersuchte ferner den Einfluß der FeO-Menge und der Zeit auf den Verlauf der B. von Aldehyd in A. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 754—85. 10/8. 1914.)

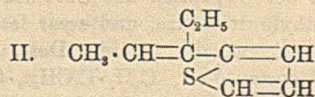
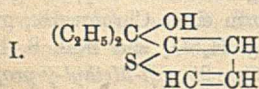
SCHÖNFELD.

William Parry, *Synthese von Pinakonen*. Teil II. (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 99. 1169; C. 1911. II. 438.) Unsymm. Pinakone der Formel $HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(R)_2 \cdot OH$ lassen sich in Pinakoline umwandeln, die die Formel $C(CH_3)_2(R) \cdot CO \cdot R$ haben, wenn R ein Alkyl ist; ist aber $R = C_6H_5$, so entsteht γ, γ -Diphenylbutan- β -on, $CH_3 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (vgl. MEERWEIN, LIEBIGS Ann. 396. 255; C. 1913. I. 1864). — δ, δ -Dimethylhexan- γ -on, $C_3H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_3H_5$, aus β -Methyl- γ -äthylpentan- β, γ -diol bei mehrstdg. Erhitzen mit H_2SO_4 und 1 Vol. W. auf dem Wasserbade; bei der Oxydation mit Chromsäuremischung entstehen CO_2 , *Essigsäure* und α, α -Dimethylbuttersäure, und zwar letztere in Form einer Chromverb., güne Kristalle aus Ä., welche bei der Dest. mit 30% ig. H_2SO_4 die freie S. liefert. — ϵ, ϵ -Dimethyloctan- δ -on, $C_3H_7 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_3H_7$, aus 25 g β -Methyl- γ -propylhexan- β, γ -diol, farblose Nadeln, F. 30°, in 100 ccm konz. H_2SO_4 in 2 Stdn., farbloses Öl, Kp_{765} 182—186°, K_{20} 80—86°, mit Wasserdampf flüchtig; bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. bei 70° in 24 Stdn. entsteht α, α -Dimethylvaleriansäure. *Semicarbazon*,

$C_{11}H_{23}ON_3$. aus 2 g Pinakolin, 2 g Semicarbazidhydrochlorid und 2,5 g geschmolzenem Natriumacetat in wss. A. bei 2-stdg. Erhitzen in geringer Ausbeute, Nadeln aus verd. A., F. 145°. — β, ζ -Dimethyl- γ -isoamylheptan- β, γ -diol, $C_{14}H_{30}O_2 = HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(C_6H_{11})_2 \cdot OH$, aus 24 g Mg-Spänen unter 300 ccm schwachsd. Ä. und etwas Isoamylbromid beim Eintropfen einer Lsg. von 150 g Isoamylbromid und 33 g α -Oxyisobuttersäureäthylester in 100 ccm Ä.; man zers. mit Eis und verd. H_2SO_4 ; Nadeln, F. 34–35°, Kp.₃₀ 150°, sl. in organischen Fl. — β, ζ, ι -Tetramethyldecan- ϵ -on, $C_{14}H_{28}O = C_6H_{11} \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_6H_{11}$, aus 25 g β, ζ -Dimethyl- γ -isoamylheptan- β, γ -diol in 100 ccm konz. H_2SO_4 in 1 Stde., gelbes Öl, Kp.₇₇₁ 239–244° (Zers.), Kp.₃₅ 132–134°, gibt kein Semicarbazon; CrO_3 in Eg. oxydiert zu Isovaleriansäure und α, α, δ -Trimethylhexylsäure. — γ, γ -Diphenylbutan- β -on, $CH_3 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO \cdot CH_3$, aus α, α -Diphenyl- β -methylpropan- α, β -diol bei mehrstdg. Erhitzen mit H_2SO_4 und 1 Volumen W., weiße Nadeln aus verd. A., F. 41°, Kp.₁₈ 180°; Semicarbazon, weiße Nadeln aus A., F. 175°. (Journ. Chem. Soc. London 107. 108–15. Januar. Crosby, Liverpool. Merchant Taylors School.) FRANZ.

L. Grimbert und O. Bailly, Über ein Verfahren zur Erkennung der Monoester der Glycerophosphorsäuren und über die Konstitution des krystallisierten Natriumglycerophosphats. Ausgehend von der Überlegung, daß nur der α -Monoglycerophosphorsäureester, $PO(ONa)_2 \cdot OCH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, imstande ist, bei gemäßigter Oxydation einen Körper von der allgemeinen Formel $R \cdot CO \cdot CH_2OH$ zu bilden, welchen man durch die Rkk. von DENIGÈS (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 172. 282; C. 1909. I. 1042) erkennen kann, haben Vff. nach einem geeigneten Oxydationsmittel gesucht. Als das beste derartige Mittel erwies sich 2,5%ig. Bromwasser, welches, um eine Hydrolyse des Esters durch die freiwerdende HBr zu verhüten, in der Kälte angewandt wurde. Als je 0,25 g des nach dem Verf. von POULENC dargestellten krystallisierten Natriumglycerophosphats u. des gleichzeitig neben diesem entstehenden, nicht krystallisierenden Salzes, welche beide über das Ca-Salz von jeder Spur beigemengten Glycerins befreit worden waren, mit 10 ccm Bromwasser behandelt wurden, gab nur das nicht krystallisierende Salz die Rkk. von DENIGÈS und mit Phenylhydrazin ein Osazon; ebenso reduzierte nur dieses Salz in der Kälte NESSLERS Reagens u. FEHLINGSche Lsg. Es folgt hieraus, daß das krystallisierte Natriumglycerophosphat das Salz der β -Monoglycerophosphorsäure, $PO(ONa)_2 \cdot OCH(CH_2OH)_2$, ist. Besonders festgestellt wurde noch, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen keine Hydrolyse des Esters durch die nascierende HBr stattfindet, und daß das nicht krystallisierende Salz keine Spur des Diesters enthält. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 207–10. 18/2*) DÜSTERBEHN.

E. Domratschewa, Über die Einwirkung von Äthylmagnesiumjodid auf Äthyl- α -thienylketon. Äthylthienylketon wurde dargestellt nach FRIEDEL-CRAFTS aus Thiophen, Propionylchlorid und $AlCl_3$ mit einer Ausbeute von 60%. Diäthyl- α -thienylcarbinol (I.), aus C_2H_5MgJ u. Äthylthienylketon; farblose Fl. von eigentümlichem Geruch; wird mit der Zeit braun; erstarrt bei tiefer Temp. zu einer durchsichtigen M.; Kp.₁₈ 116–117°; unl. in W., l. in A., Ä. usw.; $D^{14,5}_4$ 1,0779; $n_D^{14,5} = 1,5293$; Mol.-Refr. 48,66 (ber. 49,80). Verliert beim Erhitzen mit wasserfreier Oxal-



säure auf 120° W. u. geht in Methäthylthienyläthylen (II.) über; Kp.₁₈ 90–91,5°; Fl. von eigentümlichem Geruch; erstarrt bei -80° zu einer glasartigen Masse;

D.¹⁹⁴ 1,0079; $n_D^{194} = 1,5502$; Mol.-Refr. 48,04 (ber. 47,89); addiert Br; das Bromid zers. sich leicht unter Abspaltung von HBr; mit $KMnO_4$ bildet die Verb. α -Thiophencarbonsäure. Bei der Rk. mit Oxalsäure bildet sich auch ein *dimeres Methyläthylthienyläthylen*, Kp_{18} 213—218°; D.²² 1,0770; $n_D^{22} = 1,5815$; Mol.-Refr. 94,13. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 864—67. 10/8. 1914. Lab. d. Höheren Frauenkurse, Kiew.) SCHÖNFELD.

Ernest Magowan Harper und Alexander Killen Macbeth, *Die mit einigen organischen Nitroverbindungen entstehenden Färbungen unter besonderer Berücksichtigung des Tetranitromethans*. Die von OSTROMISLENSKI (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 489; C. 1912. I. 211) beobachtete Färbung von Tetranitromethan ist nicht auf Verbb. mit Äthylenbindungen beschränkt, sondern wird auch von Verbb. hervorgerufen, die ein Atom mit ungesättigten Valenzen enthalten. Die farblosen Lsgg. des Tetranitromethans werden durch solche aktiven Stoffe (*Carven*, *Äthylalkohol*, β -Methyl- $\Delta\beta$ -butylen, *Äthylsulfid*, *Propylsulfid*, *Äthylsulfid*, *Pentamethylensulfid*, *1,4-Thioxan*, *Methylmercaptan*, *Methylamin*, *Diäthylamin*, *Triäthylamin*) gelb gefärbt, ohne daß zunächst eine wesentliche Änderung des Absorptionsspektrums eintritt; erst nach einiger Zeit wird die Färbung tiefer, während gleichzeitig ein Absorptionsband bei $1/\lambda = 2800-2900$ entsteht. Beim Nitromethan, Monochlornitromethan, Monobromnitromethan, Dinitromethan und Chlorpikrin tritt diese Erscheinung nicht ein. Dagegen haben *Propyl*-, *Isopropyl*-, *Isoamyl*- und *Benzyl*-nitrit sowie *Piperidiniumnitrit* schon an sich ein Absorptionsband bei $1/\lambda = 2850$, das durch die genannten aktiven Stoffe und durch Kalium- oder Natriumsulfid noch verstärkt wird. Zweifellos ist hiernach das Verhalten des Tetranitromethans eng verwandt mit dem der Nitrite, und zwar dürfte es sich in beiden Fällen um die B. von Additionsverbb. handeln, wobei allerdings auf spektroskopischem Wege nicht entschieden werden kann, ob die Färbung durch ein Zwischenprod. oder das Endprod. der Addition hervorgerufen wird. Nun sind einige Additionsverbb. von salpetriger S. und Nitriten bekannt, die farblos oder höchstens schwach gefärbt sind; man wird also die beobachteten Färbungen im Sinne einer Hypothese VORLÄNDERS einem Zwischenprod. zuschreiben müssen. Zur Erklärung des gleichartigen Verhaltens des Tetranitromethans und der Nitrite muß man für das Tetranitromethan eine Nitritisomerisation annehmen, da eine B. von Nitroform, die zur Erzeugung einer aci-Nitrogruppe nötig wäre, nicht nachzuweisen ist, und Nitroform selbst durch die aktiven Stoffe nicht annähernd so stark gefärbt wird. Die Theorie von BALY und RICE (Journ. Chem. Soc. London 103. 2085; C. 1914. I. 656) könnte ebenfalls herangezogen werden, wenn man das Auflockern der Nitroverbb. als B. einer nitritähnlichen Form deutet. (Journ. Chem. Soc. London 107. 87—96. Januar. Belfast. The Queens Univ. The Sir DONALD CURRIE Labb.) FRANZ.

G. Stadnikow, *Reaktion der Ester mit Organomagnesiumverbindungen*. (Journ. Phys.-Chem. Ges. 46. 868—87. 10/8. 1914. — C. 1914. II. 862.) SCHÖNFELD.

G. Stadnikow, *Über den anormalen Verlauf der Grignardschen Reaktion*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2133; C. 1914. II. 868) Bei der Einw. von Ameisensäureester auf *Isoamylmagnesiumbromid* erhielt GRIGNARD (Ann. Chim. et Phys. [7] 24. 474) statt des erwarteten sekundären Alkohols dessen Ameisensäureester. Es fragt sich, ob die erhaltenen Formiate nicht als Ergebnis der Einwirkung der Jodmagnesiumalkoholate auf Äthylformiat zu betrachten sind. — *Jodmagnesiumverbindungen des Benzhydrols und Benzhydrolacetats* in Ä. veränderten sich nicht bei gewöhnlicher Temp.; beim Erhitzen bildete sich *Methylcyclohexanolacetat*, Kp_{748} 187

bis 188°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 887—89. 10/8. 1914. Techn. Lab. der Univ. Odessa.) SCHÖNFELD.

F. Bodroux, *Über die Darstellung einiger Ester*. Wird ein Gemisch von Ameisensäure, A. und W. langsam destilliert, so bildet sich *Äthylformiat*; die Ausbeute hängt bei gleichbleibender S.- u. A.-Menge von der angewandten Menge W. ab. So werden z. B. bei Verarbeitung von 35 ccm 95%ig. A., 20 ccm Ameisensäure u. 50, 100, 150, bezw. 300 ccm W. 83,4, 74,5, 58,9, bezw. 38,1% S. esterifiziert. — Die Verss., die Ameisensäure nach Art der Mineralsäuren als Katalysator bei der Esterifizierung der Essigsäure in wss. Lsg. zu verwenden, ergaben, daß die katalysierende Wrkg. der Ameisensäure nur eine geringe ist und hinter derjenigen der Oxalsäure und Pikrinsäure zurückbleibt. — Unterwirft man ein Gemisch eines Alkohols mit einer wss. HBr-Lsg. der Dest., so bildet sich der betreffende Bromwasserstoffester, doch ist es zur Erzielung besserer Ausbeuten erforderlich, das bei 126° sd. Hydrat $\text{HBr} + 5\text{H}_2\text{O}$ zu verwenden. So erhält man aus 150 g dieses Hydrats u. $\frac{1}{2}$ Grammolekül Alkohol 24,5% *Äthylbromid*, 65% *Propylbromid*, 19% *Isobutylbromid*, 37,5% *Allylbromid*. Die Ausbeuten werden, ausgenommen beim Allylalkohol, wesentlich vergrößert, wenn man an Stelle des Hydrats $\text{HBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ein Gemisch desselben mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4 , wie man es durch Einleiten von SO_2 in ein geeignetes Gemisch von Brom und W. erhält, benutzt. Auf diese Weise werden Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol in einer Ausbeute von 75—90% in die entsprechenden Bromide verwandelt. Isobutylalkohol liefert unter den gleichen Bedingungen in einer Ausbeute von 70% ein Gemisch von primärem und tertiärem Isobutylbromid mit etwas Trimethylcarbinol. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 204—7. [8/2.*]) DÜSTERBEHN.

Richard F. Jackson, *Gleichgewicht im System: Bleiacetat-Bleioxyd-Wasser bei 25°*. Die Gleichgewichte wurden durch 48-stdg. Schütteln von Bleiacetat und Bleioxyd bei 25° hergestellt. Lsg. und Bodenkörper wurden in der Weise auf ihren Gehalt an PbO u. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ analysiert, daß man die Menge Normalsäure bestimmt, die zur Neutralisation nötig ist, und diejenige Menge Normalschwefelsäure, die zur Ausfällung des Pb genügt. Es ergeben sich 4 feste Phasen. 1. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, monokline, glänzende Krystalle, die in Berührung mit sauren und neutralen Lsgg. existenzfähig sind, und mit solchen basischen Lsgg., die bis zu 15,9% PbO enthalten. Sie sind zu 35,5% in W. löslich. — 2. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{PbO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sll. in W., die Lsgg. haben DD. zwischen 1,93 und 2,28. Die Substanz ist in Berührung mit ihren reinen Lsgg. instabil. Zur Stabilität ist ein Überschuß von basischem PbO in Lsg. nötig. — 3. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{PbO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kann mit reinen Lsgg. der Substanz existieren und hat eine Löslichkeit von 13,3%. — 4. $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ist stabil in Berührung mit Lsgg., die bis zu 7,4% PbO und 4,8% $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ enthalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2346—57. Novbr. [24/9.] 1914. Bureau of Standard. Washington. District Columbia.) BYK.

Leroy S. Palmer und Philip A. Wright, *Äthylester des Linolsäuretetra-bromids als Produkt der Analyse von Baumwollsaatöl*. Gelegentlich eingehender Unterss. über die Zus. von Baumwollsaatöl erhielten die Vff. bei Vers. zur Isolierung der Linolsäure als Tetrabromid stets in gewisser Ausbeute große glänzende Krystallnadeln, F. 58—58,5°. Die Krystalle unterschieden sich von Linoltetrabromid (F. 113—115°) durch ihre größere Löslichkeit in 95%igem A., Eg., PAe. etc. Die nach näher angegebenen Verf. ausgeführte Analyse der Verb. ergab, daß es sich um den *Äthylester des Linolsäuretetra-bromids*, $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{Br}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$, handelt. Be-

treffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 822—23. Oktober [13/7.] 1914. Columbia. Molkereichem. Lab. der Missouri Univ.)

GRIMME.

George William Clough, *Das optische Drehungsvermögen von Bernsteinsäurederivaten in wässrigen Lösungen anorganischer Salze*. Teil II. (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 105. 49; C. 1914. I. 1252.) Die Ausdehnung der früheren Vers. auf l-Äpfelsäure läßt einen Zusammenhang zwischen dem Einfluß des Lösungsmittels auf das Drehungsvermögen und der relativen Konfiguration einer aktiven Verb. bei nahe verwandten Stoffen erkennen. So haben d-Weinsäure u. l-Äpfelsäure entgegengesetzte Konfiguration, da bei partieller Reduktion von d-Weinsäure d-Äpfelsäure entsteht, u. entsprechend werden ihre Drehungen, wie auch die ihrer Ester durch W. und NaCl im entgegengesetzten Sinne verändert. Der Zusatz von NaCl oder BaCl₂ zu den wss. Lsgg. dieser Stoffe wirkt gewöhnlich umgekehrt wie die Verdünnung der Lösung. — *Saurer d-Weinsäuremethylester*, $[\alpha]_D^{15} = +15,7^\circ$, $[\alpha]_D^{65} = +16,5^\circ$ (p = 9,68 im W.); $[\alpha]_D^{14} = +14,4^\circ$ (p = 19,67 im W.); die +Drehung wird durch NaCl und noch mehr durch BaCl₂ vermindert. — *Saures Natrium-d-tartrat*, $[\alpha]_D^{10} = +21,8^\circ$, $[\alpha]_{\text{Hggrün}}^{10} = +25,0^\circ$, $[\alpha]_D^{65} = +22,5^\circ$ (p = 4,762 in W.); $[\alpha]_D^{23} = +21,9^\circ$ (p = 9,091 in W.); die Rotationsdispersion ist von Konzentration und Temp. praktisch unabhängig; die Verminderung der Drehung durch NaCl ist viel kleiner als bei der freien S. und ihren Estern. — *l-Äpfelsäure*, $[\alpha]_D^0 = -0,65^\circ$, $[\alpha]_D^{45,5} = -2,45^\circ$ (p = 16,67 in W.); durch NaCl oder BaCl₂ wird die +Drehung erhöht. — *l-Äpfelsäuremethylester*, $[\alpha]_D^{15} = -6,80^\circ$, $[\alpha]_{\text{Hggrün}}^{15} = -7,62^\circ$, $[\alpha]_D^{100} = -7,31^\circ$; $[\alpha]_D^{12} = -11,07^\circ$, $[\alpha]_D^{50} = -9,64^\circ$ (p = 9,73 in W.); $[\alpha]_D^{11} = -9,08^\circ$ (p = 50,0 in W.); Chloride erhöhen die +Drehung. (Journ. Chem. Soc. London 107. 96—104. Januar. London. BIRKBECK College.) FRANZ.

Walter Norman Haworth, *Ein neues Verfahren zur Darstellung alkylierter Zucker*. Das kostspielige Verf. von PURDIE u. IRVINE (Journ. Chem. Soc. London 83. 1021; C. 1903. II. 659) zur Alkylierung von Zuckern kann durch die Anwendung von Alkylsulfat und Natronlauge ersetzt werden, wenn man dafür sorgt, daß die Mischung niemals sauer oder stark alkalisch wird. Dies erreicht man, wenn man die konz. wss. Zuckerlsg. in eine weithalsige Flasche bringt, die mit einem Stopfen verschlossen ist, der zwei Tropftrichter, einen Kühler und einen Rührer trägt, und aus den Tropftrichtern Methylsulfat und etwas überschüssiges, technisches 30%ig. NaOH innerhalb 1 Stde. unter starkem Rühren zutropfen läßt; während des Eintropfens erhitzt man auf 70° u. darauf noch 1/2 Stde. auf 100°. Das Prod. wird mit Chlf. ausgezogen u. nötigenfalls noch einmal alkyliert. Die Methylierung verläuft in bestimmten Stufen, da gewisse HO-Gruppen besonders leicht veräthert werden. — Die Methylierung des *Rohrzuckers* führt nur zum *Heptamethylrohrzucker*, C₁₈H₃₆O₁₁ = C₁₂H₁₄O₈(OCH₃)₇·OH, farbloser, zäher Sirup, Kp._{0,18} 191—195°, D.²⁵₄ 1,1654, n_D = 1,4656, $[\alpha]_D = +68,5^\circ$ (c = 5,585 in Methylalkohol). — *Octamethylrohrzucker*, C₂₀H₃₈O₁₁ = C₁₂H₁₄O₈(OCH₃)₈, aus dem Heptamethyläther bei zweimaliger Einw. von CH₃J und Ag₂O, etwas zähe, farblose Fl., Kp._{0,05} 176°, D.²⁰₄ 1,1406, n_D = 1,4588, $[\alpha]_D = +69,3^\circ$ (c = 7,345 in Methylalkohol). — Das Prod. aus *α-Methylglucosid* läßt sich durch fraktionierte Dest. in 3 Teile verlegen: *Tetramethyl-α-methylglucosid*, C₁₁H₂₂O₆, farbloses Öl, Kp._{0,1} 108°, n_D = 1,4454, liefert bei der Hydrolyse die *Tetramethylglucose*, F. 84,5°, n_D = 1,4588 (überschmolzen) von PURDIE und IRVINE; *Trimethyl-α-methylglucosid*, C₁₀H₂₀O₆, zähes Öl, Kp._{0,13} 130°, D.²⁰₄ 1,158, n_D = 1,4583, $[\alpha]_D = +160,3^\circ$ (c = 2,823 in Methylalkohol); die dritte Fraktion, Kp._{0,07} 140—150°, n_D = 1,4648, scheint ein Gemisch von Di- und Trimethyl-α-methylglucosid zu sein.

Aus *α-Methylmannosid* erhält man *Tetramethyl-α-methylmannosid*, F. 37—38°,

Kp._{0,1} 108—110°, n_D = 1,4497, [α]_D = +76,4° (c = 4,475 in A.), *Trimethyl-α-methylmannosid*, C₈H₈O₂(OCH₃)₄, zähes Öl, Kp.₁₂ 150°, n_D = 1,4583, und ein Gemisch von Di- und Trimethyläther, Kp.₁₂ 155—162°, n_D = 1,4650. — Ein Gemisch von etwa gleichen Teilen α- und β-*Methylgalaktosid* ergab *Tetramethylmethylgalaktosid*, C₁₁H₂₂O₆, farbloses Öl, Kp.₁₂ 135—140°, n_D = 1,4520, *Trimethylmethylgalaktosid*, etwas zähes Öl, Kp.₁₂ 150—154°, n_D = 1,4568, [α]_D = +48,7° (c = 3,1 in A.) und ein Gemisch von Di- u. Trimethyl-α- u. -β-methylgalaktosid, Kp.₁₂ ca. 165°, n_D = 1,4640. — Bei der Methylierung von *Salicin* entsteht als Hauptprod. *Dimethylsalicin*, C₁₆H₂₂O₇ = C₁₃H₁₈O₂(OH)₃(OCH₃)₂, farblose Prismen aus Essigester + PAe., F. 122°; nebenbei entstehen amorphe höher methylierte Stoffe. — Die Methylierung der *Weinsäure* bleibt bei der B. der α-*Oxy-β-methoxybernsteinsäure*, C₅H₈O₈ = CO₂H·CH(OH)·CH(OCH₃)·CO₂H, farblose Prismen aus viel Ä., F. 174°, [α]_D = +45,4° (c = 1,85° in W.) stehen. — Bei reduzierenden Zuckern wurde die Anfangstemp. auf 50° gehalten; aus *Glucose* scheint *Tetramethylmethylglucosid* zu entstehen, *Milchzucker* gibt ein hochmethyliertes Prod., Kp._{0,05} ca. 170°, n_D = 1,4588. (Journ. Chem. Soc. London 107. 8—16. Januar. St. Andrews. Univ. United College of St. Salvator u. St. Leonard.) FRANZ.

Frank Tutin, *Isodibenzoylglucoxylose*. Aus den Mutterlaugen der von POWER und SALWAY (Journ. Chem. Soc. London 105. 1062; C. 1914. II. 22) aus den Blättern von *Daviesia latifolia* isolierten Dibenzoylglucoxylose konnten noch erhebliche Mengen dieses Stoffes erhalten werden, von dem durch lange, fraktionierte Krystallisation aus W., verd. A. und Essigester ein isomerer Stoff, *Isodibenzoylglucoxylose*, C₂₈H₂₈O₁₂, farblose Nadeln aus Wasser, F. 173—174°, [α]_D = -6,3° (0,2102 g in 20 ccm methylalkoh. Lsg.), als weniger l. Anteil abgetrennt werden konnte; die Eigenschaften der beiden Isomeren sind sehr ähnlich. *Pentaacetylisodibenzoylglucoxylose*, farblose Nadeln aus Essigester + A., F. 173—174°, unl. in W., swl. in A., sl. in Essigester. — Das wahrscheinlich als *Rutin* angesprochene *Quercetinglucosid* (POWER, SALWAY, Journ. Chem. Soc. London 105. 767; C. 1914. I. 1891) ist sicher *Rutin*, denn es krystallisiert nicht mit 4H₂O, sondern mit 3H₂O und ist wl. in A. (Journ. Chem. Soc. London 107. 7—8. Januar. London. The Wellcome Chem. Research Labb.) FRANZ.

Henry Jermain Maude Creighton, *Über die rhythmische Fällung von Ferriferrocyanid und Ferrohydroxyd in Gelatine*. (Vgl. LIESEGANG, Ztschr. f. physik. Ch. 88. 1; C. 1914. II. 457.) Die Ferroionen werden elektrolytisch durch einen anodischen Fe-Draht erzeugt und wandern den Ferricyanionen in einem horizontalen, mit Agar-Agar gefüllten Rohr entgegen. Die Zeitdauer des Erscheinens der einzelnen blauen Ringe und ihre Abstände wurden bestimmt. Durch entgegengesetzte Wanderung der Fe⁺⁺- und der OH⁻-Ionen wurden grüne Ringe von Fe(OH)₃ erzeugt. Das Vordringen der OH⁻-Ionen wird durch Phenolphthalein kenntlich gemacht. Der Grund der Erscheinungen ist entsprechend der Theorie von OSTWALD Übersättigung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2357—60. November. [23/9.] 1914. Chem. Lab. Swarthmore College. Pennsylvania.) BYK.

H. Steinmetz, *Krystallographische Untersuchung einiger Nitroderivate des Benzols*. 1. Nitro- und Nitrohalogenwasserstoffe. *m-Dinitrobenzol*, F. 91°. Rhombisch-bipyramidal, 0,9435 : 1 : 0,5434. Bereits von BODEWIG (Ann. der Physik [2] 158. 241) und BARKER (Ztschr. f. Krystallogr. 44. 155; C. 1908. I. 456) gemessen. Je nach den Lösungsmitteln mehr oder minder lange und tafelige Prismen. Deutliche Spaltbarkeit nach a. Sehr biegsam, aber ohne Gleitflächen. Ebene der optischen Achsen {010}. Negative Doppelbrechung. D. 1,57. Mol.-Gew. 168. Mol.-Volumen

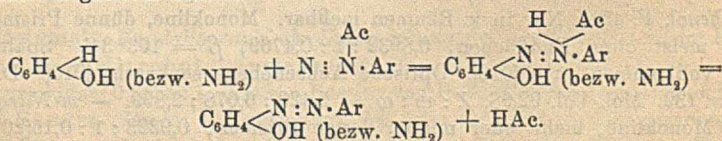
107,01. $\chi : \psi : \omega = 5,596 : 5,931 : 3,223$. — *o*-Chlornitrobenzol, F. 33°. Monoklin prismatisch, dünne Nadeln ohne Endflächen, $1,3526 : 1 : ?$, $\beta = 110^\circ 30'$. Mitunter Zwillinge nach a, danach deutliche, nach b weniger deutliche Spaltbarkeit. D. 1,558. Mol.-Gew. 157,5. Mol.-Vol. 101,1. — *o*-Bromnitrobenzol, F. 41°. Monokline, schlechte Krystalle, isomorph der Cl-Verb. — *o*-Jodnitrobenzol, F. 52°, nicht sehr scharf. Rhombische, kleine zusammengehäufte Nadelchen, $0,6148 : 1 : ?$ Deutlicher Dichroismus von Schwachgelb zu kräftig Schwefelgelb. — *m*-Chlornitrobenzol, F. 44°. Rhombisch pyramidal, $0,5604 : 1 : 0,5004$. Aus Äthylalkohol langprismatische u. tafelige, mitunter deutlich hemimorphe Krystalle. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach b, unvollkommene nach a. Ebene der optischen Achsen {100}. D.¹⁵ 1,582. Mol.-Gew. 157,5. Mol.-Vol. 99,56. $\chi : \psi : \omega = 3,968 : 7,081 : 3,543$. — *m*-Bromnitrobenzol, F. 54°. Rhombisch pyramidal $0,5490 : 1 : 0,4928$. Vollkommene Spaltbarkeit nach b, weniger gute nach a. Optische Achsenebene {100}. D. 1,969. Mol.-Gew. 202. Mol.-Vol. 102,59. $\chi : \psi : \omega = 3,974 : 7,238 : 3,567$. — *m*-Jodnitrobenzol, F. 35°. Monokline kurze Säulen oder Tafeln, $2,2920 : 1 : 2,2581$, $\beta = 104^\circ 14'$. Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach a, unvollkommene nach c. Optische Achsenebene {010}. D. 2,227. Mol.-Gew. 249. Mol.-Vol. 111,81. $\chi : \psi : \omega = 6,540 : 2,814 : 6,355$. — *p*-Chlornitrobenzol, F. 83,5°. Monokline, lange Prismen, $1,9661 : 1 : 1,1265$, $\beta = 97^\circ 21'$. Sehr unvollkommene Spaltbarkeit nach c und m. Optische Achsenebene {010}. D. 1,520. Mol.-Gew. 157,5. Mol.-Vol. 103,62. $\chi : \psi : \omega = 7,104 : 3,613 : 4,070$. — *p*-Jodnitrobenzol, F. 172°. Triklone, kurze Prismen, meist verzwilligt mit {010} als Zwillingsebene oder [100] als Zwillingssachse, $1,0399 : 1 : 0,3922$, $\alpha = 91^\circ 6'$, $\beta = 107^\circ 36'$, $\gamma = 92^\circ 41' 30''$. Die Zwillingbildung kann leicht durch Druck, bezw. Gleitung hervorgerufen werden. Vollkommene Spaltbarkeit nach {010}. D. 2,273. Mol.-Gew. 249. Mol.-Vol. 109,54. $\chi : \psi : \omega = 6,819 : 6,512 : 2,513$. — *p*-Bromnitrobenzol, F. 126°. Isomorph der J-Verb. Aus reinem Aceton, Mischungen von Aceton mit Äthyl- und Isoamylacetat, Chlf., Lg, Toluol zweiendig ausgebildete, sehr spitze Bipyramiden (Zwillinge nach {010}?), an denen die Erscheinung der Gleitung sehr deutlich vorhanden ist. Weniger gut nach b spaltbar als die J-Verb. D. 1,948. Mol.-Gew. 202. Mol.-Vol. 103,65. Mit der Cl-Verb. liegt möglicherweise Isodimorphie vor. — *1-Nitro-3,5-dichlorbenzol*, F. 65,4°. Monokline, lange, dünne Leisten oder kürzere Prismen, $0,6017 : 1 : 0,2847$, $\beta = 121^\circ 20'$. Spaltbarkeit sehr vollkommen nach b, vollkommen nach a, unvollkommen nach c. Optische Achsenebene senkrecht b. D.²⁰ 1,712. Mol.-Gew. 192. Mol.-Vol. 112,15. $\chi : \psi : \omega = 5,507 : 9,153 : 2,605$. — *1-Nitro-3-chlor-5-brombenzol*, F. 82°. Monoklin, meist dünne Nadeln, $0,5902 : 1 : 0,2850$, $\beta = 122^\circ 37'$. Spaltbarkeit sehr vollkommen nach b, wenig vollkommen nach a und c. Optische Achsenebene senkrecht {010}. D. 2,048. Mol.-Gew. 236,5. Mol.-Vol. 115,48. $\chi : \psi : \omega = 5,513 : 9,341 : 2,662$. (Isomorph der von BODEWIG und von JAEGER gemessenen reinen Br-Verb. Mol.-Gew. 281. Mol.-Vol. 118,91. $\chi : \psi : \omega = 5,532 : 9,546 : 2,710$.) — *Dinitrodijodbenzol*, F. 158°. Rhombisch, bisphenoidisch, $2,1892 : 1 : 0,7054$. Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach a. Optische Achsenebene a. Schwacher Dichroismus. D.²⁰ 2,724. Mol.-Gew. 419,8. Mol.-Vol. 154,1. $\chi : \psi : \omega = 10,155 : 4,638 : 3,272$.

Nitrophenole (nicht neu, sondern nur frühere Angaben vervollständigend). *o*-Nitrophenol, F. 45°. Nur in k. Räumen meßbar. Monokline, dünne Prismen oder Nadeln, meist ohne Endflächen, $0,8932 : 1 : 0,4769$, $\beta = 103^\circ 34'$. Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach {010}. Optische Achsenebene senkrecht {010}. D. 1,495. Mol.-Gew. 139. Mol.-Vol. 92,98, $\chi : \psi : \omega = 5,429 : 6,078 : 2,899$. — *m*-Nitrophenol, F. 93°. Monokline, mehr oder minder lange Prismen, $0,9223 : 1 : 0,15(26)$, $\beta = 120^\circ 20' 40''$. Vollkommene Spaltbarkeit nach {110}, minder gute nach {120}. Optische Achsenebene senkrecht {010}. D. 1,492. Mol.-Gew. 139. Mol.-Vol. 93,16, $\chi : \psi : \omega = 8,441 : 9,153 : 1,397$.

Dinitrophenole. Darst. im Original. *1-2-6-(β)-Dinitrophenol*, F. 63,5°. Rhombische Tafeln, Säulen oder pseudohexagonale Formen, 0,9510 : 1 : 0,7449. Unvollkommen spaltbar nach a. Optische Achsenebene {010}. D. 1,645—1,724 (der hohe Wert wohl durch Beimengung von Oxydationsprodd.). Mol.-Gew. 184. Mol.-Vol. 111,86. $\chi : \psi : \omega = 5,140 : 5,405 : 4,026$ (bei D. 1,645) = 5,178 : 5,445 : 4,056 (bei D. 1,724). — *γ-Dinitrophenol*, F. 104°. Nur in Dendriten oder Sphärolithen erhalten. — *1-3-4-(δ)-Dinitrophenol*, F. 134°. Triklin pinakoidal, Blätter und Tafeln, seltener Prismen, 1,7123 : 1 : 2, $\alpha = 93^\circ 22'$, $\beta = 107^\circ 8'$, $\gamma = 90^\circ 29' 45''$. Sehr vollkommen spaltbar nach c, etwas weniger nach a. D. 1,672. Mol.-Gew. 184. Mol.-Vol. 110,05. — *1-2-3-(ε)-Dinitrophenol*, F. 144°. Monokline Prismen, 1,6133 : 1 : 0,9525, $\beta = 111^\circ 27' 30''$. Sehr vollkommen spaltbar nach c. Optische Achsenebene senkrecht {010}. D.²⁰ 1,681. Mol.-Gew. 184. Mol.-Vol. 109,46. $\chi : \psi : \omega = 6,850 : 4,246 : 4,044$. — *1-3-5-(θ)-Dinitrophenol*, F. 123°. Monokline, lange Prismen und Nadeln, 0,6816 : 1 : 0,3313, $\beta = 100^\circ 4'$. Vollkommen spaltbar nach c. Optische Achsenebene {010}. D. 1,702. Mol.-Gew. 184. Mol.-Vol. 108,11. $\chi : \psi : \omega = 5,361 : 7,865 : 2,603$.

Ergänzungen zu den Arbeiten: **H. Steinmetz**, *Krystallographische Untersuchung monosubstituierter Benzoesäuren*, und **B. Goßner**, *Krystallographische Untersuchung von Dinitrobenzoesäuren*. (Ztschr. f. Krystallogr. 53. 463. 488; C. 1914. I. 1343. 1344). Die *o-Nitrobenzoesäure* läßt bei veränderter Aufstellung eine Ähnlichkeit mit Benzoesäure erkennen (siehe das Original). Man erhält dann 1,5098 : 1 : 2,7963, $\alpha = 48^\circ 48' 30''$, $\beta = 61^\circ 51' 30''$, $\gamma = 109^\circ 37'$, $\chi : \psi : \omega = 5,070 : 3,358 : 9,390$. — *o-Amidobenzoesäure*. Außer den beschriebenen wurden auch Tafeln (aus Eisessig) erhalten, wie NEGRI solche beschrieb, 0,6066 : 1 : 0,8715. Sehr vollkommen spaltbar nach {100} und {010}. Optische Achsenebene {001}. D. 1,412. Mol.-Gew. 137. Mol.-Vol. 97,02. $\chi : \psi : \omega = 3,447 : 5,683 : 4,953$. F. so wie bei den früher beschriebenen Krystallen. Die neuen Krystalle trüben sich beim Erhitzen unter Erniedrigung der D. Die frühere Modifikation bleibt beim Erhitzen klar, wird aber bei längerem Liegen trübe, demnach gibt es 3 verschiedene Modifikationen. — *m-Nitrobenzoesäure*. Das BÜCKINGSche Achsenverhältnis ist zu ändern in 0,9625 : 1 : 1,2001, $\beta = 91^\circ 2' 30''$. $\chi : \psi : \omega = 4,3164 : 4,4844 : 5,6509$. Den Vergleich mit MÜLLERS Modifikationen (Ztschr. f. physik. Ch. 86. 177; C. 1914. I. 1726) siehe im Original. — *2-4-Dinitrobenzoesäure* bei 90—75° wurde dieselbe Modifikation erhalten wie bei gewöhnlicher Temp. — *3-5-Dinitrobenzoesäure*. Aus Äthyl- und Methylalkohol wurden den von HENNIGES (Ztschr. f. Krystallogr. 7. 523) beschriebenen gleiche Krystalle erhalten, die stets andere Winkelwerte ergeben, als die von GOSSNER aus Lsgg. von Aceton und Bzl. gezüchteten. — *2-6-Dinitrobenzoesäure*. Aus Lsgg. in Eisessig bei 60° u. 15° sehr dünne kleine Nadeln. $\chi : \psi : \omega = 6,5344 : 7,3858 : 2,6131$. (Ztschr. f. Krystallogr. 54. 467—97. 9/3. München.) ETZOLD.

G. Charrier, *Über den Mechanismus der Bildung von Azoverbindungen durch Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Phenole und Amine*. Nach der Auffassung des Autors vollzieht sich die Kuppelung zwischen Diazoniumsalz u. Phenol, bezw. Amin nach folgendem Schema:



Nach den früheren Mitteilungen des Vf. sind die intermediär auftretenden Prodd. höchstwahrscheinlich identisch mit den Salzen, welche aus Oxy- und aus

Aminoazoverbb. hergestellt werden können. Diese Salze sind (bei der Einw. von konz. HNO_3) zu der sogenannten „Diazospaltung“ befähigt; es erfolgt hierbei ein Zerfall der Azoverb. in ein Diazoniumsalz und ein Phenol, bezw. Amin, also gewissermaßen eine Umkehrung des Kuppelungsprozesses. Bezüglich der Einzelheiten der Darlegungen muß auf das Original verwiesen werden. (Gazz. chim. ital. 44. II. 503—16. 18/12. 1914. Turin. Univ.-Lab.) PRAGER.

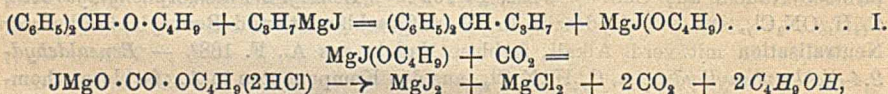
Frederick Daniel Chattaway und **Charles Frederick Byrde Pearce**, *2,4-Dichlorphenylhydrazin*. Diazotiert man 40 g 2,4-Dichloranilin, in 200 cem konz. HCl aufgeschlämmt, mit 22 g NaNO_2 in 60 cem W. und reduziert das Diazoniumsalz mit 120 g kristallisiertem SnCl_2 in 100 cem konz. HCl, so kristallisiert sofort ein Hydrochlorid aus, das beim Zers. mit KOH *2,4-Dichlorphenylhydrazin*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{Cl}_2 = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, Nadeln aus Ä., F. 94° , liefert. $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{HCl}$, farblose Tafeln aus W., zers. sich bei etwa 210° . Das Hydrazin zerfällt bei starkem Erhitzen langsam in 2,4-Dichloranilin, m-Dichlorbenzol, N und NH_3 und wird durch FEHLINGSche Lsg. zu m-Dichlorbenzol und N oxydiert. — *Acetyl-2,4-dichlorphenylhydrazin*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{ON}_2\text{Cl}_2 = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, aus molekularen Mengen 2,4-Dichlorphenylhydrazin u. Acetanhydrid, farblose Prismen aus A., F. 157° . — *Propionyl-2,4-dichlorphenylhydrazin*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Cl}_2$, mit Propionsäureanhydrid dargestellt, farblose Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 102° . — *Benzoyl-2,4-dichlorphenylhydrazin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Cl}_2$, aus dem Hydrazin, in W. aufgeschlämmt, und Benzoylchlorid unter Neutralisation mit verd. Alkali, farblose Nadeln aus A., F. 168° . — *Benzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$, aus den Komponenten in A., farblose, rhombische Tafeln aus A., F. 107° . — *Zimtaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}_2$, gelbliche, vierseitige, rhombische Tafeln aus Eg., F. 163° , wl. in sd. A. (Journ. Chem. Soc. London 107. 32—34. Januar. Oxford. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Frederick Challenger und **Charles Frederick Allpress**, *Organische Derivate des Wismuts*. Teil II. *Die Beständigkeit von Derivaten des fünfwertigen Wismuts*. (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 105. 2210; C. 1914. II. 1352.) Der oft leicht eintretende Übergang von Verb. des 5-wertigen in solche des 3-wertigen Wismuts regte zu einer Unters. der tertiären Bismutindihalogenide mit verschiedenen Halogenen an, bei welcher gefunden wurde, daß das stärker negative Halogen am Bi bleibt, während das andere als Arylhalogenid abgespalten wird. — *Diphenylchlorbismutin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClBi}$, aus 2 Mol. Triphenylbismutin und BiCl_3 in trockenem Ä., farblose Krystalle aus Bzl., F. 184 — 185° , zll. in Bzl., Chlf., wl. in Ä., PAe., wird durch feuchte Lösungsmittel oder A. zers.; zers. sich beim Aufbewahren unter B. von Benzol, das bei Einw. von konz. HCl schnell entsteht. — Aus einer Lsg. von 5 g *Triphenylbismutin* und 1,85 g JCl in trockenem Ä. scheidet sich schnell *Diphenylchlorbismutin* ab, während $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$, das wie auch in anderen Fällen als Dichlorid isoliert wird, in der Lsg. bleibt. — Unter gleichen Bedingungen entsteht aus 5 g *Triphenylbismutin* u. 2,35 g JBr *Diphenylbrombismutin*, gelbe Krystalle aus Chlf., F. 157° , und $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$. — *Diphenylcyanbismutin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NBi}$, aus 5 g *Triphenylbismutin* und 2,2 g Jodeyan in Bzl. beim Erhitzen, farblose Nadeln aus A., F. ca. 210° (Zers.), wl. in A., Bzl., swl. in Ä., PAe.; beim Einengen der alkoh. Lsg. entstehen HCN und *Triphenylbismutin*; w. konz. HCl macht Bzl. und HCN frei. — Bei Einw. von 5,8 g Jod auf 10 g *Triphenylbismutin* in trockenem Ä. entsteht ein roter Nd., F. ca. 194° , der mehr als 50% Jod enthält, durch warme Lösungsmittel zers. wird und mit HCl Benzol entwickelt; im Ä. suspendiert ist *Diphenyljodbismutin*, gelbe Nadeln, F. 134° , das in Chlf. mit Br *Phenylidibrombismutin*, F. 201 — 202° , gibt.

Aus 5 g *Tri- α -naphthylbismutin* und 1,95 g JCl in Ä. + Chlf. entstehen Di-

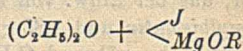
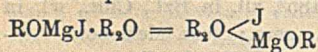
α -naphthylchlorbismutin, $\text{Bi}(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{Cl}$, gelb, zers. sich bei ca. 240° , und Jodnaphthalin; analog entsteht bei Anwendung von JBr *Di- α -naphthylbrombismutin*. — Bei Zusatz von 0,43 g Jod zu 1 g Tri- α -naphthylbismutin in Bzl., erhält man *Di- α -naphthyljodbismutin*, Wismutjodid und α -Jodnaphthalin. — Aus einem gemischten tertiären Bismutin, *Diphenyl- α -naphthylbismutin*, erzeugt JCl in Chlf. + Ä. α -Jodnaphthalin. — *Diphenylbrombismutin* wird durch JCl in *Phenylchlorbrombismutin*, BiCl_2Br und Jodbenzol verwandelt. — Mit Cyan, Cyanbromid u. Cyanamid konnte Triphenylbismutin nicht in Rk. gebracht werden. — Während Triphenylbismutindijodid äußerst unbeständig zu sein scheint, das Dibromid aber schon viel beständiger ist, verträgt das Dichlorid das Erhitzen im Rohr auf 100° , wird jedoch beim Kochen in Benzol unter B. von Diphenylchlorbismutin zers. (Journ. Chem. Soc. London 107. 16—25. Januar. Birmingham. Univ.) FRANZ.

A. Tschitschibabin, *Die Einwirkung von Kohlendioxyd auf Ätherate der Alkylmagnesiumhalogenverbindungen* (vgl. STADNIKOW, KUSMINA-ARON, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1247; C. 1913. I. 21). Die Einw. von CO_2 auf Ätherate der Organomagnesiumverb. kann durch folgenden Reaktionsverlauf erklärt werden. Beim Erhitzen der Organomagnesiumverb. mit *Benzhydroläthern* wird die Alkoxygruppe durch das Radikal der Organomagnesiumverb. ersetzt (I):



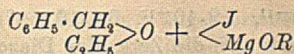
d. h. es bildet sich *Butylalkohol* und CO_2 . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 800 bis 802. 10/8. 1914.) SCHÖNFELD.

W. Tschelinzew, *Untersuchungen über die höheren Valenzbetätigungen organischer sauerstoffhaltiger Verbindungen. VI. Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs der Äther.* (V. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1917; C. 1914. I. 1827.) In Fortsetzung der früheren Unterss. wurde in der gleichen Weise — mit Hilfe von ROMgJ und unter den gleichen calorimetrischen Bedingungen — die höhere Valenzbetätigung der Äther untersucht. Die Verss. wurden mit Äther, Anisol, Phenetol und α - u. β -Naphthyläthyläther, ferner $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ usw. ausgeführt. Die Komplexverb. der Äther mit den Mg-Alkoholaten entsprechen der Formel:

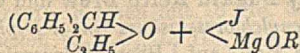


ROMgJ				W.	$t_n - t_o$ (+ Δt)	q	Versuch $\overset{Q}{\text{g-Mol}}$		
Mg	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$				cal.	Cal.	
0,578	5,9	1,42	1,79	742	0,161	-3,1	123	5,09	
0,602	5,8	1,52	1,87	745	0,165	-2,8	126	5,01	
								im Mittel 5,05	

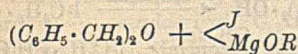
Bei Einw. von *Phenoläthern* auf ROMgJ erhält man gar keine thermischen Effekte. Der O dieser Verb. zeigt bloß schwache höhere Valenzbetätigung. Das gleiche gilt für *Diphenyläther*. Das Fehlen der höheren Valenzbetätigung ist auf den negativen Einfluß der Phenylgruppen zurückzuführen.



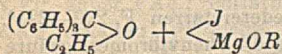
ROMgJ			R ₂ O	W.	t _n -t _o (+ Δt)	q	Versuch g-Mol.		
Mg	C ₆ H ₅ J	C ₂ H ₅ OH					cal.	Cal.	
0,407	5,3	0,82	2,38	824	0,100	+10,6	71,7	4,23	
0,615	5,5	1,23	3,54	822	0,145	+12,8	107	4,15	
								im Mittel 4,19	



ROMgJ			R ₂ O	W.	t _n -t _o (+ Δt)	q	Versuch g-Mol.		
Mg	C ₆ H ₅ J	C ₂ H ₅ OH					cal.	Cal.	
0,572	6,3	1,15	5,16	828	0,084	+19,2	50,0	2,06	
0,580	5,5	1,17	5,20	927	0,088	+22,0	49,5	2,02	
								im Mittel 2,04	



ROMgJ			R ₂ O	W.	t _n -t _o (+ Δt)	q	Versuch g-Mol.		
Mg	C ₆ H ₅ J	C ₂ H ₅ OH					cal.	Cal.	
0,598	6,0	1,16	4,93	831	0,044	+2,0	34,6	1,41	
0,599	6,0	1,16	4,94	832	0,062	+8,9	42,6	1,73	
								im Mittel 1,57	



ROMgJ			R ₂ O	W.	t _n -t _o (+ Δt)	q	Versuch g-Mol.	
Mg	C ₆ H ₅ J	C ₂ H ₅ OH					cal.	Cal.
0,575	5,6	1,11	6,90	826	0	0	0	0
0,604	5,8	1,16	7,25	828	0	0	0	0

Die höhere Valenzbetätigung der Äther ist demnach bedeutend schwächer als diejenige der Alkohole und Phenole. Bei Ggw. von H-Atomen erreicht die höhere Valenzbetätigung des direkt mit den H-Atomen verbundenen O-Atoms das Spannungsmaximum; die Spannung sinkt mit dem Ersatz der H-Atome durch Radikale, (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 889—95. 10/8. 1914. Organ.-chem. Lab. Univ. Moskau.)

SCHÖNFELD.

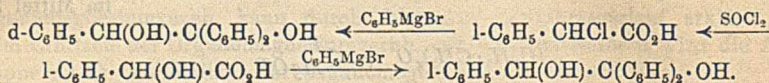
G. Calcagni, *Einwirkung der Phenole und der Alkohole auf Diazoessigester*. Zur Unters. der geringen H⁺-Ionenkonzentrationen dieser Hydroxylverbb. dient die Katalyse des Diazoessigesters nach dem Schema:



Die Zers. des Esters wird daneben in einem blinden Vers. in reinem W. bestimmt. Unter Berücksichtigung dieser Korrektur ergibt sich die Rk. als von der ersten Ordnung. Die Konzentrationen der H⁺-Ionen ergaben sich für verd. Lsgg. von Phenol, Brenzcatechin, Pyrogallol von der Ordnung 10⁻⁵ bis 10⁻⁶n. Die elektrolitischen Dissoziationskonstanten werden aus dem Leitvermögen von Phenol, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin bestimmt; sie sind

$3,3 \cdot 10^{-11}$, $4,7 \cdot 10^{-11}$, $4,6 \cdot 10^{-11}$, $2,9 \cdot 10^{-12}$, $6,0 \cdot 10^{-11}(?)$, $4,5 \cdot 10^{-10}$. Mannit und Erythrit üben keinen Einfluß auf die Zers. des Diazoessigesters aus, Glycerin, Glykol und Äthylalkohol einen negativen. Da auch bei diesen Alkoholen das Leitvermögen auf eine elektrolytische Dissoziation hinweist, so nimmt Vf. an, daß der positiv katalytische Einfluß der H^+ -Ionen hier durch den negativ katalytischen des gebildeten Anions kompensiert, bezw überkompensiert wird. (Gazz. chim. ital. 44. II. 447—55. 18/11. 1914. Asti. Chem. Lab. des R. Istituto Tecnico.) BYK.

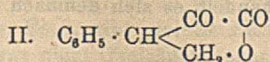
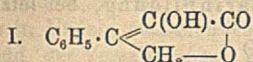
Alex. McKenzie, Harry Dugald Keith Drew und Gerald Hargrave Martin, Die Umwandlung der l-Phenylchloroessigsäure in d-Diphenylbernsteinsäure. Unter den Prodd. der Einw. von C_6H_5MgBr auf l-Phenylchloroessigsäure findet sich in kleiner Menge d-Diphenylbernsteinsäure, die durch Zusammentritt zweier Gruppen mit je einem asymm. C ohne Verlust der Aktivität gebildet wird. Als weiteres Prod. ist das d- α, β -Dioxy- α, β, β -triphenyläthan zu erwähnen, weil sein Spiegelbild aus l-Mandelsäure (Journ. Chem. Soc. London 97. 473; C. 1910. I. 1612) erhalten wurde, aus der auch l-Phenylchloroessigsäure entsteht:



Experimentelles. Zersetzt man das Prod. aus 10 g d,l-Phenylchloroessigsäure und 4 Mol. CH_3MgJ mit Eis und NH_4Cl und entfernt die entstandenen Glykole mit Ä., so läßt sich aus dem durch Ansäuern und Ausäthern isolierten Säuregemisch durch Dest. mit Dampf Hydratropasäure abtrennen. Von den nichtflüchtigen SS. bleibt β -Diphenylbernsteinsäure, Nadeln aus A., F. 228—230° als in Bzl. unl. zurück; die benzolische Lsg. enthält etwas α -Diphenylbernsteinsäure F. 181 bis 183° und nach dem Wiedererstarren F. 219—221°, Mandelsäure und Phenylchloroessigsäure. — Aus 12,5 g d,l-Phenylbromessigsäure u. 4 Mol. C_6H_5MgBr wurden Diphenyl, Phenol, α, β -Dioxy- α, β, β -triphenyläthan, Diphenylessigsäure, β -Diphenylbernsteinsäure (1,9 g) und α -Diphenylbernsteinsäure (1,8 g) erhalten; beim Arbeiten mit d,l-Phenylchloroessigsäure sind die Ausbeuten an den Diphenylbernsteinsäuren geringer. — 30 g l-Phenylchloroessigsäure u. 4 Mol. C_6H_5MgBr lieferten fast 30 g Diphenyl, 1,6 g d- α, β -Dioxy- α, β, β -triphenyläthan, $C_{30}H_{18}O_2$, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 128°, $[\alpha]_D = -228^\circ$ ($c = 1,32$ in Chlf.), 1 g β -Diphenylbernsteinsäure, 3,1 g Diphenylessigsäure und 0,2 g d-Diphenylbernsteinsäure, $C_{16}H_{14}O_4$, farblose Nadeln aus Bzl., F. 211,5° nach dem Zusammenschumpfen bei 170—171°, wl. in h. W., $[\alpha]_D^{15} = +348^\circ$ ($c = 1,07$ in A.). (Journ. Chem. Soc. London 107. 26—32. Januar. St. Andrews Univ. Dundee. Univ. College. London. BIRKBECK College.) FRANZ.

Norman Hall, James Edward Hynes und Arthur Lapworth, α -Oxy- β -phenylcrotonsäurelacton. Bei einem Vers., durch Erhitzen von α -Oximino- β -phenylpropionsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NOH) \cdot CO_2H$, mit Formaldehyd und HCl , zur Phenylbrenztraubensäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$, zu gelangen, wurde eine S. $C_{10}H_8O_8$ erhalten, die durch Kondensation von Formaldehyd und Phenylbrenztraubensäure entstanden sein mußte. Da diese Verb. mit $FeCl_3$ eine grüne Färbung gibt, bei der Oxydation keine Phthalsäure gibt, aus der Lsg. ihres Na-Salzes durch CO_2 gefällt wird, O-Acyl- und -Alkylderivate liefert, durch H_2O_2 zu Oxalsäure u. Benzoylcarbinol oxydiert wird und beim Erhitzen in Atropasäure, Styrol, CO u. CO_2 zerfällt, muß sie die Formel I. haben; die Ketoform (II.) scheint in größerer Menge nicht zu bestehen. Aus Phenylbrenztraubensäure und Piperonaldehyd oder Cuminaldehyd hat ERLÉNMEYER (LIEBIGS Ann. 333. 268; C. 1904. II. 1387) Verbb. mit ganz ähnlichen Eigenschaften erhalten, denen er zur Erklärung des Auftretens einer

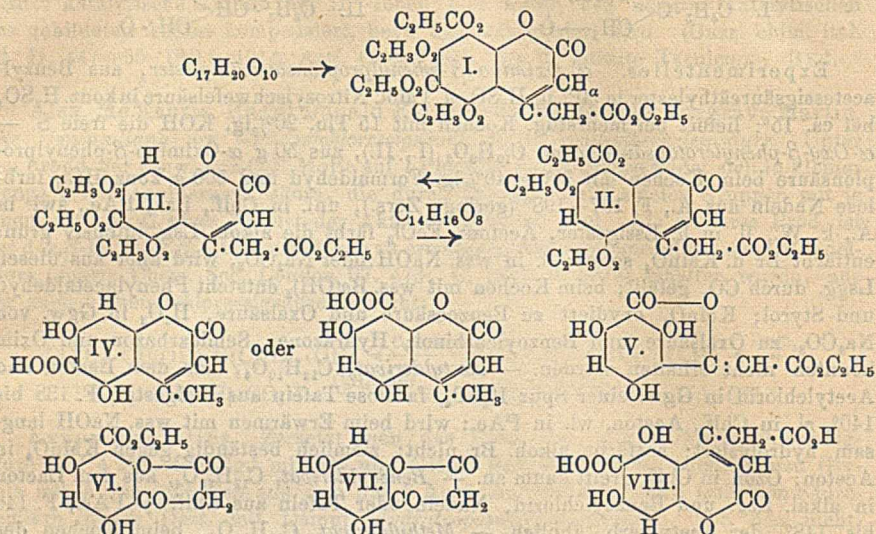
Isomerie als Stereoisomerie die Ketoform zugeschrieben hat; da aber nach dieser die B. der Acylverb. nicht in Übereinstimmung mit der bisherigen Erfahrung steht, dürfte eine genauere Unters. der Isomerie notwendig sein.



Experimentelles. α -Oximino- β -phenylpropionsäureäthylester, aus Benzylacetessigsäureäthylester in 90%ig. H_2SO_4 u. 1 Mol. Nitrosylschwefelsäure in konz. H_2SO_4 bei ca. 15°; liefert bei mehrstdg. Kochen mit 15 Tln. 20%ig. KOH die freie S. — α -Oxy- β -phenylcrotonsäurelacton, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$ (I., II.), aus 50 g α -Oximino- β -phenylpropionsäure beim Kochen mit 500 g 40%ig. Formaldehyd und 500 g konz. HCl, farblose Nadeln aus A., F. 197—198° (geringe Zers.), unl. in Chlf., Bzl., PAe., swl. in Ä., k. W., ll. in h. Essigester, Aceton; FeCl_3 färbt die alkoh. Lsg. intensiv grün; entfärbt Br u. KMnO_4 sofort; ll. in wss. NaOH oder Na_2CO_3 , wird aber aus diesen Lsgg. durch CO_2 gefällt; beim Kochen mit wss. Ba(OH)_2 entsteht Phenylacetaldehyd und Styrol; KMnO_4 oxydiert zu Benzoesäure und Oxalsäure, H_2O_2 in Ggw. von Na_2CO_3 zu Oxalsäure und Benzoylcarbinol; Hydrazone, Semicarbazon und Oxim konnten nicht erhalten werden. — Acetylderivat, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$, aus dem Lacton und Acetylchlorid in Ggw. einer Spur H_2SO_4 , farblose Tafeln aus Essigester, F. 138 bis 140°, zl. in Chlf., Aceton, wl. in PAe.; wird beim Erwärmen mit wss. NaOH langsam hydrolysiert; entfärbt alkoh. Br nicht; ziemlich beständig gegen KMnO_4 in Aceton; Ozon in Chlf. greift kaum an. — Benzoylderivat, $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_4$, aus dem Lacton in alkal. Lsg. und Benzoylchlorid, Nadeln oder Tafeln aus Chlf. + PAe., F. 146 bis 148°, der Acetylverb. ähnlich. — Methylderivat, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$, beim Kochen des Lactons mit Natriummethylat in Methylalkohol und CH_3J , gelbe Nadeln aus A., F. 81,5°, zll. in organischen Fl. außer PAe.; entfärbt alkoh. Br nur langsam. — Benzylderivat, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$, analog erhalten, gelbliche Tafeln, F. 69,5°. — α -Oxy- β -phenylbutyrolacton, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$, aus dem Na-Salz des α -Oxy- β -phenylcrotonsäurelactons in W. beim Schütteln mit fl. Na-Amalgam, Prismen aus A., F. 99°, oder Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 88—90°; liefert mit $\text{NaO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ein Na-Salz, Krystalle, F. 258—259°, das bei kurzem Kochen mit HCl das Lacton zurückliefert. (Journ. Chem. Soc. London 107. 132—42. Januar. Manchester. Univ. Chem. Labb.) FRANZ.

Hermann Leuchs und Rudolf Sperling, Umwandlungen des aus Acetondicarbonsäureester erhaltenen Esterlactons und Esters der Phloracetophenon-3- ω -dicarbonensäure. Die Acetylierung des Phloracetophenon-3- ω -dicarbonensäureesters, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (vgl. D. S. JERDAN, Journ. Chem. Soc. London 71. 1111), der durch Alkohol-anlagerung aus dem Lacton $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_7$ erhalten wird, lieferte neben einem Derivat des zurückgebildeten Lactons vom F. 197° ein Prod., das dem aus dem Ester $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ durch Acetylierung und H_2O -Abspaltung erhaltenen Derivat $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$ (vgl. auch LEUCHS und SIMON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1874; C. 1911. II. 679) in bezug auf Krystallform sehr ähnelte und ganz analog diesem bei der Verseifung mit HJ oder HBr die gleiche, wl. S. vom F. 300—302° ergab. Die nähere Unters. dieser S., für die früher die Formel $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$ angenommen wurde, zeigte, daß die Formel der S. in $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_6$ (Formel IV.) umzuändern ist. Erstens wird dieselbe durch Kochen mit alkoh. HCl nicht verestert, was für die Stellung des Carboxyls im Benzolkern zwischen zwei ortho-Substituenten spricht, nicht, wie angenommen, für die para-Brücke (vgl. C. 1911. II. 680), zweitens verliert dieselbe bei 300° CO_2 , eine Rk., die auch beim Erwärmen der in sauren Medien so beständigen S. mit Anilin schon bei 100° eintritt. Hierbei entsteht ein Prod., nicht von der erwarteten Formel $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_5 - \text{CO}_2 = \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5$, sondern von der um einen Acetylrest

reicheren $C_{10}H_8O_4$. Bei der Acetylierung des *Phloracetophenon-3- ω -dicarbonsäureesters*, $C_6H(OH)_3-2,4,6-(CO_2C_2H_5)-3-(CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5)-1$, bzw. des *Phloracetophenon-3,5- ω -tricarbonsäureesters*, $C_6(OH)_3-2,4,6-(CO_2C_2H_5)_2-3,5-(CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5)-1$, handelt es sich demnach um eine Cumarinbildung, bei letzteren nur



in einer Richtung verlaufend zu dem *4,6-Diacetyldioxy-cumarin- β -essig-3,5-dicarbonsäureester* (I), bei ersterem zur B. von *3- oder 5-Monocarbonsäureester* (Formel II. und III.). Der Körper $C_{10}H_8O_4$ ist demnach als *4,6-Dioxy- β -methylcumarin* aufzufassen. Die Verseifung des Acetylierungsprod. des *Phloracetophenon-3,5-dicarbonsäureesters*, $C_{14}H_{16}O_8$, lieferte einen carboxylfreien Körper $C_{12}H_{10}O_6$. Die Beobachtung der sehr stark sauren Eigenschaften des Lactons $C_{12}H_{10}O_7$ (sogar II. in wss. Na-Acetat) führte zu einer Vereinfachung seiner Reindarst. und Isolierung einiger Kondensationsnebenprod.: 1. Ein *Isomeres des Esters* $C_{14}H_{16}O_8$ von JERDAN. 2. Ein *Anhydrid* davon $C_{14}H_{14}O_7$. Gegenüber der Lactonformel von JERDAN (V.) halten die Vff. die Formel VI. für wahrscheinlicher. Die stark saure Gruppe dürfte durch Enolisierung oder Hydratisierung eines der beiden Carbonyle entstehen. Durch Verseifung des Lactons (VI.) mit HBr entstand: $C_9H_6O_5 + 2H_2O$ von der Formel eines *4,6- β -Trioxycumarins*. Acetylierung des Lactons (VI.) ergab: 1. Eine *Diacetylverb.* von noch saurem Charakter, bei deren Verseifung mit HBr ebenfalls die S. $C_9H_6O_5$ entstand neben einem wl., fluoreszierenden Körper $C_{12}H_8O_8$ von der Formel einer *4,6-Dioxy-cumarin- β -essig-3- oder -5-carbonsäure* (VIII.). 2. Ein *leuchtend gelbes Acetylderivat* von komplizierter Zus. Die schon von JERDAN ausgeführte Anlagerung von A. an das Lacton gab als Nebenprod. ein *Anhydrid* $C_{14}H_{14}O_7$ des *Phloracetophenondicarbonsäureesters*, das wiederum ein bei 162° schm. *Tri- oder Diacetylderivat* lieferte. Das Anhydrid kann auch aus dem Ester durch Behandeln mit H_2SO_4 dargestellt werden. Die nicht kristallisierenden Prodd. der Veresterung gaben bei der Acetylierung ein mit obigem Derivat (162°) isomeres Prod. (F. 155°), das sich wahrscheinlich von einem zweiten Anhydrid des Esters ableitet. Auf die komplizierte Natur dieser Anhydride konnte nicht näher eingegangen werden.

Diacetyl-4,6-dioxy-cumarin- β -essig-3(5?)-carbonsäureester, $C_{20}H_{20}O_{10}$, entsteht bei der Acetylierung des *Phloracetophenon-3- ω -dicarbonsäureesters*; farblose, schwere

glänzende Rhomboeder vom F. 142—143°, ll. in Bzl., Eg., Chlf. und h. A., wl. in Ä., unl. in W. und verd. Alkali. Er gibt: a) Bei der Oxydation mit KMnO_4 in Aceton den Körper $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{18}$, Prismen aus h. Bzl. und Eg. vom F. 169—170°, ll. in Chlf. und h. A., zll. in h. W. und Ä., wl. in h. Lg., ll. in wss. Soda; KHCO_3 gibt ein in Nadeln ausfallendes K-Salz; alkoh. FeCl_3 gibt violette Färbung; unter den Prodd. der Verseifung mit HBr bei 100° war nicht Oxalsäure nachzuweisen. — b) Beim Kochen mit HBr und Eg. *4,6-Dioxy- β -methylcumarin-3- oder -5-carbonsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_6$, Nadeln aus sd. Eg.; schm. bei 300—302° unter CO_2 -Entw., l. in h. Eg. und A., sonst fast unl., in Soda ll., FeCl_3 gibt Violettfärbung; außerdem wird diese S. erhalten durch Verseifung der nicht krystallisierenden Prodd. bei der Acetylierung des JERDANSchen Esters und aus dem bei 145° schm. Acetylderivat der S. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_{10}$; beim Kochen mit alkoh. HCl keine Veresterung. Diese S. gibt: a) Mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid erhitzt *4,6-Diacetyldioxy- β -methylcumarin-3- oder -5-carbonsäure*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_8$, Nadeln aus A. vom F. ca. 230° unter Zers., zll. in h. Eg., daraus in Blättchen krystallisierend, zwl. in A. von 78°, swl. in Chlf., Ä. und Bzl., l. in Soda. — b) im Wasserbade mit Anilin erhitzt unter CO_2 -Abspaltung *4,6-Dioxy- β -methylcumarin*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$, in Blättchen, die bei 277—279° unter Bräunung unscharf schmelzen, zll. in h. Aceton, A., Eg., Essigester; wl. in Ä., h. W. u. Bzl., fast unl. in PAe., l. in Soda, die wss. Lsg. reagiert ziemlich stark sauer; alkoh. FeCl_3 färbt violett. — Nach Verss. von R. W. Leuchs: *Phloracetophenon-3,5-dicarbon säureester*, durch Erhitzen von Phloroglucindicarbon säureester mit Acetylchlorid in Lg. bei Ggw. von FeCl_3 darstellbar; Nadeln vom F. 129° aus A.; beim Acetylieren ergibt derselbe einen Körper $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (oder $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$), vierseitige Tafeln vom F. 126—127° aus h. A.; sll. in Aceton und Eg., ll. in Bzl. und Chlf., zl. in Ä. und h. Lg.; der letztere gibt beim Verseifen, mit HBr in h. Eg.-Lsg.: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$, Nadeln vom F. 249—251° aus h. Eg., zl. in Aceton, A., Essigester, zwl. in Chlf., swl. in h. Bzl., Ä. und h. W., unl. in PAe., l. in Bicarbonat, mit Dioxymethylcumarin Erniedrigung des F. auf ca. 230°. — *Acetylderivat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6$ (oder $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_7$), in der Kälte schwer l., glänzende Prismen vom F. 128 bis 129° aus h. A., der F. der Substanz wird durch Beimengen des Derivats (138—140°) von $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ auf ca. 110° erniedrigt. — Das *Lacton von Jerdan*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_7$, dargestellt durch Na-Kondensation des Acetondicarbon säureesters in sd. Bzl., Krystalle vom F. 187° aus Eg., kaum l. in W., Ä., Lg., zwl. in h. Chlf. und Bzl., ll. in h. Eg. (ca. 7 Tle.), l. in Alkalien, Soda u. wss. Na-Acetatlg.; mit alkoh. FeCl_3 grünlichviolette Fl., mit HNO_3 keine Rotfärbung. — Nebenprodd. der Kondensation im Chlf.-Auszug der Essig- oder schwefelsauren Lsg.: $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_7$, schwach grünliche Nadeln vom F. ca. 243° unter Zers. aus h. Eg., l. in KOH mit gelber Farbe, ebenso in Vitriolöl, alkoh. FeCl_3 färbt braun. — $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_8$, aus h. A. in Form kurzer, massiver Prismen vom F. 192°, ll. in Chlf., h. Eg. und A., zwl. in Ä. und h. Bzl., l. in Soda mit gelber Farbe, alkoh. FeCl_3 ; rotviolette Färbung. — Die Verseifung des Lactons $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_7$ in Eg. mit HBr ergibt: *4,6- β -Trioxycumarin*, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$, Nadeln aus W., die unter Zers. und Braunfärbung von 210° an sintern und bei 240—250° geschmolzen sind, ll. in A., zl. in Aceton, Eg.; swl. in Ä. u. Chlf., swl. in h. W., unl. in wss. Na-Acetatlg.; l. in Soda, durch SS. wieder daraus fällbar, die wss. Lsg. gibt mit FeCl_3 tintenartige Färbung und reagiert gegen Lackmus sauer. — Bei der Acetylierung des Lactons entstehen: 1. Eine *Verb.* $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_9$ oder $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_{10}$, aus sd. Eg. oder Essigsäureanhydrid Nadeln, die von 185° an sintern und bei 196—197° schm.; in h. Lg. und in Ä. swl., in Chlf. ll., l. in Sodalsg., unl. in Na-Acetatlg.; alkoh. FeCl_3 gibt braune Enolrk.; *beim Verseifen* in h. Eg. mit HBr entsteht neben der S. $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_5$ wahrscheinlich *4,6-Dioxycumarin- β -essig-3- oder -5-carbonsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_9$, Blättchen aus h. Eg., die unter Rotfärbung und Zers. bei 260° schm.; swl. in h. Bzl. und Aceton, letzteres gibt

eine blau fluoreszierende Fl. — 2. $(C_{16}H_{12}O_8)_x$ oder $(C_{18}H_{14}O_9)_x$, gelbe Nadeln vom F. ca. 237° aus h. Eg., zl. in Chlf., swl. in h. A., unl. in Soda, l. in NH_3 mit gelber, in KOH mit himbeerroter Farbe; keine Enolrk., l. in Vitriolöl mit eosinroter, noch bei 240° beständiger Farbe. Bei der Verseifung mit HJ entsteht eine *Verbindung* $C_{17}H_{14}O_9(?)$, Nadeln, in den meisten Mitteln nicht oder kaum l. — Die schon von JERDAN ausgeführte *Alkoholanlagerung an das Lacton* $C_{12}H_{10}O_7$ lieferte neben dem *Ester* $C_{14}H_{16}O_8$, prismatische Säulen vom F. 92–93°, sl. in Chlf., Aceton, Bzl., Essigester und h. A., zll. in Eg., w. Ä. u. sd. Lg., wl. in k. Lg., l. in wss. Soda-lsg., unl. in Acetat-lsg., durch Verseifung Rückbildung in das Lacton, ein *amorphes Prod.*, das bei der Acetylierung einen *Körper* $C_{18}H_{18}O_9$ oder $C_{20}H_{20}O_{10}$ lieferte, Blättchen aus h. A. vom F. 154–155°, ll. in Aceton, Eg., Bzl., schwer l. in A., wl. in Ä., swl. in PAe.; alkoh. $FeCl_3$ keine Farbänderung. — Außerdem ein *Anhydrid* $C_{14}H_{14}O_7$, Nadeln vom F. 175–176°, ll. in Chlf., zll. in Eg. und Aceton, swl. in Ä., h. Lg. u. W., l. in Soda mit gelber Farbe, mit alkoh. $FeCl_3$ rotviolette Fl. Dieser Körper liefert a) bei der *Acetylierung* eine *Verb.* $C_{18}H_{18}O_9$ oder $C_{20}H_{20}O_{10}$, farblose Rhomboeder oder massive Tafeln vom F. 161–162°; ll. in Chlf., schwerer in Aceton, Essigester, Bzl., Eg., zwl. in A., swl. in Ä. und h. Lg. KOH nimmt es nicht auf, alkoh. $FeCl_3$ keine Wrkg. — b) Bei der Verseifung ebenso über das letzterwähnte Acetylchlorid, in Eg. mit HBr die S. $C_6H_6O_6$. — Beim 1-stdg. Erhitzen auf 160–170° des Lactons und Esters von JERDAN, sowie des Esters $C_{17}H_{20}O_{10}$ mit H_2O erhält man *Phloracetophenon*, $C_8H_8O_4 + H_2O$, Nadeln aus h. W.; nach dem Sintern von 200° schm. dieselben bei 218° (unkorr.) zu einem roten Öl, nicht besonders l. in wss. Na-Acetat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 135–52. 6/2. [18/1.] Chem. Inst. der Univ. Berlin.) PFLÜCKE.

L. Francesconi und E. Sernagiotto, *Über die Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf β -Phellandren und über den Mechanismus der Umlagerung der Terpene durch Säuren.* Aus β -Phellandren waren bisher keine festen, wohldefinierten Halogenwasserstoff-Additionsprodd. erhalten worden. Die Vff. haben nun bei der Behandlung von β -Phellandren (verwendet wurde die β -Phellandrenfraktion von Bupleurumöl) mit alkoh. HCl neben einem öligen Prod. *Terpinendichlorhydrat*, $C_{10}H_{18}Cl_2$ (F. 51–52°; inaktiv) erhalten.

Auf Grund einer Betrachtung des Verhaltens der verschiedenen Terpene gegenüber HCl gelangen die Vff. zu folgendem Resultat: Hinsichtlich ihrer Umwandlung in α -Terpinen oder dessen Dichlorhydrat zerfallen die Terpene in drei Gruppen; die Umwandlung kann erfolgen:

I. durch direkte Sättigung von Doppelbindungen oder durch Sprengung von Ringen nach der Regel, daß sich das Halogen an das wenigst hydrierte C-Atom lagert (β -Terpinolen, β -Terpinen, Sabinen).

II. unter intermediärer B. von Dipenten, also unter vorgängiger Wanderung der Doppelbindungen (Dipenten, Limonen, β -Pinen).

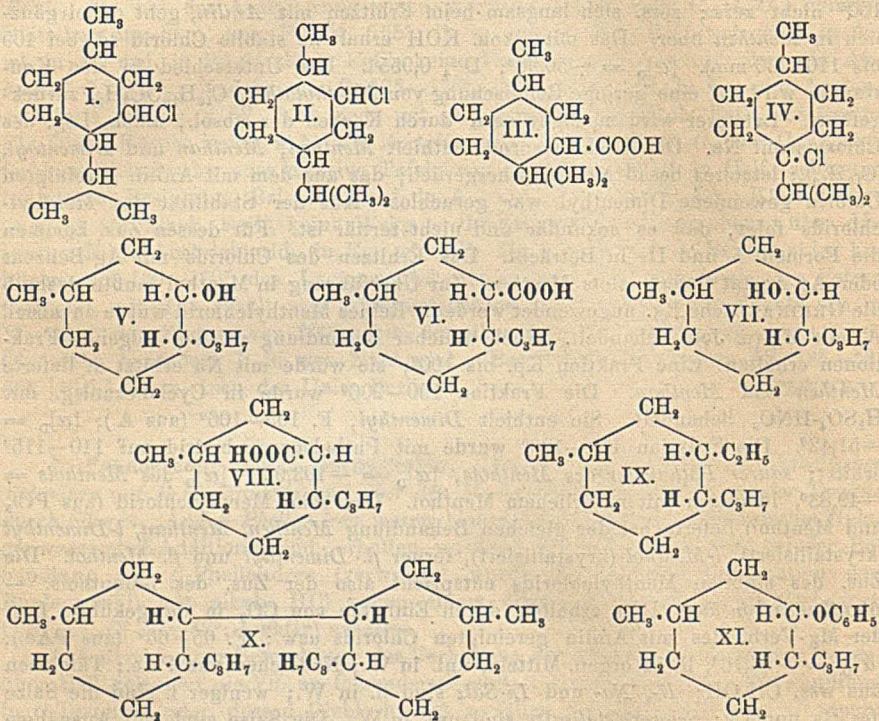
III. unter einer von der vorstehenden verschiedenen Art der Wanderung der Doppelbindungen (β -Phellandren).

Immer aber beruht die Umwandlung in α -Terpinen, bezw. dessen Dichlorhydrat darauf, daß sich HCl (unter Ringsprengung oder unter Lösung von Doppelbindungen) in der Weise addiert, daß das Halogen sich an das wenigst hydrierte C-Atom lagert. Unter der Einw. HCl-aspaltender Agenzien hat das Halogen die Neigung, Doppelbindungen wiederherzustellen und sich dabei mit einem H-Atom des stärksthidrierten C-Atoms oder bei Gleichheit der Bedingung mit Ringwasserstoff zu vereinigen. (Gazz. chim. ital. 44. II. 456–62. 18/11. 1914. Cagliari. Univ.-Lab.)

N. Kurssanow, *Über Menthol und Mentholderivate*. Das mit Hilfe von Anilin dargestellte stabile *Menthylchlorid* (KONDAKOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 1619) ist ganz rein, während das mit alkoh. KOH gewonnene Chlorid (KURSSANOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 33. 289; C. 1901. II. 346) Menthyläthyläther enthält. — *Menthylchlorid*, erhalten durch Zugabe von Menthol in Bzl. zu PCl_5 unter Eiskühlung; $K_{p,31}$ 107—112°; $[\alpha]_D^{20} = -9,32^\circ$. Das Chlorid wurde mit *Anilin* auf 160—170° erhitzt und der Dest. unterworfen. Bei nochmaliger Behandlung mit Anilin lieferte das Chlorid *Menthen* und unzers. *Menthylchlorid*, $K_{p,32}$ 111—112°; $[\alpha]_D = -51,23^\circ$; D_4^0 0,9565; angenehm riechende Fl.; wird durch alkoh. KOH bei 100° nicht zers.; zers. sich langsam beim Erhitzen mit *Anilin*, geht dabei gänzlich in *Menthen* über. Das mit alkoh. KOH erhaltene stabile Chlorid sd. bei 109 bis 110° (30 mm). $[\alpha]_D = -50,96^\circ$; D_4^0 0,9554. Der Unterschied in den Konstanten wird auf eine geringe Beimischung von *Menthyläther*, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OC}_2\text{H}_5$, zurückgeführt. Letzterer wird nachgewiesen durch Kochen der absol., alkoh. Lsg. des Chlorids mit Na. Das Reaktionsprod. enthielt *Menthen*, *Menthan* und *Dimenthyl*, $(\text{C}_{10}\text{H}_{19})_2$; letzteres besaß Menthyläthergeruch; das aus dem mit Anilin gereinigten Chlorid gewonnene Dimenthyl war geruchlos. Aus der Stabilität des Menthylchlorids folgt, daß es sekundär und nicht tertiär ist. Für dessen Zus. kommen die Formeln I. und II. in Betracht. Das Erhitzen des Chlorids mit Ag-Benzoeat oder Ag-Acetat lieferte stets *Menthen*. Zur Überführung in Menthol mußte deshalb die GRIGNARDSche Rk. angewendet werden. Reines Menthylchlorid wurde in absol. Ä. mit Mg (u. Jod) behandelt. Nach üblicher Behandlung wurden folgende Fraktionen erhalten: Eine Fraktion K_p bis 100°; sie wurde mit Na erhitzt u. lieferte *Menthen* und *Menthan*. Die Fraktion 190—200° wurde in Cyclohexanlsg. mit $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ behandelt. Sie enthielt *Dimenthyl*, $F. 105\text{—}106^\circ$ (aus A.); $[\alpha]_D = -51,42^\circ$. Die Fraktion 110—190° wurde mit Phthalsäureanhydrid auf 110—115° erhitzt; *saurer Phthalester des Menthols*, $[\alpha]_D = -103,92^\circ$. $[\alpha]_D$ des *Menthols* = $-49,83^\circ$, identisch mit natürlichem Menthol. Das rohe Menthylchlorid (aus PCl_5 und Menthol) lieferte bei der gleichen Behandlung *Menthen*, *Menthan*, *l-Dimenthyl* (krystallisiert), *l-Menthol* (krystallisiert), ferner *fl. Dimenthyl* und *fl. Menthol*. Die Zus. des stabilen Menthylchlorids entspricht also der Zus. des *l-Menthols*. — *Menthancarbonsäure* (III.) erhalten durch Einleiten von CO_2 in die gekühlte Lsg. der Mg-Verb. des mit Anilin gereinigten Chlorids usw.; $F. 65\text{—}66^\circ$ (aus PAe.); $[\alpha]_D = -54,16^\circ$; ll. in organ. Mitteln, unl. in W.; Nadelchen aus PAe.; Täfelchen aus wss. CH_3OH ; *K-, Na- und Li-Salz* sind ll. in W.; weniger l. sind die Salze des Ba und Ca; *Schwermetallsalze* sind unl. in W. Die Salze sind, mit Ausnahme des Mg-, Ag-, Ba- und Sr-Salzes, l. in Bzl., Lg., Ä. Die aus dem rohen Chlorid dargestellte Mentancarbonsäure enthielt eine Beimischung einer fl. S.; als Nebenprod. bildeten sich Menthen, Menthan, fl. u. festes Dimenthyl. Die fl. Mentancarbonsäure bildet sich aus dem unbeständigen Chlorid.

Über die Raumstruktur des Menthols u. einiger Mentholderivate. Das durch Einw. von PCl_5 auf Menthol erhaltene rohe *Menthylchlorid* besteht aus einem Gemisch von mindestens 2 sek. Chloriden (I., II.) und enthält vielleicht eine Beimischung des tertiären Chlorids (IV.). Ein sek. Chlorid entspricht dem festen Dimenthyl, das andere dem fl. Dimenthyl. Aus dem rohen Chlorid erhält man nur 2 *Menthancarbonsäuren*, eine fl. u. eine feste (die Unters. ist nicht abgeschlossen); folglich enthält auch das Chlorid nur 2 stereoisomere Formen: eine stabile und eine instabile. Die B. von 2 Isomeren wird leicht durch die Annahme erklärt, daß bei Einw. von PCl_5 auf Menthol nur diejenigen Gruppen eine räumliche Verschiebung erleiden, deren C-Atom mit dem an der Rk. teilnehmenden Hydroxyl verbunden ist, während die übrigen asymm. C-Atome unverändert bleiben. Die beiden Stereoisomeren unterscheiden sich dadurch, daß sich in dem einen Isomeren

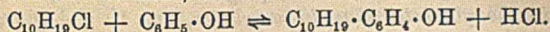
das Cl in *cis*-, im anderen in *trans*-Stellung befindet. Die *trans*-Form entspricht dem stabilen, die *cis*-Form dem labilen Chlorid. Das *trans*-Chlorid geht bei der GRIGNARDSchen Rk. in natürliches l-Menthol über. Folglich befindet sich im l-Menthol das Hydroxyl u. das benachbarte tertiäre H-Atom in *trans*-Stellung (V.). Für die *Menthancarbonsäure* vom F. 65–66° ergibt sich die Strukturformel VI. Das fl. *Menthol* (VII.) u. die fl. *Menthancarbonsäure* (VIII.) sind die entsprechenden *cis*-Formen. — *Äthylmenthan*, erhalten durch Einw. von Zinkäthyl auf stabiles Menthylchlorid (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 33. 301; C. 1901. II. 347) hat die Zus. IX. — *Festes Dimenthyl* entspricht der Formel X.



Menthylphenyläther, erhalten durch Erhitzen von 5 g K in 40 g *Menthol* bis zur Lsg. des K; nach Abkühlen wurde 0,2 g Naturkupfer (vgl. ULLMANN, SPONAGEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2211; C. 1905. II. 321) und 27 g *Jodbenzol* zugesetzt und auf 140–160° erhitzt. Das Reaktionsprod. enthielt *Benzol*, *Menthol* und *Menthylphenyläther* u. *Menthon* (Semicarbazon, F. 182–184°). Der *Menthylphenyläther* (XI.) bildet Nadeln aus wss. A.; Kp.₁₁ 150–151°; F. 52–53°; ll. in organ. Lösungsmitteln; riecht schwach aromatisch; wird bei 150° durch metallisches Na nicht verändert. Bei Abwesenheit von Cu entsteht kein Phenyläther. Mit C_6H_5Br verläuft die Rk. langsamer, sie führt ebenfalls zur B. des *Menthylphenyläthers*; letzterer bildet sich auch mit Na-Mentholat. Mit Hilfe der Rk. von ULLMANN u. SPONAGEL können auch *fettaromatische Äther* dargestellt werden. Der Vf. verwendete die Rk. zur Darst. von *Phenetol* (aus KOC_6H_5 , C_6H_5J und Naturkupfer; Ausbeute 35% *Phenetol*). Durch Erhitzen von *Menthylphenyläther* u. rauchender HCl auf 170° geht dieser in unbeständiges *Menthylchlorid* und in *Menthylphenol*, $C_{10}H_{18} \cdot C_6H_4 \cdot OH$, über (daneben bildet sich *Phenol*); Kp.₁₁ 179–186°; zähfl. M.; erstarrt zu einer glasartigen M.; optisch-inaktiv; bildet fast unl. Alkaliphenolate.

Das Menthylphenol ist wahrscheinlich ein Gemisch von Isomeren. Aus der PAe.-Lsg. wurden mit Phenylisocyanat zwei *Phenylurethane* erhalten: *Phenylurethan vom F. 141°*; kleine Schuppen aus CH_3OH ; optisch-inaktiv; *Phenylurethan vom F. 136°*; Nadeln aus CH_3OH .

Die Isomerisation von Menthylphenyläther zu Menthylphenol wird auf eine Rk. zwischen Menthylchlorid und Phenol zurückgeführt. Durch Einw. von Menthylchlorid auf Phenol bei Ggw. von HCl bei 165–170° erhält man *Menthylphenol*. *Phenylurethan*, F. 141°. — Mit HCl erhitzt, geht Menthylphenol in *Menthylchlorid* und *Phenol* über; die Rk. ist also eine umkehrbare:



HCl wirkt also katalytisch; es genügen HCl-Spuren zur Durchführung der Rk. Sorgt man dafür, daß die gebildete HCl entfernt wird, so kann man die Ausbeute an Menthylphenol bedeutend erhöhen. Aus stabilem Menthylchlorid wurde auf diese Weise (Erhitzen mit Phenol während 16 Stdn.) schwach *linksdrehendes Menthylphenol* erhalten; es besteht ebenfalls aus einem Gemisch von Isomeren. Wird das Gemisch des stabilen Chlorids mit Phenol nur 8 Stdn. erhitzt, und verbleibt die HCl im Reaktionsgemisch, so erhält man inaktives Menthylphenol. Durch die Einw. von HCl wird das stabile Chlorid in das labile übergeführt. — Die Umwandlung von Phenoläthern in Phenolhomologe wurde nicht nur am Menthylphenyläther beobachtet; auch *Phenetol* bildet beim Erhitzen mit HCl *Äthylphenol*, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 815–45. 10/8. 1914. Organchem. Lab. der Techn. Hochschule. Moskau.) SCHÖNFELD.

Thomas Stewart Patterson und Dorothy Christina Patterson, *Studien über optische Superposition*. Teil IV. *l-Menthylamintartrate und Dimethoxybernsteinsäure-l-amylester*. (Teil III: Journ. Chem. Soc. London 91. 705; C. 1907. II. 9.) Die verschiedenen Größen der physikalischen Konstanten der Fumar- und Maleinsäure lassen erkennen, welchen Einfluß die Lagerung der Atome in der Molekel auf die physikalischen Eigenschaften hat. Es ist daher von vorneherein nicht zu erwarten, daß das VAN'T HOFFSche Prinzip der optischen Superposition richtig ist. Tatsächlich sind denn auch zahlreiche Abweichungen bekannt geworden. Gelegentliche Übereinstimmungen (TSCHUGAJEW, GLEBKO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2752; C. 1913. II. 1729) mit dem Prinzip können nicht als Beweis angesehen werden, sondern müssen als zufällig im Sinne des Prinzips betrachtet werden, was an einem gedachten Beispiel eingehend dargelegt wird. Neue Unters. über die drei Di-l-menthylamintartrate haben ergeben, daß die molekulare Drehung des Mesotartrats in Methylalkohol um 22° von dem Mittelwert der $[\text{M}]$ des d- und l-Tartrats abweicht. Bei den drei Dimethoxybernsteinsäure-l-amylestern ist der Unterschied geringer, er nimmt sogar bei steigender Temp. ab und verschwindet, wie durch Extrapolation gefunden wurde, bei etwa 140°; da sich die beiden Temperaturrotationskurven diesem Punkte aber nicht asymptotisch nähern, muß der Unterschied oberhalb dieser Temp. mit entgegengesetztem Vorzeichen wieder erscheinen. Dieses Verhalten spricht stark gegen das Prinzip. Es ist auch zu beachten, daß die D. des Mesoesters bei 20° merklich größer ist als die fast gleichen D.D. des d- und l-Esters; die D. des ersteren nimmt jedoch mit steigender Temp. schneller zu als die der beiden anderen Ester, so daß bei etwa 130° alle 3 D.D. einander gleich werden; oberhalb dieser Temp. dürfte das umgekehrte Verhältnis eintreten. — Die Änderung der Drehung des d-Dimethoxybernsteinsäure-dimethylesters im homogenen Zustande, in Nitrobenzol und Äthylenbromid mit der Temp. erfolgt ähnlich wie beim d-Weinsäureäthylester (Journ. Chem. Soc. London 103. 157; C. 1913. I. 1948).

Experimentelles. *Di-l-menthylamin-d-tartrat*, $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_6$, Krystalle aus A. +

Ä., F. 198° nach dem Dunkelwerden bei 190°, $[\alpha]_D^{22.6} = -12,585^\circ$ (c = 1,3111 in Methylalkohol). — *Di-l-menthylamin-l-tartrat*, $C_{24}H_{40}O_6$, Krystalle aus A. + Ä., F. 194°, ll. in A., $[\alpha]_D^{20.7} = -42,005^\circ$ (c = 1,3111 in Methylalkohol). — *l-Weinsäure*, $[\alpha]_D^{19.5} = -13,4^\circ$ (2,463 g in 26,3 ccm wss. Lsg.). — *Di-l-menthylaminmeso-tartrat*, $C_{24}H_{42}O_6$, Krystalle aus A., F. 218°, $[\alpha]_D^{22} = -32,07^\circ$ (c = 1,3111 in Methylalkohol). — *d-Dimethoxybernsteinsäuredimethylester*, F. ca. 49°, Kp.₁₆ 135°, D.¹⁵ 1,178°, D.¹⁰⁰ 1,088, D.¹⁸² 0,998; $[\alpha]_D^{15} = +86,2^\circ$, $[\alpha]_D^{100} = +78,7^\circ$, $[\alpha]_D^{182} = +73,00^\circ$; $[\alpha]_D^{14.9} = +74,3^\circ$, $[\alpha]_D^{100} = +71,00^\circ$ (p = 9,016 in Äthylenbromid); $[\alpha]_D^{-10.6} = +114,5^\circ$, $[\alpha]_D^{18.4} = +104,0^\circ$, $[\alpha]_D^{159.5} = +72,7^\circ$ (p = 9,102 in Nitrobenzol). — *d-Dimethoxybernsteinsäuredi-l-amylester*, aus 10 g d-Dimethoxybernsteinsäure und 50 g l-Amylalkohol beim Einleiten von HCl erst 24 Stdn. in der Kälte und dann 3–4 Tage bei fast 100°, Kp.₅ ca. 170°, D.¹⁵ 1,0171, D.⁷⁴ 0,9677, D.¹⁸⁶ 0,9157; $[\alpha]_D^{15} = +77,62^\circ$, $[\alpha]_D^{74} = +72,33^\circ$, $[\alpha]_D^{186} = +66,01^\circ$. — *l-Weinsäuredimethylester*, aus Natriumammonium-l-tartrat und Methylalkohol beim Einleiten von HCl. — *l-Dimethoxybernsteinsäuredimethylester*, aus l-Weinsäuredimethylester, CH_3J u. Ag_2O , Krystalle aus Ä. + PAe., F. 52°, Kp.₉ 125–135°, $\alpha_D^{59} = -28,255^\circ$ (30,48 mm); liefert bei der Hydrolyse mit $Ba(OH)_2$ *l-Dimethoxybernsteinsäure*, F. 154°. — *d-Dimethoxybernsteinsäuredi-l-amylester*, Kp.₃ ca. 160°, D.¹⁷ 1,0155, D.^{81.5} 0,961, D.¹⁸⁷ 0,915; $[\alpha]_D^{17} = -71,21^\circ$, $[\alpha]_D^{81.5} = -64,83^\circ$, $[\alpha]_D^{187} = -58,98^\circ$. — *Mesodimethoxybernsteinsäuredimethylester*, aus 50 g Ag_2O , 205 g CH_3J und 24 g Silbermesotartrat auf dem Wasserbade in $\frac{1}{2}$ Stde., Krystalle aus Ä., F. 68°, swl. in PAe.; bei der Hydrolyse mit wss. NaOH entsteht *Mesodimethoxybernsteinsäure*, Krystalle aus W., F. 161°, sll. in W. — *Mesodimethoxybernsteinsäuredi-l-amylester*, Kp.₃ 155°, D.¹⁷ 1,0196, D.⁸⁰ 0,9819, D.^{91.6} 0,9544; $[\alpha]_D^{17} = +3,84^\circ$, $[\alpha]_D^{80} = +3,73^\circ$, $[\alpha]_D^{91.6} = +3,65^\circ$. (Journ. Chem. Soc. London 107. 142–55. Januar. Glasgow. Univ. Organ.-Chem. Abt.)

FRANZ.

Charles E. Burke und Charles C. Scallione, *Untersuchungen über das Öl des schwarzen Salbei*. Blätter und junge Zweigspitzen des schwarzen Salbei, *Ramona stachoides*, wurden der Wasserdampfdest. unterworfen und ergaben 0,90% ätherisches Öl mit folgenden Konstanten: D.¹⁵ 0,8979, $\alpha_D = 24,4^\circ$, $n_D = 1,4729$, SZ. 2,2, EZ. 1,6, unl. in 70%igem A., beim Abkühlen auf -20° scheidet sich nichts aus. Das Öl wurde der exakten fraktionierten Dest. unterworfen, die Fraktionen nach näher angegebenen Verf. untersucht. Aus den erhaltenen Resultaten schließen die Vf., daß das Öl des schwarzen Salbei aus 6,0% Pinen, 30% Cineol, 25,0% Dipenten, Terpinen etc., 8,0% Thujon, 25,0% Campher und 5,0% Harz besteht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 804–6. Oktober [22/6.] 1914. Berkeley. Chem. Lab. der California Univ.)

GRIMME.

A. W. Schorger, *Coniferenöle*. II. Mitteilung. *Nadel-, Zweig- und Rindenöle der Weißfichte*. (I. Mitteilung vgl. S. 607.) Als Ausgangsmaterial dienten die frischen, Nadeln tragenden Zweige und Zweigrinde der Weißfichte (*Abies concolor* [Gord.] Parry). a) *Nadel- und Zweigöl*. Grünlichgelbes Öl mit grüner Fluorescenz mit folgenden Konstanten: D.¹⁵ 0,8720–0,8777, $n_D^{15} = 1,4786$ –1,4790, $\alpha_D^{15} = -20,11^\circ$ bis $-27,94^\circ$, SZ. 1,06–1,81, EZ. 12,52–24,03, EZ. nach dem Acetylieren 47,84–55,51, Acetat 7,65–10,57%, freie Alkohole 7,65–10,57%, Gesamtalkohole 13,39–15,56%, Ölausbeute aus dem Rohmaterial 0,029–0,272% im Mittel 0,128%. — b) *Rindenöl*. Aussehen wie das Nadel- und Zweigöl. Konstanten: D.¹⁵ 0,8702 bis 0,8767, $n_D^{15} = 1,4809$ –1,4833, $\alpha_D^{15} = -20,15$ bis $-20,95^\circ$, SZ. 0,87–1,22, EZ. 6,43–6,88, EZ. nach dem Acetylieren 20,45–23,34, Acetat im Mittel 2,33% freie Alkohole 4,24%, Gesamtalkohole 6,08%, Ölausbeute 0,095%. Die Öle wurden der fraktionierten Dest. unterworfen und die einzelnen Fraktionen analysiert. Die

erhaltenen Resultate ergaben folgende %ige Zus. der Öle (die ersten Zahlen gelten für Nadel- und Zweigöl, die eingeklammerten für Rindenöl): 1- α -Pinen 12 (9), 1-Camphen 8 (—), 1- β -Pinen 42 (60), 1-Phellandren 15 (—), Dipenten — (12—13), Ester 6,5 (2,5), freies Borneol 9,5 (4,5), „Grünöl“ 3 (5). (Journ. of Ind and Engin. Chem. 6. 809—10. Oktober [15/8.] 1914. Madison. Forest Prod. Lab. des Forest Service. U. S. Dept of Agriculture.) GRIMME.

A. W. Schorger, *Coniferenöle*. III. Mitteilung. *Nadel- und Zweigöle, sowie Zapfenöle der Gelbfichte und der Zuckerfichte*. (II. Mitteilung siehe vorst. Ref.) Die Öle aus reinen Nadeln, sowie aus nadeltragenden jungen Zweigen der Gelbfichte (*Pinus ponderosa* Laws.) sind entweder leuchtend gelb oder grün, wobei zu bemerken ist, daß die gelben Öle bei mehrtägigem Belichten allmählich grüne Farbe annehmen. Alle zeichnen sich durch grüne Fluorescenz aus. Das Zapfenöl ist lichtgrün. Das Nadel- und Zweigöl der Zuckerfichte (*Pinus lambertiana* Dougl.) variiert in der Farbe zwischen Citronengelb, Tiefrotlichgelb u. Lichtgrün-bis Grünlichgelb, während das Zapfenöl lichtgrün ist. Nachstehend die ermittelten Konstanten:

Ermittelte Konstanten	Gelbfichte			Zuckerfichte	
	Nadelöl	Nadel- und Zweigöl	Zapfenöl	Nadel- und Zweigöl	Zapfenöl
D. ¹⁵	0,8718—0,8849	0,8755—0,8844	0,8757	0,8676—0,8738	0,8692
n _D ¹⁵	1,4789—1,4832	1,4805—1,4837	1,4789	1,4777—1,4795	1,4771
α_D^{20}	—15,73 bis —19,59°	—15,94 bis —17,26°	—11,48°	—11,07 bis —16,50°	—23,18°
SZ.	0,85 — 2,36	0,67 — 0,87	1,27	0,68 — 2,38	0,63
EZ.	3,88 — 7,83	5,89 — 8,10	7,20	2,22 — 5,91	3,75
EZ. nach dem Acetylieren	24,11 — 34,18	25,14 — 35,68	22,41	23,25 — 32,04	17,04
Acetat (%).	1,41 — 2,74	2,06 — 2,84	—	0,78 — 2,07	—
Freie Alkohole (%).	5,13 — 8,20	5,14 — 8,08	—	4,84 — 8,01	—
Ölausbeute (%).	0,040— 0,115	0,084— 0,126	0,063	0,045— 0,120	0,318

Die Öle wurden der fraktionierten Dest. unterworfen, Die genaue Unters. der einzelnen Fraktionen ergab für die einzelnen Öle folgende %ig. Zus.:

	Gelbfichte		Zuckerfichte	
	Nadel- und Zweigöl	Zapfenöl	Nadel- und Zweigöl	Zapfenöl
Furfurol	—	Spuren	Spuren	Spuren
1- α -Pinen	2	6	21	22
1-Camphen	—	—	—	21
1- β -Pinen	75	60	51	39—40
Dipenten	6	12—13	12	4—5
Ester (als Bornylacetat)	2	2,5	1,5	1,5
Freie Alkohole (1-Borneol).	7	4	8	3,5
„Grünöl“	3	3—4	1	—
Sesquiterpene	—	—	—	1
Verlust	5	10	7	7

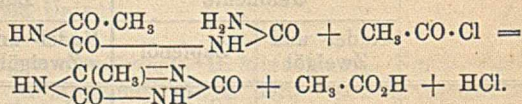
(Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 893—95. November [1/10.] 1914. Madison. Forest Prod. Lab. des Forest Service, U. S. Dept. of Agriculture.) GRIMME.

M. Padoa, *Über das Decacyclen und seine angebliche Fähigkeit, Graphit zu lösen.* (Gazz. chim. ital. 44. II. 517—20. — C. 1911. I. 1411.) PRAGER.

Em. Bourquelot, *Biochemische Synthese der Glucoside und Polysaccharide. — Umkehrbarkeit der Enzymwirkungen.* Vf. gibt einen kurzen Überblick über die Ergebnisse der von ihm in Gemeinschaft mit seinen Schülern auf diesem Gebiete erzielten Resultate. Diese Arbeiten zerfallen in die folgenden 5 Abschnitte. 1. Unters. der hydrolysierenden Wrkg. der Enzyme in alkoh. und anderen neutralen, sich an der Rk. nicht beteiligenden Fl. — 2. Unters. der synthetisierenden Wrkg. der Enzyme in den alkoh. Fl. Biochemische Synthese der d-Alkylglucoside und d-Alkylgalaktoside. — 3. Unters. der synthetisierenden Wrkg. der Enzyme in den wss. Fl. Biochemische Synthese der Hexobiosen. — 4. Beweis der Umkehrbarkeit der Enzymwrkgg. — 5. Unters. der chemischen Gleichgewichte, welche von der gleichzeitig hydrolysierenden u. synthetisierenden Wrkg. der Enzyme abhängig sind (fermentäre oder enzymotische Gleichgewichte). (Journ. Pharm. et Chim. [7] 10. 361—75. 15/11.; 393—412. 1/12. 1914.) DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot, M. Bridel und A. Aubry, *Biochemische Synthese des β -Monoglucosids des gewöhnlichen Propylenglykols mit Hilfe von Emulsin.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1219; C. 1914. II. 37). Benutzt wurde zu der Synthese das Propandiol-1,2, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, Kp. 187,7°, Kp_{3-10} 110—115°, opt.-inakt. Zur Synthese des β -Monoglucosids ließen Vf. 5 g Emulsin auf eine Lsg. von ca. 100 g Glucose in einem Gemisch aus 400 g Propylenglykol und 63 g W. zuerst bei gewöhnlicher Temp., dann bei 33° und schließlich wieder bei gewöhnlicher Temp. einwirken, bis nach 6½ Monaten die Drehung $-2^\circ 26'$ zeigte. Nachdem das Emulsin durch Hitze zerstört, das W. und überschüssige Propylenglykol im Vakuum abdestilliert worden waren, wurde die Glucose durch Bierhefe vergoren. Es gelang nicht, das Prod. zu krystallisieren. Das durch A. und sd. Essigester gereinigte und aus der alkoh. Lsg. durch Ä. gefällte Glucosid bildete eine weiße, amorphe M., $[\alpha]_D = -30^\circ 32'$ (in W., c = 15,224), die FEHLINGSche Lsg. so gut wie nicht reduzierte. Lieferte bei der Hydrolyse durch Emulsin opt.-inakt. Propylenglykol zurück. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 214—16. [8/2.*]) DÜSTERB.

A. Ostrogovich, *Über das Methyldioxytriazin und seine Derivate.* Wie Vf. bereits in einer vorläufigen Mitteilung (Gazz. chim. ital. 41. II. 70; C. 1911. II. 1818) angegeben hat, bildet sich bei der Einw. von Acetylchlorid auf Acetylbiuret *Methyldioxytriazin*:



In vorliegender Mitteilung werden genauere Angaben über die Darst. und die Eigenschaften des Methyldioxytriazins und seiner Salze gemacht. Statt von Acetylbiuret kann man bequemer von Biuret ausgehen, welches mit Acetylchlorid und etwas Eg. im geschlossenen Gefäß auf 100—140° erhitzt wird. Aus dem entstandenen Chlorhydrat des Methyldioxytriazins kann man durch Ag-Acetat die Base in Freiheit setzen. Handelt es sich um Herst. größerer Mengen, so führt man das Chlorhydrat durch H_2SO_4 in das Sulfat über und zers. dieses durch neutrales Bleiacetat. Das Methyldioxytriazin krystallisiert bei langsamer Ausscheidung aus verd. wss. Lsg. mit 1 Mol. H_2O in durchsichtigen Prismen, die im Laufe einiger Tage unter Verlust des W. trübe werden; aus w. konz. Lsg. krystallisiert die Verb. in

wasserfreien Nadeln. Beim Erhitzen im Capillarrohr bräunt sie sich gegen 260° , schmilzt unter Gasentw. bei $276-277^{\circ}$ u. wird oberhalb dieser Temp. wieder fest. Sie ist zll. in h. A., zwl. in Aceton, fast unl. in Ä. In Pyridin löst sie sich leicht, jedoch unter B. eines Salzes. Gegenüber Phenolphthalein verhält sie sich wie eine einbasische Säure. Von Salzen des Methylendioxytriazins werden die folgenden beschrieben. $C_4H_5O_2N_3 \cdot HCl$. Prismatische Nadeln, ll. in W., unl. in konz. HCl. — $(C_4H_5O_2N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$. Orangefarbene Prismen oder gelbe Nadeln, wird bei 110° wasserfrei. — $C_4H_5O_2N_3 \cdot H_2SO_4$. Nadelförmige Prismen aus w., konz. wss. Lsg.; bei langsamer Ausscheidung aus verd. Lsg. enthält das Salz $1H_2O$, das leicht abgegeben wird; ll. in W., unl. in A. — $C_4H_5O_2N_3 \cdot H_2SeO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadelförmige Prismen, wird leicht wasserfrei; sll. in W., unl. in A. — $Na \cdot C_4H_4O_2N_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Prismatische Nadeln, ll. in W. — $Ag \cdot C_4H_4O_2N_3$. Nadeln mit $\frac{1}{2}$ oder mit $1H_2O$; l. in konz. NH_3 . — $Ba(C_4H_4O_2N_3)_2 + 7H_2O$. Nadeln, ll. in W., unl. in A. — $O(Pb \cdot C_4H_4O_2N_3)_2 + 8H_2O$. Nadeln, zl. in h. W., ll. in verd. Essigsäure. (Gazz. chim. ital. 44. II. 562—85. 18/12. 1914. Bukarest. Univ.-Lab.) PRAGER.

Emil Aberdalden, *Versuche über die Synthese von Polypeptiden, Peptonen und Proteinen mittels Fermenten*. Nach den Ausführungen von BAYLISS (Journ. of Physiol. 46. 236; C. 1913. II. 974) ist es höchst wahrscheinlich, daß Abbau u. Aufbau einer bestimmten Substanz von einem und demselben Ferment vermittelt werden. Zahlreiche Verss. des Vfs., mit Hilfe von Pepsin, Trypsin und Erepsin Synthesen von Proteinen aus ihren Abbaustufen herbeizuführen, blieben erfolglos. Schließlich führte die Behandlung der Aminosäuregemische aus bestimmten Organen mit Macerationssäften derselben Organe zum Ziele, indem sich nach Monaten Abnahme des Amino-N zeigte, die auf keinen anderen Grund zurückgeführt werden konnte, und auch die Koagulationsprobe und Ausflockung mit kolloidalem $Fe(OH)_3$ die Ggw. von Eiweiß ergab. Es entfalten also auch hier die Zellfermente je nach der Zellart eine ganz spezifische Wrkg. Auch aus Peptonen einzelner Organe gelangen Synthesen von Eiweiß auf diesem Wege. (Fermentforschung 1. 47—54. 5/11. [15/9.] 1914. Halle a. S. Physiologisches Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Physiologische Chemie.

C. A. Brautlecht und **G. Crawford**, *Eisen in Tomaten*. Die Unterss. der Vf. ergaben, daß Tomaten aus Florida zwischen 89,3—95,3% (im Durchschnitt 93,4%) W. enthalten, die Asche schwankt zwischen 0,38 u. 0,64% (im Mittel 0,53%) mit einem Eisengehalt von 1,53—7,78% (im Mittel 4,50%). Bestimmte Verhältnisse zwischen Aschen- und Eisengehalt bestehen nicht. Auf ursprüngliche Substanz berechnet, beträgt der Eisengehalt 0,012—0,037% (im Mittel 0,023%). (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 1001—2. Dezember [5/9.] 1914. Tallahassee. Chem. Lab. der staatl. Frauenschule für Florida.) GRIMME.

Albert C. Crawford und **Walter K. Watanabe**, *p-Oxyphenyläthylamin; eine den Blutdruck steigernde Verbindung in einer amerikanischen Mistel*. Durch Extraktion von Phoradendron flavescens-Pflanzen mit W. und Behandlung des Extrakts mit NaOH, Ä., HCl, Soda, Ä. und Oxalsäure wurde *p-Oxyphenyläthylamin* isoliert. Die Verb. verursacht bei intravenöser Injektion Steigerung des Blutdrucks und Beschleunigung des Pulses. (Journ. of Biol. Chem. 19. 303—4. Okt. 1914. San Francisco. Stanford Medical School.) HENLE.

R. Wasicky, *Zur Mikrochemie der Oxymethylantrachinone und über ein Anthraglucoside spaltendes Enzym im Rhabarber*. Bei der Durchmusterung von

Schnitten aus einem Rhizom von *Rumex hymenosepalus* Torr. fanden sich massenhaft Sterne aus braunen, gebogenen, sehr feinen Nadeln vor. Häufig sahen die Krystalle Geflechten von dünnen Pilzhyphen täuschend ähnlich; sie waren l. in Chlf., Toluol, Bzl., A., Eg.; weniger l. in Ä., l. in KOH mit kirschroter Farbe. Die Krystalle waren also *Anthrachinonderivate*. Es handelt sich wahrscheinlich um Mischkrystalle verschiedener *Oxymethylanthrachinone*. In der gleichen Richtung wurden *Rhabarber*rhizome untersucht; es wurden Schnitte angefertigt, in Glycerin gelegt und beobachtet. In der verdorbenen Ware begann die Krystallisation nach einigen Stunden, in unverdorbenen nach 2 Tagen. Dieses Verhalten ließ den Gedanken aufkommen, daß hier eine Enzymwrkg. vorliege. Verss. bestätigten die Annahme, daß in der verdorbenen *Canaigré*- u. *Rheumwurzel* Körper enzymartiger Natur vorhanden sind, welche auf die *Anthraglucoside* spaltend einwirken. Auch die Vermutung, daß in guter Droge Reste des Enzyms vorhanden sind, ließ sich bestätigen. Der Vf. führte Verss. aus mit selbstgezogenen Pflänzchen verschiedener Rheumarten. Wenn man die Schnitte einiger frischer Rhizome mit KOH betupft, so tritt nicht die bekannte Rotfärbung ein, sondern schwache Gelbfärbung. Mit SS. erfolgt keine Krystallisation. Ließ man aber auf den Schnitt H_2O_2 einwirken, so erzielte man Rotfärbung mit KOH und Krystallisation mit SS. Auf abgeblühtem Rhabarber rief KOH eine sofortige Rotfärbung hervor. Der frische Wurzelstock dieses Materials wurde zerquetscht, mit verd. Glycerin digeriert, ausgepreßt und filtriert. Das blauviolette Filtrat wurde mit A. gefällt, der Nd. wurde im Vakuum getrocknet; dunkelviolettes Pulver, zum größten Teil l. in verd. Glycerin. Setzte man einen Tropfen der Lsg. zu einem Rheum- oder Canaigrepräparat in Glycerin zu, so bildeten sich nach einigen Minuten Krystalle, welche die Oxymethylanthrachinonrk. gaben. Bei vorherigem Erhitzen des Tropfens blieb die Krystallisation aus. — Es wurde das Verhalten des Enzyms gegenüber *Amygdalin* geprüft; erst nach 2 Tagen trat ein schwacher HCN-Geruch auf. Die wss. Enzym-lsg. gibt mit Guajactinktur und H_2O_2 nur geringe Blaufärbung. Die Indophenolprobe nach RÖHRMANN und SPITZER war stark positiv. Danach sind im Rhabarberrhizom mindestens 2 Enzyme enthalten: eine *Oxydase* u. eine „*Anthraglucosidase*“. Rhabarber zeigt, mit einer Lsg. von Borax in konz. Glycerin im Fluoreszenzmikroskop angesehen, von jeder oxymethylanthrachinonhaltigen Zelle ausgehend, einen schönen grünen Schleier, welcher den in Lsg. gehenden Anthrachinoglucosiden entspricht. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 33. 37—45. 25/2. [24/1.] Pharmakognost. Inst. Univ. Wien.)

SCHÖNFELD.

Ralph C. Shuey, *Eine Untersuchung über Alfalfadiastase und über den Einfluß der schnellen Trocknung auf den Futterwert von Alfalfa*. Nach einer Besprechung der umfangreichen Literatur über Diastase im allgemeinen und über Diastase in grünen Pflanzen im besonderen beschreibt Vf. seine Verss. mit *Alfalfadiastase*. Zur Best. der Diastase wurde folgendes Verf. angewandt: 2,5 g des getrockneten Pflanzenpulvers werden in einer weithalsigen Flasche mit genau 50 ccm W. und 2 Tropfen Toluol unter gelegentlichem Umschütteln unter Verschuß 8 Stdn. bei Zimmertemp. digeriert. Filtrieren durch Goochtiiegel. Je 100 ccm einer Lsg. von 40 g neutraler l. Stärke in 2 l W. werden in 120 ccm Kolben mit 5 ccm Pflanzenauszug versetzt und bei 40° unter gutem Verschuß genau 1 Stde. gehalten. Best. der gebildeten Maltose durch Fällung von 25 ccm mit FEHLINGScher Lsg. u. nachfolgende jodometrische Titration. Blinder Vers. mit nicht invertierter Lsg. Auf diese Weise wurde die diastatische Kraft von Alfalfaprogen verschiedener Reifestadien, verschiedener Ernte (morgens oder abends, Sommer oder Herbst) und verschieden energischer Trocknung bestimmt. Aus dem reichhaltigen Tabellenmaterial läßt sich folgendes schließen: Die diastatische Kraft von Alfalfa ist am Morgen oder nach längerer Dunkelheit größer als nach langer Belichtung. Ebenso

enthalten junge Pflanzen mehr Diastase als alte. Trocknen bei erhöhten Temp. in trockner Luft verringert den Gehalt an Diastase, trocknen bei niedriger Temp. unter lebhafter Luftbewegung steigert den Gehalt. Hochwertige Proben zeigen im Durchschnitt größere Löslichkeit in W., als niedrigwertige. Trocknen mit künstlicher Wärme unter Verwendung von Gegenstromapp. gibt das beste und wirksamste Heu. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 910—19. November [22/5.] 1914. Abt. für industrielle Unterss. der Kansas-Univ.) GRIMME.

Philip A. Shaffer, *Der normale Zuckergehalt des Blutes beim Hunde*. Eine Reihe sorgfältig ausgeführter Unterss. haben ergeben, daß der Zuckergehalt des Blutes beim Hunde normaler Weise nur 0,02—0,065% beträgt. Bei der Blutentnahme ist darauf zu achten, daß die Tiere nicht in Schrecken oder Erregung geraten. (Journ. of Biol. Chem. 19. 297—302. Oktober 1914. St. Louis. Washington University.) HENLE.

F. Schiff, *Einfluß des Benzols auf die aktive Anaphylaxie des Meerschweinchens*. Geringe Mengen Benzol steigern die anaphylaktische Empfindlichkeit aktiv präparierter Meerschweinchen, größere Mengen setzen sie herab. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 23. 61—65. 5/9. 1914. [31/5.] Berlin. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Ernst Nathan, *Über Anaphylatoxinbildung durch Inulin*. Um den Nachweis zu führen, daß die Anaphylatoxinbildung ein Adsorptionsphänomen darstellt, welches von dem physikalischen Zustand des zur Giftbildung führenden Agens abhängig ist, wurde Meerschweinchenserum mit Inulin digeriert. Es zeigte sich, daß ausschließlich bei Verwendung von Inulinsuspensionen aber nicht mit Inulinlsgg. Anaphylatoxinb. eintrat. Die Anaphylatoxinb. ist darum im Sinne der zuerst von SACHS und RITZ formulierten Theorie als eine Folge physikalischer Beeinflussungen des Serums anzusprechen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie. I. 23. 204—20. 7/11. [5/6.] 1914. Frankfurt a. M. Kgl. Inst. f. exper. Therapie.) BORINSKI.

F. Porcelli-Titone, *Einige quantitative Untersuchungen über die Erscheinung der bakteriolytischen Sensibilisierung*. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Verss. bzgl. der hämolytischen Sensibilisierung stehen die hier ermittelten bzgl. der bakteriolytischen, zu denen Antityphus- und Anticholeraserum benutzt wurden. Zu gleichen Volumina physiologischer Lsg., in denen konstante Mengen Bakterien suspendiert waren, wurden wechselnde Mengen jener Sera gegeben. Die Menge des gebundenen Sensibilisators wurde dann durch den Grad der Einw. auf sensibilisierte Blutkörperchen gemessen. Es ergab sich, daß Antikörper u. Antigen sich nicht nach konstanten Verhältnissen aneinander binden, daß vielmehr die Menge des an eine gegebene Menge Antigen gebundenen Antikörpers mit dessen anfänglicher Konzentration zunimmt, das Verhältnis zwischen gebundener Menge und Konzentration aber mit deren Zunahme sich vermindert. Bezeichnet man die Menge des an jede Volumeinheit Antigen gebundenen Antikörper mit A , die in jeder Volumeinheit des Mediums frei zurückbleibende mit B , so gibt die Gleichung $A = kB^{2/3}$ anscheinend den Gleichgewichtszustand wieder. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß der Antikörper sich zwischen Antigen u. Medium wie zwischen zwei Lösungsmitteln, in denen er verschiedene Molekulargewichte annimmt, verteilt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 472—77. 2/12. 1914. Neapel. Inst. für allgemeine Pathologie der K. Univ.) SPIEGEL.

Otto Müller, *Über den Einfluß der Temperatur auf die spezifische Komplementbindung*. Die spezifische Komplementbindung ist bei genügend langem Digerieren

in der Kälte im allgemeinen empfindlicher als in der Wärme. In der Kälte genügen geringere Antigenmengen als in der Wärme, um den gleichen Grad von Komplementbindung zu erreichen. Bei genügend kleinen Antigenmengen reichen in der Kälte auch kleinere Antiserumdosen zur Komplementbindung aus, andererseits kann zuweilen bei größeren Antigenmengen die Komplementbindung in der Wärme überwiegen. — Bei kurzem Digerieren von Antigen, Antiserum und Komplement ist die Komplementbindung in der Wärme stärker, bei längerem Digerieren in der Kälte. Es wird also die erste Phase der Rk. (Antigen-Antikörperreaktion) durch die Wärme, die zweite Phase durch die Kälte günstig beeinflusst. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie. I. 23. 306—26. 19/12. [1/7.] 1914. Frankfurt a. M. Kgl. Inst. f. exper. Therapie.)

BORINSKI.

Fürst, *Zur Frage der Natur der komplementbindenden Stoffe in positiven tierischen und luetischen menschlichen Seris bei der Wassermannschen Reaktion.* Es sollte festgestellt werden, ob durch Behandlung mit Lipoidlösungsmitteln die Sera sich in ihrem Komplementbindungsvermögen beeinflussen lassen. Zu den Verss. wurden auch Tiersera verwandt. Es wurde beobachtet, daß Pferde-, Hammel- und Rinderserum fast regelmäßig eine positive WASSERMANNsche Rk. gaben. Die komplementbindende Wrkg. ist proportional der verwendeten Serummenge. Durch geringe Spuren von Ä. kann auch bei normalem Serum eine zweifelhafte WASSERMANNsche Rk. hervorgerufen werden. Durch mehrstündiges Abdampfen und $\frac{1}{2}$ stündiges Inaktivieren läßt sich bei ätherbehandeltem Serum die hemmende Wrkg. beseitigen. Dieser Erfolg ist aber nicht als eine Extraktionswrkg. durch Entfernung lipoider Serumbestandteile aufzufassen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie. I. 23. 358—78. 19/12. [13/7.] 1914. München. Kgl. bakter. Untersuchungsanstalt.)

BORINSKI.

J. L. Kritschewsky, *Über die Eigenschaften bakterieller Agglutinine und Präcipitine vegetabilischer Herkunft.* In den Säften von Cotyledo Scheideckeri wurden Körper gefunden, welche Bakterien agglutinieren und mit Extrakten derselben, sowie mit tierischen Eiweißkörpern Präcipitate geben. Diese Agglutinine und Präcipitine besitzen einen hohen Grad von Thermostabilität, der bei den verschiedenen Pflanzen individuellen Schwankungen unterworfen ist. Die Grenze der Resistenz der bakteriellen Agglutinine liegt bei 134°. Bei 144° werden sie zerstört. Die Präcipitine sind auch über diese Temp. hinaus beständig. Die bakteriellen Agglutinine und Präcipitine von Cotyledo unterliegen nicht der proteolytischen Wrkg. des Pepsins und Trypsins. Durch 4tägige Aufbewahrung der Säfte von Cotyledo bei 37° erfolgte eine Verminderung der Antikörpermenge, manchmal auch völlige Inaktivierung. Bei der Aufbewahrung im Eisschrank (+5 bis 7°) ging ein Teil der Agglutinine und Präcipitine verloren. Die Säfte von Cotyledo bilden mit Eiweiß, Peptonen und Fermenten Präcipitine und zeigen mit dem Harn gesunder Menschen Präcipitation. Sie geben keine Eiweißkr. Die in ihnen enthaltenen Antikörper gehen mit dem Antigen Verbb. ein, die weder durch Temp. von 75°, noch durch SS. zerstört werden. Beim Filtrieren der Säfte durch das Chamberlandfilter F. werden die bakteriellen Agglutinine und Präcipitine vollständig zurückgehalten. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie. I. 23. 331—57. 19/12. [24/6.] 1914. Moskau, Bakteriolog. Inst. G. N. GABRITSCHESKY d. Universität.)

BORINSKI.

L. Michaelis, *Die Säureagglutination durch Salzsäure.* Das durch elektrometrische Messungen festgestellte Säureagglutinationsoptimum des Typhusbacillus liegt auch bei Verwendung von HCl bei derselben Wasserstoffionenkonzentration, wie bei der Verwendung von organischen Säuren. Die Annahme von SGALITZER,

daß das Gesetz der Säureagglutination für HCl keine Geltung besitzt, trifft nicht zu. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 23. 327—31. 19/12. [24/6.] 1914. Berlin, Städt. Krankenhaus am Urban.)

BORINSKI.

W. Grimmer, *Beiträge zur Kenntnis der Hundemilch.* (Biochem. Ztschr. 68. 311—19. 8/2. 1915. [30/10. 1914.] Dresden, Physiolog.-chem. Vers.-Stat. d. Kgl. Tierärztl. Hochsch. — C. 1915. I. 615.)

RÜHLE.

George T. Caldwell und H. Gideon Wells, *Die Purinenzyme des Opossums (Didelphis virginiana).* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 18. 157; C. 1914. II. 650.) Verschiedene Organe des amerikanischen Opossums wurden in der üblichen Weise in vitro auf die Ggw. von Purinenzymen untersucht. Es wurden nachgewiesen: Uricase in der Leber; Xanthinoxydase in der Leber und anscheinend auch in der Niere; Guanase in allen Organen. (Journ. of Biol. Chem. 19. 279—83. Okt. 1914.)

HENLE.

A. Hutin, *Einige Analysen von Guanos frischer Förderung (Guanos der Chinchasinsele).* Die vier ersten Proben sind durch die Einw. des Meerwassers gewaschene

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Cl	6,50	6,08	7,21	7,14	0,15	0,20
H ₂ SO ₄	5,65	5,25	5,18	5,27	3,51	3,42
P ₂ O ₅	7,90	8,11	7,73	6,91	8,79	9,02
CaO der Carbonate	0,30	0,22	0,17	0,19	2,53	3,20
CaO der Phosphate	8,99	8,86	9,55	9,17	10,50	10,10
CO ₂	0,15	0,18	0,13	0,16	2,10	2,00
N	2,98	3,02	3,19	2,94	9,27	9,30
MgO	4,20	4,40	4,04	3,32	0,90	0,80
Fe ₂ O ₃	4,90	4,80	4,40	6,32	0,70	0,60
K ₂ O	4,08	3,50	3,93	2,47	3,02	3,52
Al ₂ O ₃	0,19	0,19	0,18	0,16	0,16	0,25
Glühverlust	14,20	14,26	16,08	16,30	56,08	55,50
Wasser	4,25	5,00	4,50	3,50	4,50	4,10
Unl. Rückstand	40,00	40,60	40,10	40,55	3,02	3,80

Guanos (Phosphorguanos), die beiden letzteren reiche Guanos. Bemerkenswert ist der hohe Chlorgehalt in den N-armen Guanos. (Ann. Chim. analyt. appl. 19. 332 bis 333. Sept.-Dez. 1914.)

DÜSTERBEHN.

Howard S. Reed, *Die Bildung von Hexonbasen und Purinbasen bei der Autolyse von Glomerella.* In den Prodd. der Autolyse von Reinkulturen von *Glomerella rufomaculans* wurden Histidin, Lysin, Xanthin und Hypoxanthin nachgewiesen. (Journ. of Biol. Chem. 19. 257—62. Okt. 1914. Blacksburg, Virginia. Agricultural Experiment Station.)

HENLE.

T. R. Elliot, *Einige Ergebnisse bei Excision der Nebennieren.* Die Entfernung einer Nebenniere bei der Katze beeinflußt die Gesundheit des Tieres nicht in merklicher Weise, auch nicht, wenn der Splanchnicus der anderen Seite durchschnitten wird. Die verbleibende Nebenniere erfährt eine Hypertrophie namentlich im Rindengewebe. Entfernt man nachträglich auch die 2. Nebenniere, so treten im pathologische Erscheinungen (Sinken des Blutdrucks, Lähmung der Vasomotoren und der Cardioaccelatoren) auf, welche auf einer durch den Adrenalinmangel verursachten Degeneration der glatten Muskulatur beruhen. (Journ. of Physiol. 49. 38—53. 22/12. 1914. Unters. Lab. des Univ. College Hospital Medical School.)

GUGGENHEIM.

James W. Jobling und William F. Petersen, *Zur biologischen Bedeutung der ungesättigten Fettsäuren.* Es wurde eine Anzahl Seifen verschiedener Fettsäuren auf ihr antitryptisches Vermögen untersucht und gefunden, daß die Seifen der ungesättigten Fettsäuren die tryptischen und leukoproteolytischen Fermente hemmen. Der Hemmungsgrad steht in direktem Verhältnis zu der Jodzahl der Fettsäuren. Durch Absättigung der Fettsäuren mittels Jod oder anderen Oxydationsmitteln wird die Hemmung aufgehoben. Die aus Tuberkelbacillen gewonnenen Fettsäuren bewirken nach ihrer Verseifung bedeutende Hemmung. — Verkäste, tuberkulöse Gewebe enthalten ungesättigte Lipoide, welche antitryptisch wirken. Durch Entfernung derselben wird das verkäste Gewebe der Trypsinverdauung zugänglich. Ebenso wird es durch Jodbehandlung (Absättigung der ungesättigten Fettsäuren) leichter verdaulich. Die hemmenden Körper lassen sich mit Ä. oder Chlf. extrahieren. — Das Serumantitrypsin besteht aus den ungesättigten Fettsäuren und deren Lipoidverb. im Serum. In Ä. oder Chlf. ist es l. Durch Verseifung des Ä.- oder Chlf.-Rückstandes wird das antitryptische Hemmungsvermögen wieder hergestellt. Durch Jod, H_2O_2 , KJ und NaJ werden die antitryptischen Eigenschaften des Serums aufgehoben. Antitrypsinfreies Serum wirkt tödlich. Der Tod wird durch drei Faktoren bedingt: a) eine sofortige intravaskuläre Gerinnung, b) eine Freilegung der Serumeiweißkörper, welche dadurch den Fermenten zugänglich werden, c) eine B. von toxischen Spaltprodd. aus Serumeiweiß durch Selbstverdauung. Hirudin und Na. citricum bilden gegen das Serotoxin keinen Schutz. Narkose schützt zum Teil; vorbehandelte Tiere zeigen eine erhöhte Resistenz, jodierte Tiere eine verminderte Resistenz. — Anaphylatoxinbildung beruht auf Adsorption der Serumlipide mit dadurch bedingter Freilegung des Serumeiweißes. Mit Komplement behandelte Bakterien zeigen durch Adsorption des Serumantitrypsins hervorgerufene, erhöhte Resistenz gegen Trypsin. — Seifenlsgg. töten Meerschweinchen mit akuten Symptomen, die der Anaphylaxie ähneln. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 23. 71—82. 5/9. [3/6.] 1914. New York. Columbia University. Patholog. Abt. des College of Physicians and Surgeons.)

BORINSKI.

S. A. Matthews und C. Ferdinand Nelson, *Stoffwechselveränderungen im Muskelgewebe. I. Das Schicksal von Aminosäuremischungen.* Hunden, denen man eine Eckische Fistel angelegt, ca. 85% der Leber entfernt u. die Arteria hepatica, sowie die Arteriae mesentericae abgebunden hatte, injizierte man intramuskulär Erepton und bestimmte den NH_3 - und Harnstoffgehalt des Harns vor und nach dieser Injektion; die gleichen Verss. wurden mit Hunden angestellt, denen man sämtliche Eingeweide mit Ausnahme der Nieren und eines kleinen Leberrestes entfernt hatte. Die Verss. lehren, daß das Muskelgewebe als solches, ohne Zutun eines mit einer speziellen Funktion betrauten Organs, imstande ist, Aminosäuren (Erepton) abzubauen und in NH_3 und Harnstoff zu verwandeln. (Journ. of Biol. Chem. 19. 229—34. Okt. 1914. Lawrence. University of Kansas.)

HENLE.

Walter W. Palmer, James H. Means und James L. Gamble, *Basenstoffwechsel und Kreatininausscheidung.* Es wurden O-Aufnahme, CO_2 -Abgabe, Wärmeproduktion, Kreatininausscheidung, Pulsfrequenz, Körpergewicht und Körperoberfläche von 17 gesunden Männern und Frauen im Alter von 20—30 Jahren bestimmt. Die in 24 Stdn. produzierte Wärmemenge betrug bei Männern u. Frauen ca. 23 Cal. pro kg Körpergewicht; die in 24 Stdn. ausgeschiedene Kreatininmenge pro kg Körpergewicht betrug ca. 0,024 g bei Männern u. ca. 0,018 g bei Frauen. (Journ. of Biol. Chem. 19. 239—44. Okt. 1914. Massachusetts General Hospital.)

HENLE.

G. von Anrep, *Der Einfluß des Vagus auf die Pankreasekretion*. Durch Messung des Saftflusses im Pankreasausführungsgang bei gleichzeitiger Reizung des Vagus ließ sich feststellen, daß der Vagus nicht allein sekretionsfördernde, sondern stets auch sekretionshemmende Fasern enthält. Die Verteilung hemmender und fördernder Fasern ist entgegen POPIELSKIS Ansicht in allen Vaguszweigen dieselbe. Die durch *Secretin* geförderte Pankreasekretion kann durch Vagusreizung gehemmt werden. Eine Atropinmenge, welche zur Lähmung der fördernden Nerven genügt, vermag die hemmenden Nerven nicht zu paralisieren. (Journ. of Physiol. 49. 1—9. 22/12. 1914. Petersburg. Physiol. Lab. der med. Akad. und London. Univ. College.) GUGGENHEIM.

B. Coope und V. H. Mottram, *Fettsäurestoffwechsel in der Leber*. III. *Fettsäureinfiltration der Leber während der Schwangerschaft und Lactation*. (II. Mitteilung: MOTTRAM, Journ. of Physiol. 45. 363; C. 1913. I. 826.) Trächtige Kaninchen zeigten um die Zeit der Geburt eine erhebliche Verfettung der Leber. Auch an Katzen konnte diese fettige Infiltration der Leber festgestellt werden; doch gestattet der Umstand, daß in einigen Fällen auch nicht trüchtige Tiere Leberverfettung zeigten, bei dieser Tiergattung keinen zwingenden Schluß. (Journ. of Physiol. 49. 23—33. 22/12. 1914. Liverpool. School of Physiol. Univ.) GUGGENH.

E. H. Starling und C. Lovatt Evans, *Der Respirationsstoffwechsel des Herzens beim diabetischen Tier*. (Frühere Mitteilungen vgl. CRUICKSHANK, PATTERSON, Journ. of Physiol. 47. 381; C. 1914. I. 1002.) Der am normalen und diabetischen Herzlungenpräparat gemessene Gaswechsel führte zu folgenden Feststellungen. Der durchschnittliche Respirationsquotient des normalen Hundeherzens ist 0,85, der O_2 -Verbrauch bei mäßiger Arbeit 3,3 ccm pro g. Daraus berechnet sich pro g u. pro Stunde ein Verbrauch von ca. 1,6 mg Kohlenhydrat. Das Lungengewebe verbraucht pro g nur 0,5 mg Zucker. Der Respirationsquotient des pankreasdiabetischen Herzens beträgt ca. 0,71. Der Quotient wird durch Zugabe von Glucose u. durch Adrenalin nicht beeinflußt. Diese Befunde deuten auf eine Verminderung, bezw. Vernichtung des Kohlenhydratumsatzes beim diabetischen Herzen. Das abnorme Verhalten der Herzatmung zeigt sich schon 1 Tag nach der Operation und bleibt so bis vor dem Tode. Das normale Herz ändert seinen Stoffwechsel nicht, wenn es mit diabetischem Blut durchspült wird, ebenso wird das diabetische Herz durch Transfusion mit normalem Blut nicht beeinflußt. Pankreasextrakte, welche durch Kochen mit verd. S. gewonnen wurden, haben auf das normale Herz eine ähnliche beschleunigende Wrkg. wie Adrenalin, der mittlere Respirationsquotient bleibt jedoch unverändert. Auf das diabetische Herz wirken die Pankreasextrakte ähnlich, in einzelnen Fällen stieg der Quotient deutlich und dauernd an. (Journ. of Physiol. 49. 67—88. 22/12. 1914. London. Physiol. Inst. Univ. College.) GUGGENH.

E. V. Mc Collum und Marguerite Davis, *Beobachtungen über die Isolierung einer das Wachstum fördernden Substanz aus Butterfett*. Ratten, die fettfrei ernährt worden, u. bei denen infolgedessen ein Stillstand des Wachstums eingetreten war (Journ. of Biol. Chem. 15. 167; C. 1913. II. 793), nahmen das Wachstum wieder auf, wenn man ihnen Olivenöl verabreichte, welches mit einer Seifenlsg. geschüttelt worden war, die gewonnen wurde durch Verseifung von Butterfett mit KOH in alkoh.-petroläth. Lsg. (Journ. of Biol. Chem. 19. 245—50. Okt. 1914. Wisconsin Experiment Station.) HENLE.

Raymond Pearl und Frank M. Surface, *Studien über die Physiologie der Fortpflanzung beim Haushuhn*. IX. *Über die Einwirkung von Corpus luteum-Sub-*

stanz auf die Ovulation beim Huhn. Wurde eifrig eierlegenden Hühnern intra-abdominal eine Suspension von Corpus luteum-Substanz von der Kuh in NaCl-Lsg. injiziert, so erfolgte eine Unterbrechung im Eierlegen für eine Zeit von wenigen Tagen bis zu drei Wochen; alsdann legten die Hühner wieder in der gleichen Weise wie vor der Behandlung. Intraabdominale oder intravenöse Injektion eines Extraktes von Corpus luteum-Substanz hatte den gleichen Erfolg, ausgenommen wenn der Extrakt gekocht war, in welchem Fall er ohne Wrkg. blieb. (Journ. of Biol. Chem. 19. 263—78. Okt. 1914. Maine Agricultural Experiment Station.) HENLE.

Schilling und Goretta, *Über die Wirksamkeit von Lösungen von Arzneimitteln in Serum*. Die Wirksamkeit des Brechweinsteins gegen *Trypanosoma brucei* wird in vitro um ein Mehrfaches gesteigert, wenn man den *Tartarus stibiatus* im Serum eines normalen Tieres löst. Salvarsan, Atoxyl, Trypanrot zeigten diese Eigenschaft nicht. Die Ursache der beobachteten Erscheinung ist noch nicht aufgeklärt. Das Komplement ist ohne Einfluß, ebenso eventuell vorhandene Antikörper gegen Trypanosomen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 23. 257—66. 19/12. [26/6.] 1914. Berlin. Kgl. Inst. für Infektionskrankheiten „ROBERT KOCH“.)

BORINSKI.

Gärungschemie und Bakteriologie.

v. Linden, *Versuche zur Feststellung der Affinität und Giftigkeit von Kupfer- und Methylenblausalzen für den Tuberkelbacillus*. Tuberkelbacillen besitzen eine ausgesprochene Affinität zu den Salzen des Cu- und Methylenblaus. Sie entreißen diese Stoffe einer wss. Lsg. und speichern sie in sich auf. Auf eiweißhaltigem Nährboden, dem Cu- oder Methylenblau in kleinsten Mengen zugesetzt ist, wachsen die Tuberkelbacillen als grün bis rötlich bezw. türkisenblaufärbte Häufchen. Luftkeime und andere Bakterien bleiben farblos. Es handelt sich demnach um eine spezifische Verwandtschaft der Tuberkelbacillen zu den genannten Stoffen. Auch tuberkulöses Gewebe zeigt eine ausgesprochene und spezifische Affinität zu Methylenblau und Cu. — Bezüglich der absoluten Giftwrkg. von Cu- u. Methylenblausalzen gegen Tuberkelbacillen wurde gefunden, daß Verdünnungen von 1:1 000 000 noch wachstumhemmend, solche von 1:100 000 vollständig abtötend wirken, wenn die Salze dem eiweißhaltigen Nährboden zugesetzt wurden. Die organischen Verbb., wie Kupferlecithin und Zimtkupfer zeigten eine erheblich stärkere baktericide Wrkg., als die anorganischen Salze. Eine Gewöhnung an Cu- oder methylenblauhaltige Nährböden wurde nicht beobachtet. Für die therapeutische Verwendung ist von Bedeutung, daß die Giftwrkg. von Cu- und Methylenblau dem menschlichen und tierischen Organismus gegenüber erheblich geringer ist, als gegen den Tuberkelbacillus. (Münch. med. Wehschr. 61. 586—88. 17/3. 1914. Bonn. parasitologisches Lab. d. Univ.)

BORINSKI.

Arthur W. Dox und Ray E. Neidig, *Die löslichen Polysaccharide niederer Pilze. II. Mycogalaktan, ein neues Polysaccharid in Aspergillus niger*. (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 18. 167; C. 1914. II. 725.) Durch Extraktion der Pilze mit h. W. wurde ein Polysaccharid von der Zus. $(C_6H_{10}O_5)_n$ gewonnen, das Mycogalaktan genannt werden soll: weißes Pulver, l. in w. W.; $[\alpha]_D^{20} = +284^\circ$ (0,5% ig. wss. Lsg.). Bei der Hydrolyse mit 2% ig. HCl gibt die Verb. Galaktose; bei der Oxydation mit HNO_3 Schleimsäure. (Journ. of Biol. Chem. 19. 235—37. Okt. 1914. Iowa Agricultural Experiment Station.)

HENLE.

Rudolf Meyer, *Über Schimmelpilze und ihre Nährböden*. Zusammenfassende

Übersicht über das V., die Züchtung und Tätigkeit der Schimmelpilze. (Apoth.-Ztg. 30. 85—87. 17/2.; 109—10. 3/3.; 121—23. 10/3.; 133—34. 17/3.) DÜSTERB.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Herz, *Die löslichen Eiweißstoffe der Milch*. Vf. gibt die allgemeinen Schlüsse wieder, die LINDET (Annales de l'Institut national agronomique 1913. 2. Heft) aus seinen Forschungen über die l. Albuminoide der Milch im Anschlusse an seine Arbeit über den Zustand des P u. des Ca im Casein der Milch (Annales de l'Institut national agronomique 1912. 213) gezogen hat. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 44. 86—87. 15/3. München.) RÜHLE.

W. I. Baragiola und O. Schuppli, *Die Bindungsformen des Schwefels im Weine und ihre Bestimmung*. (Vgl. BARAGIOLA u. GODET, S. 550.) Ausgehend von der Bilanzierung einzelner Gruppen von Weinbestandteilen haben Vf. auch für einzelne Elemente, hier den S, eine solche Bilanzierung versucht, die für wissenschaftliche Zwecke, wie für eine Reihe biologischer u. kellereitechnischer Fragen sehr erwünscht ist. Zu dem Zwecke wurde einerseits die Gesamtmenge des S, andererseits die Menge S in den einzelnen Bindungsformen bestimmt und die Summe dieser mit jener verglichen. Vf. besprechen zunächst die Bindungsformen des S im Weine (als H_2SO_4 , SO_2 , sogen. neutraler S [S-haltige Verbb., auch Eiweißschwefel genannt] und andere Bindungsformen [H_2S und Mercaptane in böcksernden Weinen, Tetra- und Pentathionsäure]), die bisherigen Kenntnisse von der Best. dieser einzelnen Bindungsformen und teilen dann ihre in dieser Richtung unternommenen Verss. mit.

1. Die Verss. zur Best. des Gesamtschwefels zeigen, daß man bei genauen Bestst. das Eindampfen über Leuchtgas besonders bei neutralen oder alkal. Lsgg. vermeiden muß; Vf. wenden Benzinbrenner an. Es werden 50 ccm Wein mit reinstem Na_2CO_3 alkal. gemacht, mit etwa 0,5 ccm MERCK'schem Perhydrol versetzt und eingedampft. Der Rückstand wird im Trockenschranke vorgetrocknet und mit Salpeter verascht. Die Asche wird mit HCl, dann mit W. aufgenommen, von etwa vorhandener Kohle abfiltriert und die H_2SO_4 mit $BaCl_2$ gefällt. — 2. Die Best. der Gesamtschwefelsäure, sowie der in anorganischer und organischer Bindung vorhandenen (vgl. BARAGIOLE und GODET, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 53; C. 1912. II. 139) Schwefelsäure geschieht wie folgt: a) gesamte H_2SO_4 . 100 ccm Wein werden in einem mit CO_2 gefüllten Kolben (um Oxydation der SO_2 zu verhüten) im CO_2 -Strome mit 25 ccm konz. HCl eine Stunde lang zum schwachen Sieden erhitzt (zur Zers. etwa vorhandener Äthyl- oder Glycerylschwefelsäure), nach dem Abkühlen mit NH_3 neutralisiert, mit 2 ccm konz. HCl versetzt und h. mit $BaCl_2$ gefällt. Durch das Kochen mit HCl fallen dunkle Verbb. aus, die sich aber aus dem abfiltrierten $BaSO_4$ leicht mit etwas verd. Sodalsg. auswaschen lassen. — b) anorganische und organische H_2SO_4 . Es werden 125 ccm Wein mit 100 ccm verd. HCl (8 ccm konz. HCl + 92 ccm W.) in der Kälte ohne Umrühren mit 25 ccm 5%ig. $BaCl_2$ -Lsg. versetzt und der Nd. nach 2—3 Stdn. in einer CO_2 -Atmosphäre abfiltriert; dabei wird zunächst dekantiert, der Nd. mit 150 ccm W. und 2 ccm konz. HCl längere Zeit auf dem Wasserbade belassen und dann erst auf das Filter gebracht. Das $BaSO_4$ entspricht dem Gehalte an anorganischer H_2SO_4 . Vom ersten Filtrate werden 125 ccm (= 62,5 ccm Wein) wie bei a) angegeben mit 20 ccm konz. HCl eine Stunde lang zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen mit NH_3 neutralisiert, mit 2 ccm HCl versetzt und das $BaSO_4$ nach dem Stehen über Nacht abfiltriert; seine Menge entspricht dem Gehalte an organischer H_2SO_4 . Vf. konnten in den von ihnen untersuchten Weinen keine oder

nur ganz unbedeutende Mengen Äthylschwefelsäure feststellen. — 3. Gesamte SO_2 und die sogenannte freie und sogenannte gebundene SO_2 . Bei der Best. des Gehaltes an freier SO_2 geben das maß- und das gewichtsanalytische Verf. die gleichen Werte, dagegen wurde an gesamtter SO_2 auf gewichtsanalytischem Wege stets etwas mehr gefunden als durch Maßanalyse. Zur Best. der gesamten SO_2 verfahren Vff. ähnlich wie HAAS, verwenden aber 2 ccm konz. HCl statt 5 ccm H_3PO_4 und legen in der ersten Vorlage H_2O_2 , in der zweiten verd. Jodlsg. vor; Best. als BaSO_4 . Zur Best. der gebundenen SO_2 ermittelt man zunächst maßanalytisch die freie SO_2 ; dann gibt man zu 100 ccm in einem mit CO_2 gefüllten Kolben befindlichen Wein etwas Stärkelsg. und wenig mehr Jodlsg. als zur Oxydation der freien SO_2 erforderlich ist, und dann etwa gleichviel ccm etwa $\frac{1}{50}$ -n. Na-Arsenitlsg. als man Jodlsg. verbraucht hat, fügt 2 ccm konz. HCl zu und bestimmt nun die sogenannte gebundene SO_2 , wie oben für die gesamte angegeben wurde. Die Menge der sogenannten freien SO_2 ermittelt man aus dem Unterschiede der Gehalte an H_2SO_4 der Rückstände von der Dest. der gesamten und der gebundenen SO_2 . — 4. Zur Best. des sogenannten neutralen S werden zunächst durch Kochen von 100 ccm Wein mit 25 ccm konz. HCl die gesamte SO_2 entfernt und etwa vorhandene organische H_2SO_4 gespalten; dann wird die gesamte H_2SO_4 mit BaCl_2 gefällt. Im Filtrate wird der gesamte neutrale S durch Eindampfen unter zeitweiligem Zusatz von HNO_3 — am Schlusse von rauchender HNO_3 — oxydiert und die HNO_3 durch wiederholtes Eindampfen mit HCl vertrieben. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und die Menge des abgeschiedenen BaSO_4 bestimmt; es empfiehlt sich, das BaSO_4 aufzuschließen u. Ba u. SO_4 gesondert zu bestimmen. Mit dieser Best. wird zweckmäßig die Best. der gesamten SO_2 und der gesamten anorganischen und organischen H_2SO_4 verbunden. Vff. fanden in verschiedenen Weinen für den neutralen S Werte zwischen 8 u. 19 mg im Liter.

Unter Verwendung vorstehend angegebener Verff. werden an einer wss. Lsg. von H_2SO_4 , SO_2 , Acetaldehyd und Weinsäure in den Mengen, in denen sie im Weine vorkommen können, ferner an 5 Weinen, 1 unvergorenem Traubensaft u. 1 Obstweine aus Äpfeln und Birnen Bilanzen des S-Gehaltes und Teilbilanzen der Sulfat- und Sulfitbindungsformen aufgestellt. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt, auf die verwiesen werden muß. (Ztschr. f. Unters. Nahrgr. u. Genßmittel 29. 193—221. 1/3. 1915. [4/12. 1914.] Wädenswil. Chem. Abt. d. Schweiz. Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- und Gartenbau.) RÜHLE.

H. Louis Jackson, *Eiereiweiß in Backpulvern*. Vergleichende Backproben in mehreren Bäckereien mit eiweißhaltigen und eiweißfreien Backpulvern ergaben, daß bei dem geringen Gehalte an Eiereiweiß (0,1—0,2%), der in den Handelsbackpulvern enthalten ist, von keinem begünstigenden Einfluß auf den Backprozeß die Rede sein kann. Ist die Ofentemp. für normalen Backverlauf zu gering, hatte der Eiweißzusatz scheinbar einen günstigen Einfluß, ebenso wenn der angerührte Teig mehrere Stdn. gestanden hatte. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 998 bis 1001. Dezember [3/8.] 1914. Boise Idaho. Office of the State Chemist.) GRIMME.

J. Abelin und M. Perelstein, *Über die flüchtigen Bestandteile des Kaffees*. Die Mengen der flüchtigen Bestandteile in einem nach dem BURMANNSSchen Verf. (Bulletin général de Thérapeutique, Paris 1913, Nr. 10) von „Cafeotoxin“ befreiten Kaffee und in einem unbehandelten Kaffee verhalten sich wie 1 : 2,6. Die isolierten flüchtigen Kaffeebestandteile sind nicht luftbeständig. Nach mehrstündigem Stehen in einer offenen Schale, verwandelt sich der gelblich gefärbte, flüssige Destillationsrückstand in eine intensiv braun gefärbte, gelatinöse Masse. Das Produkt ist ll.

in W., noch leichter in A. und Ä., sowie anderen organischen Lösungsmitteln. Aus der wss. Lsg. wird es durch Alkalien als schweres, helles Öl gefällt. Bei der qualitativen Analyse wurden sowohl N-haltige Substanzen als auch Furfuralkohol festgestellt. Schon geringe Mengen reduzieren in der Wärme ammoniakalische Silberlsg. Alkaloidreagenzien rufen in der wss. Lsg. Fällungen hervor. Das erhaltene Produkt war identisch mit dem von BURMANN isolierten Cafeotoxin. (Münch. med. Wchschr. 61. 867—68. 21/4. 1914. Bern. Medizin-chemisch u. pharmakologisches Inst. d. Univ.)
BORINSKI.

Medizinische Chemie.

Ernst Voelkel, *Zur Serodiagnostik von Infektionskrankheiten mit Hilfe des Abderhaldenschen Dialysierverfahrens.* ABDERHALDEN und andere Forscher haben bereits den Abbau von Tuberkelbacilleneiweiß durch das Serum Tuberkulöser nachgewiesen. Es zeigte sich, daß ebenso wie bei Tuberkulose, auch bei Typhus und Lues die B. spezifischer Abwehrfermente im Sinne ABDERHALDENS erfolgt. Verss., welche mit Milzbrand-, Diphtheriebacillen und Trypanosomen an Meerschweinchen ausgeführt wurden, führten zu negativen Resultaten. (Münch. med. Wchschr. 61. 349—50. 17/2. 1914. Dresden. Zentralstelle f. öffentl. Gesundheitspflege.)
BORINSKI.

Ernst Engelhorn und **Herrmann Wintz**, *Über eine neue Hautreaktion in der Schwangerschaft.* Mit Hilfe eines durch Extraktion aus Placenten gewonnenen als „Placentin“ bezeichneten Stoffes wird analog der v. PIRQUETSchen Tuberkulinimpfung eine cutane Impfung vorgenommen. Bei positivem Ausfall tritt an der Impfstelle eine entzündliche Schwellung und Rötung auf mit einer leicht braunen Verfärbung der Umgebung. (Münch. med. Wchschr. 61. 689—90. 31/3. 1914. Erlangen. Universitäts-Frauenklinik.)
BORINSKI.

J. Bronfenbrenner, *Serologische Studien über Komplementfixation bei Tuberkulose mit Besredkas Antigen.* Verss., die mit dem von BESREDKA hergestellten Tuberkulin angestellt wurden, führten zu folgendem Ergebnis: Die Komplementablenkung bei Tuberkulose mit dem benutzten Antigen ist spezifisch, da unter 500 Fällen, welche die verschiedensten Krankheiten einschlossen, die positive Rk. nur bei tuberkulösen Fällen stattzufinden scheint. — WASSERMANNsche- und Tuberkulose-Rk. sind, wenn gleichzeitig vorhanden, voneinander unabhängig. Jeder der zwei Antikörper kann dem Serum entzogen werden, ohne daß dadurch der andere Antikörper beeinflußt wird. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 23. 221—32. 7/11. [16/6.] 1914. Pittsburg. Lab. des Western Pennsylvania Hospital.)
BORINSKI.

M. Mundt, *Über die Absorption des Wassermannschen Reaktionskörpers durch Organemulsionen.* Organzellen, die mit A. erschöpfend extrahiert wurden, vermögen die komplementbindenden Stoffe luetischer Sera nicht mehr zu binden. Durch wiederholtes Auskochen bei 100° wird die Bindungskraft der Organzellen nicht gestört. Die Absorption findet im wesentlichen im Augenblick der Berührung statt. In dem nach WASSERMANN positiven Serum sind zwei verschiedene Reaktionsstoffe wirksam, von denen der eine besser in der Kälte, der andere besser in der Wärme vom Extrakte gebunden wird. Dies zeigt sich deutlich bei der Absorption durch Menschenherzemulsion, während mit Leberzellenemulsion kaum ein Unterschied beobachtet wird. Hierdurch wird die Tatsache erklärt, daß die

JACOBSTHALSche Kältebindungsmethode ihre Überlegenheit viel besser bei Herzextrakten, als bei Leberextrakten zeigt. — Der durch Digestion von Serum mit Bakterienemulsion oder Agar künstlich erzeugte WASSERMANNsche Reaktionskörper wird durch Organzellen nicht absorbiert, wie der durch Syphilis hervorgerufene. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 23. 267—95. 19/12. [29/6.] 1914. Hamburg. Allgemeines Krankenhaus St. Georg.) BORINSKI.

Pharmazeutische Chemie.

F. Berger, *Das Kochsalz und seine Verwendung als Heilmittel*. Ausführlicher Bericht über das V. des Kochsalzes, die Gewinnung, den Handel, die Verwendung desselben im Haushalt, Gewerbe und in der Medizin, die Symbolik des Kochsalzes, den Einfluß desselben auf die Pflanzen und die Entstehung des Wortes. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 53. 57—60. 28/1.; 73—76. 4/2.; 89—92. 11/2.; 103—6. 18/2.; 121—25. 25/2.; 132—35. 4/3.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. (Vgl. S. 168). *Argobol* ist ein neues Silberboluspräparat, ein gelblichweißes, in W. unl. Pulver, welches 20% Ag in Form von Silberphosphat enthält und besonders zur Behandlung der Gonorrhoe dienen soll. — *Vulnofix* ist eine aus inländischem Harz mit Bzl. bereitete, abgestumpfte Harzlg. für Verbandzwecke, die als solche unter der Bezeichnung *Vulnofix simplex* und in konz. Form (*Vulnofix triplex*) in Tuben vorerst nur zu Versuchszwecken abgegeben wird. — *Beniform* wird ein Kupfersaccharat genannt, welches in 1%ig. Lsg. als Spülmittel bei gewissen Darmerkrankungen Anwendung finden soll. — *Iriphan*, ein neues Gichtmittel, ist das Sr-Salz der 2-Phenylcinchoninsäure. — *Caramose* wird der von E. MERCK, Darmstadt, in den Handel gebrachte Zuckercaramel genannt, der nach E. UMBER eine wertvolle Bereicherung der Diätetik bei allen Formen von Diabetes darstellt. — *Salusil* ist der Sammelname für eine Gruppe von kolloidalen Mischungsprodd., die im wesentlichen Kieselsäure oder kieselsäurehaltige Körper enthalten und sich vor allem durch ihr außerordentlich großes Aufsaugevermögen auszeichnen. — *o-Oxychinolin-salicylsäureester* ist nach BRUGSCH und WOLFFENSTEIN ein wertvolles Gichtmittel. — *Taffonal* ist eine neutral reagierende Harzlg. für Verbandzwecke etc.

Colresine wird ein holländisches Mastisolersatzpräparat genannt, das aus einer Lsg. von Mastix und anderen Harzen in Bzl. besteht. — *Tetanus-Phylacticum* nach PIORKOWSKI wird in folgender Weise hergestellt. Auf Traubenzuckeragar gezüchtete, anaerob angelegte Reinkulturen des Tetanusbacillus werden nachträglich einer Temp. von 42° ausgesetzt, wodurch ihre Sporenbildung beeinträchtigt wird. Dann werden die Kulturen mehrere Tage einer fraktionierten Erhitzung auf 60—80 und schließlich auf 110° unterworfen, wodurch sämtliche Sporen abgetötet werden. Die getrocknete Kultur wird sodann fein gepulvert. — *Bolusal* wird ein neues Boluspräparat genannt, das eine auf feuchtem Wege gewonnene Kombination von sterilisiertem Bolus mit frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd darstellt. *Carbolusal* ist eine Kombination des letzteren Präparates mit Tierkohle. — *Drosithym* BÜRGER ist ein Dialysat aus Herba Droserae und Thymi. — *Moronal*, ein fester Ersatz für essigsäure Tonerde, ist basisches, formaldehydschwefligsaures Al; es ist unbegrenzt haltbar, und seine Lsgg. lassen sich durch Kochen sterilisieren. — *Panasan* wird ein neues, wohlschmeckendes, purinfreies Nährpräparat genannt, welches nach G. POPP nur aus Cerealien besteht, nach Angabe des Fabrikanten aber noch Lecithin und Mineralsubstanzen enthält. — *Radiofuk* wird ein gebrauchsfertiges Fango-Umschlagkissen aus radioaktivem, deutschem Fango

genannt. — *Vanafal* besteht aus 20 g gelber Vaseline und 30 g Naftalan. (Pharmaz. Ztg. 60. 47—48. 20/1.; 62—63. 27/1.; 79. 3/2.; 118—19. 20/2.; 147. 3/3.; 163. 10/3.; 198—99. 24/3.)
DÜSTERBEHN.

C. Mannich und **M. Weickert**, *Dr. Gordons Epilepsiemittel*. Das Mittel besteht aus 2 Fl. Fl. I. erwies sich als ein alkoh.-wss. Auszug aus bitteren Drogen (*Herba Centaurei minoris*) mit einem Extraktgehalt von 2,2%; ferner enthielt das Präparat 0,5% Mineralbestandteile, darunter merkliche Mengen von Bromiden. Fl. II. war ein Baldrianauszug, in dem etwa 20% Bromide, hauptsächlich KBr und NH_4Br gel. waren. (Apoth.-Ztg. 30. 133. 17/3. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

M. X. Sullivan, *Die Herkunft des Vanillins im Boden. — Vanillin im Weizen und in dem Wasser, in welchem Weizenpflanzen gewachsen sind*. Das V. von Vanillin im Boden läßt sich nicht durch Tätigkeit von Kleinlebewesen erklären. Die Verss. des Vf. bringen eine gewisse Klärung dieser Frage, denn er konnte feststellen, daß im Weizen, sowohl im normalen Korn, in der Kleie, in den Keimlingen und Würzelchen als auch im W., in dem Weizen gekeimt hat oder gewachsen ist, Vanillin in bestimmbar Mengen vorkommt. Zur *Best. von Vanillin in Weizenpflanzen* extrahiert Vf. die Pflanzen mit heißem, frisch destilliertem A. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterbleibt ein in Ä. teilweise l. Sirup. Der äth. Auszug wird mit halbgesättigter Na-Bisulfitlsg. in gewohnter Weise behandelt. Lsg. mit verd. H_2SO_4 sulfittfrei machen unter Durchleiten von Luft. Ausschütteln mit Ä. Aus der äth. Lsg. verbleibt beim Abdampfen das Vanillin. Quantitative Best. nach FOLIN und DENIS. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 919—21. November [19/8.] 1914. Washington. Soil Fertility Investigations. Bureau of soils. U. S. Dept. of Agriculture.)
GRIMME.

E. Bachmann, *Kalklösende Algen*. Der Vf. berichtet über einige stark kalklösende Algenarten. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt: *Kalke*, die nie von fließendem W. gespült werden, können kalklösenden *Algen* als Wohnsitz dienen. Die Algen gehören in die Abteilung der Schizophyceen, die meisten in die Familie der Chroococcaceen. Die Lsg. des Kalkes erfolgt durch eine von den Algen abgeschiedene S., die ein l. Ca-Salz geben muß, und durch die dabei freier werdende äquivalente Menge CO_2 . Oxalsäure kommt als Lösungsmittel nicht in Betracht. Das Volumen der gebildeten Höhlungen ist größer, als das der inwohnenden Algen. Letztere scheiden also einen Überschuß von S. ab. Die Algenkalke sind poröser als die Flechtenkalke; die Luftalgen sind demnach bessere Kalklöser als die Flechten. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 33. 45—57. 25/2. [27/1.])
SCHÖNFELD.

W. H. Mac Intire und **L. G. Willis**, *Vergleichende Versuche mit Silicaten und Carbonaten als Kalk- und Magnesiaquellen für die Pflanzen*. Vergleichende Dünger- und Kulturverss. ergaben, daß Kalk- und Magnesiumsilicate im Boden allmählich durch Hydrolyse Carbonate bilden. Wollastonit und Serpentin übten auf das Pflanzenwachstum eine gute Wrkg. aus. Calciumsilicat wirkte besser als -carbonat, wenn die angewandten CaO-Mengen die gleichen waren. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 1005—8. Dezember [21/9.] 1914. Knoxville. Abt. für Chemie und Landwirtschaft der landw. Vers. Station der Univ. für Tennessee.)
GRIMME.

P. Mazé, *Ermittlung der seltenen Mineralstoffe, welche für die Entwicklung des Mais erforderlich sind.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 271; C. 1914. II. 885.) Mais entwickelt sich normal, wenn man ihn in einer aseptischen, mit Quellwasser bereiteten Nährlsg. kultiviert, welche außer Na die folgenden 11 Elemente: N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, Mn, Zn, Si, Ce enthält, während, wenn das Quellwasser durch destilliertes W. ersetzt wird, die Entw. der Pflanze nach einigen Wochen plötzlich zum Stillstand kommt. Weitere Verss. haben ergeben, daß der Mais außer den bereits genannten 11 Elementen noch Al, B, J und F nötig hat, während As für die Pflanze schädlich wirkt. Angewandt wurden pro 1000 cem Lsg. 0,01 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, 0,004 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, 0,002 g NaF und 0,004 g NaJ. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 211—14. [8/2.*]) DÜSTERBEHN.

Armand Gautier, *Einfluß des Fluors auf die Vegetation.* Veranlaßt durch die Mitteilungen von MAZÉ (s. vorst. Ref.) weist Vf. darauf hin, daß er seit Jahren mit dem Studium des Einflusses des Fluors auf die Vegetation beschäftigt sei. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 194—95. [8/2.*]) DÜSTERBEHN.

Klein, *Schweinefütterungsversuch zum Vergleich von Magermilch, Blutkörnerfutter und entfettetem Fischfuttermehl bei ganz jungen Schweinen (ausgeführt im Sommer 1914).* (Vgl. Vf., Milchwirtschaftl. Zentralblatt 43. 452; C. 1914. II. 1002.) Der Versuch zeigt die diätetische Überlegenheit der Magermilch über die beiden Ersatzfuttermittel, deren Zus. sich ergab zu (‰):

	Blutkörnerfutter	Fischfuttermehl
Trockensubstanz	88,9	91,6
Rohprotein	20,84	55,75
Verdauliches Eiweiß	12,78	33,77
Fett	2,10	2,09
N-freie Extraktivstoffe	53,93	12,17
Rohfaser	5,81	—
Asche	6,2	22,6

Das verdauliche Eiweiß wurde nach STUTZER-BARNSTEIN bestimmt. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 44. 81—86. 15/3. Proskau.) RÜHELE.

Mineralogische und geologische Chemie.

P. Groth, *Zur Kenntnis der Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Krystallstruktur.* Vor kurzem (Ztschr. f. Krystallogr. 54. 65; C. 1914. II. 949) wurde auf den Unterschied im Aufbau der Krystalle u. der amorphen Körper aufmerksam gemacht. Sowohl die nach verschiedenen Richtungen im allgemeinen verschiedene Kräfte ausübenden Atome, wie die aus Atomen in bestimmter Weise aufgebauten Moleküle müssen als anisotrope Gebilde betrachtet werden. Demnach müssen die Moleküle bei genügender gegenseitiger Annäherung richtende Kräfte aufeinander ausüben, welche um so schwächer sein werden, je geringer die Anisotropie, d. h. je größer das Molekulargewicht ist. Krystallisation, regelmäßige Anordnung der Atome, kommt nur zustande, wenn wenigstens ein Teil der Bindungen innerhalb jedes Moleküls in solche zwischen Atomen benachbarter Moleküle übergeht; daher resultieren häufig Symmetrieverhältnisse, die sicher schon im chemischen Molekül vorhanden waren, u. daher bewirkt Substitution nur eine Änderung der Krystallstruktur in einer bestimmten Richtung. Nach den seitherigen Unterss. scheint die

Ringbildung der C-Atome in den Benzolderivaten besonders geeignet, aus dem Bau des Moleküls in den des Krystals überzugehen; es erhebt sich die Frage, ob auch andere ringförmige Atomverb. die Krystalstruktur weitgehend beeinflussen (Ringschließung der zweibasischen aliphatischen SS.). Vf. zeigt, daß einschlägige Beobachtungen für die Bernsteinsäure u. Maleinsäure, bezw. deren Anhydride und Imide bereits vorliegen, und daß weitere Verss. sehr aussichtsreich sind. (Ztschr. f. Kristallogr. 54. 498—504. 9/3. München.) ETZOLD.

P. von Weimarn, *Der Grad und Charakter der Radioaktivität der „Kuwaka“-Quellen des Pensenschen Gouvernements*. Zwischen der Radioaktivität u. der Lage der Quellen wurde ein interessanter Zusammenhang festgestellt: je niedriger der Austritt der Quelle, desto höher ist der Radioaktivitätsgrad. Die „Kuwaka“-Quellen gehören zu den schwach radioaktiven Quellen; die Radioaktivität verschwindet schnell beim Aufbewahren des W.; sie ist durch gel. Emanation bedingt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 742—45. 10/8. 1914. Lab. f. physik. Chemie d. Berginst. St. Petersburg.) SCHÖNFELD.

P. von Weimarn, *Die chemische Zusammensetzung der „Kuwaka“-Quellen und die Ursache ihrer Verunreinigung*. (Vgl. vorst. Ref.) Temp. der Quellen: 6,48—6,6°. Die Wässer sind in physikalischer Beziehung tadellos. 1 l W. enthält: Gebundene CO_2 141,7 mg; Cl 0,8 mg; SO_3 1,4 mg; P_2O_5 2,1 mg; N_2O_5 15,7 mg; CaO 134,5 mg; MgO 34,9 mg; K_2O 1,3 mg; NaO 8,9 mg; SiO_2 37,7 mg; Al_2O_3 0,7 mg; suspendierte Teilchen: 2,5 mg; gel. O₂ 9,7 mg; gel. CO_2 37,4 mg. Fe, Mn, Sr, Li wurde nicht nachgewiesen; Trockenrückstand 381,8 mg. Das W. ist der Verunreinigung stark verdächtig; letztere ist wohl durch Oberflächenwasser bedingt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 746—52. 10/8. 1914.) SCHÖNFELD.

P. von Weimarn, *Vorschlag zur Wiedergabe der Resultate der chemischen Analyse von natürlichen Wässern*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Vf. schlägt vor, den Mineralgehalt in Form des Trockenrückstandes anzugeben; letzterer besteht tatsächlich aus Salzen, welche beim Verdampfen des W. je nach ihrer Löslichkeit ausfallen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 752—53. 10/8. 1914.) SCHÖNFELD.

R. Kolkwitz, *Über die Ursachen der Planktonentwicklung im Lietzensee*. Der Vf. schildert eine im Lietzensee vorkommende Wasserblüte; im Winter wird *Stephanodiscus Hantzschianus*, im Sommer *Oscillatoria Agardhii* erzeugt. Der Vf. berichtet ferner über eine Reihe von Wasseranalysen des Sees und über die Zus. des Schlammes (Einzelheiten sind im Original nachzulesen). Ein Vergleich der chemischen Analysen und der Planktonbestände ließ erkennen, daß die Mineralbestandteile auf die Hochproduktion von Plankton von keinem merklichen Einfluß waren. Der Schlamm des Sees war bestimmend für die Planktonproduktion. *Oscillatoria Agardhii* enthält 0,8—1% S in der Trockensubstanz; infolgedessen war auch im Schlamm S deutlich nachweisbar. Der Geruch ist bei Anhäufung der Algen kohllartig, auch etwas fischig. Offenbar liegt ein spezifisches Öl vor. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 32. 639—66. 28/1.) SCHÖNFELD.

Analytische Chemie.

G. A. Burrell und G. G. Oberfell, *Die Bestimmung von Wasserstoff in Gas-mischungen mittels kolloidalem Palladium*. Nachprüfung der Methode von PAAL und HARTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 243; C. 1910. I. 566) einerseits und

der von BRUNCK (Chem.-Ztg. 34. 1313; C. 1911. I. 350) andererseits. Es ergab sich, daß die nach Vorschrift der Vff. hergestellten Absorptionsflüssigkeiten (enthaltend 2 g kolloidales Pd und 5 g Pikrinsäure, resp. 5,6 g Natriumpikrat in 100 cem), die theoretisch 40 cem H pro 1 cem absorbieren können, schon nach Absorption von 11,3 cem H anfangen langsamer zu arbeiten. Jedoch ließen sich innerhalb 25 Min. noch 30 cem H absorbieren. Bei der Best. von H in Steinkohlengas, Auspuffgasen von Benzinmotoren und in schlagenden Wettern genügt eine Einwirkungs-dauer von $\frac{1}{2}$ Stde. Die Haltbarkeit der Lsg. beträgt etwa 1 Jahr, wenn die gefüllte Pipette mit schwarzem Papier zugedeckt ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 992—94. Dezember [21/9.] 1914. Pittsburgh, PA. Chem. Lab. des Bureau of Mines.) GRIMME.

O. L. Brauer, *Der Einfluß der Stärke der Salpetersäure, der Extraktionsdauer und des Glühens auf die gravimetrische Bestimmung von Phosphorsäure im Boden.* Die Verss. des Vfs. ergaben, daß durch 1—2-n. HNO_3 nicht alle l. P_2O_5 im Boden gel. wird, daß die Extraktion mindestens 2 Stdn. bei Dampfbadtemp. ausgeführt werden muß, und daß durch längeres Glühen des Bodens der Gehalt an l. P_2O_5 merklich zurück geht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 1004—5. Dezember [1/9.] 1914. Berkeley. California Univ.) GRIMME.

B. O. E. Davis, *Einfache Methode zur Bestimmung der kritischen Wasserhaltungskraft des Bodens.* Die Methode des Vfs. beruht auf dem Prinzip der Capillarität. Sie wird ausgeführt mit Messingrohren von ca. 3 cm Durchmesser, die der Länge nach aufgespalten werden. Über die Schlitze werden Celluloidstreifen gelegt, das Rohr mittels Gummibändern wieder zusammengefügt und am unteren Ende mittels Wattepfropf verschlossen. Nach dem Einfüllen des Bodens stellt man die Röhren aufrecht in ein Gefäß mit W., läßt das W. durch Capillarität aufsteigen, nimmt aus dem Gefäß heraus und bestimmt nach dem Öffnen den Gehalt an W. durch Trocknen einer aus der Mitte entnommenen Probe. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 1008—10. Dez. [14/9.] 1914. Washington. Bureau of soils. U. S. Dept. of Agriculture.) GRIMME.

E. C. Kendall, *Die Bestimmung des Jods im Zusammenhang mit Studien über die Tätigkeit der Schilddrüse.* Ausführliche Beschreibung der schon früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 894; C. 1912. II. 953) angegebenen Methode zur Best. von Jod in Ggw. von organischer Substanz. (Journ. of Biol. Chem. 19. 251—56. Okt. 1914. Rochester, Minnesota.) HENLE.

Max Wunder und Octavien Lascar, *Neue Abänderung der Kjeldahlschen Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in den organischen Substanzen.* Von solchen Substanzen, welche nicht mehr als 5% N enthalten, nimmt man mindestens 0,6 g, von solchen, deren N-Gehalt zwischen 5 und 10% liegt, 0,25—0,6 g, von solchen mit höherem N-Gehalt 0,1—0,25 g. Man wägt die Substanz in einem kleinen, zylindrischen Becher von ca. 10 mm Weite und 15 mm Höhe, der nicht mehr als 1,5 g schwer sein darf, ab; bei flüchtigen Substanzen ersetzt man den Becher durch ein dünnes Glasröhrchen, welches nach der Einführung in den Kolben zertrümmert wird. In einen 300 cem-Kolben aus Jenaer Glas gibt man 3 g kristallisierte Oxalsäure, 2 g Natriumoxalat und 0,5 g pulverisiertes, gut ausgeglühtes V_2O_5 , darauf den Becher mit der Substanz und läßt schließlich ein Gemisch von 5 cem sirupöser H_3PO_4 , D. 1,71, und 25 cem konz. H_2SO_4 hinzufließen, wobei nötigenfalls zur Vermeidung einer zu raschen Erhitzung des Gemisches der Kolben in fließendem W. gekühlt wird. Man erhitzt sodann, langsam ansteigend, bis zur

völligen Zerstörung der organischen Substanz, wobei die Farbe über Schwarz, Braun, Rotbraun, Grünlichbraun in Grünlichgelb übergeht. Man läßt erkalten, verdünnt vorsichtig mit 100—150 ccm W., gibt 2—3 Stückchen Eisendraht von einer Gesamtlänge von ca. 70 mm und einem Gewicht von 0,5—0,75 g hinzu und erhitzt gelinde etwa 30 Minuten lang. Hierauf überführt man die M. in einen 1250 ccm-Kolben und beendet die Best. in üblicher Weise. — Liegt eine Verb. vor, bei welcher der N an O gebunden ist, so muß man 2—3 g Natriumoxalat oder -formiat zusetzen und gleich zu Beginn der Zers. 0,75 g und nachher (wie oben) weitere 0,5 g Eisendraht eintragen, auch kann man die H_2SO_4 -Menge auf 40 ccm erhöhen. Besonders in diesen Fällen muß die Zers. zu Beginn sehr langsam vor sich gehen. — Das neue Verf. liefert auch dort brauchbare Resultate, wo die alte KJELDAHLSche Methode ungenaue Werte ergibt. (Ann. Chim. analyt. appl. 19. 329—32. Sept.-Dez. 1914. Genf. Lab. v. DUPARC.) DÜSTERBEHN.

L. E. Barton, *Praktische Methode zur Bestimmung von Stickstoff im Stahl*. Bedingung zur Ausführung exakter Bestst. ist eine NH_3 -freie HCl, welche hergestellt wird durch Dest. von HCl (D. 1,10) und verwerfen der ersten 100 ccm des Destillats. Zur Best. von N in Stahl gibt man in einen Kolben von 1,5 l Fassungsvermögen, der mit einem Scheidetrichter u. Kühler verbunden ist, 40 ccm Natronlauge und 500 ccm W. und destilliert so lange, bis das Destillat keine Rk. mit NESZLERS Reagens mehr gibt, läßt alsdann in den Kolben eine Lsg. von 5 g Stahl in 40 ccm NH_3 -freier HCl einfließen und destilliert 150 ccm über. Alsdann läßt man in den Kolben eine Mischung von 25 ccm NH_4Cl -Lsg. (1 ccm = 0,00001 g N) einfließen, destilliert in eine neue Vorlage 150 ccm über und versetzt mit 6 ccm NESZLERS Reagens. Jedes ccm des so hergestellten Testdestillats entspricht 0,0000016 g N. Nun versetzt man 30 ccm des ersten Destillats (= 1 g Stahl) mit 1 ccm NESZLERS Reagens, läßt 1 Minute stehen und bestimmt dann den N-Gehalt colorimetrisch unter Vergleich mit dem Testdestillat. Verbrauchte ccm Testdestillat $\times 0,00016 = \% N$ im Stahl. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 1012 bis 1013. Dezember. [7/7.] 1914. Niagara Falls, N. Y. Titanium Alloy Manuf. Co.)

GRIMME.

Charles G. L. Wolf, *Die Bestimmung des nicht eiweißartigen Stickstoffs und des Harnstoffstickstoffs im Blut*. Die Best. des gesamten Rest-N erfolgt in einer Lsg., erhalten durch Einfließen von Blut in 45 ccm absol. A. 5 ccm des alkoh. Filtrates werden mit 1 Tropfen H_2SO_4 konz., 1 ccm rauchende H_2SO_4 , 1 g K_2SO_4 und 1 Tropfen 5%ig. $CuSO_4$ zugefügt und $\frac{1}{2}$ —1 Stde. erhitzt. Dann fügt man 2 ccm W. zu und unterschichtet nach dem Erkalten mit 4 ccm 40%ig. NaOH. In einem speziellen Destillationsapp. (vgl. Original) wird das NH_3 überdestilliert und in 5 ccm $\frac{1}{140}$ -n. H_2SO_4 aufgefangen. Die Titration erfolgt nach Zugabe von 2 ccm 2%ig. $NaJO_3$ und 2 ccm 2%ig. KJ mit $\frac{1}{180}$ -n. Thiosulfat mit Stärke als Indicator, am besten in einem CO_2 - und NH_3 -freien Luftstrom. — Zur Best. des Harnstoff-N werden 5 ccm des alkoh. Filtrates (vgl. oben) auf 0,5—1 ccm konz. u. nach FOLIN mit K-Acetat und Eg. behandelt. Das gebildete NH_3 wird wie oben bestimmt. — Nach VAN SLYKE ausgeführte NH_2 -N-Bestst. ließen keine konstante Beziehung zwischen NH_2 -N u. Rest-N erkennen. Ein beträchtlicher Teil des Rest-N ist auf jeden Fall kein NH_2 -N. (Journ. of Physiol. 49. 89—94. 22/12. 1914. Cambridge. Landw. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Charles G. L. Wolf und Joseph Barcroft, *Der Stoffwechsel der Speicheldrüse*. I. *Der Stickstoffwechsel der ruhenden Drüse*. Mikro-N-Bestst. nach der vorstehend beschriebenen Methode im arteriellen und venösen Blut der Drüse. In 5 von 8 Verss. nahm die Submaxillardrüse mehr nicht eiweißartigen N aus dem Blut, als

sie abgab, in 1 Vers. bestand ein Gleichgewicht, in 2 eine Abgabe von nicht eiweißartigem N. Die größte Differenz im Gehalt von nicht proteinartigem N zwischen arteriellem und venösem Blut betrug 5,5 mg pro 100 ccm. In 6 Verss. wurde der Harnstoff bestimmt; davon ergaben 3 ein Gleichgewicht, 1 eine Aufnahme, 2 eine Abgabe von Harnstoff. Der größte Harnstoffaustausch betrug 0,014 mg pro Minute und pro g Drüse, beträgt also nur einen geringen Anteil des Austausches im gesamten, nicht proteinartigen N. Dieser darf also im wesentlichen dem „Rest-N“ zugeschrieben werden. (Journ. of Physiol. 49. 95—112. 22/12. 1914. Cambridge. Landw. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Robert Chapin, *Blutkohle als Klärungsmittel für Arsenlösungen, welche titriert werden sollen.* Die zur Vertreibung der Schafzecken verwendeten Waschmittel enthalten in der Regel als wirksame Substanz Alkaliarsenit. Die Bäder werden wochen- und montelang benutzt und werden so stark verunreinigt. Eine direkte Best. des As-Gehaltes läßt sich dann jodometrisch nicht mehr ausführen, da die organischen Verunreinigungen ebenfalls Jod absorbieren. Dagegen gelingt die Best. nach Behandlung der Lsg. mit Blutkohle. Exakte Verss. des Vfs. ergaben, daß Blutkohle jedoch Arsenit oxydiert, wodurch stets zu wenig gefunden wird. Die Größe des Verlustes durch Oxydation hängt ab von der Menge der angewandten Blutkohle, von der Höhe und Dauer der Erhitzung, dagegen nicht von der As-Konzentration. Der Fehler ist bei Handelsanalysen belanglos, bei exakten Analysen muß eine Korrektur angebracht werden, gefunden durch Kontrollverss. mit reiner Arsenitlsg. bekannten Gehaltes. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 1002—3. Dez. [3/9.] 1914. Washington. Biochem. Abteil. d. Bureau of animal Industry. U. S. Dept. of Agriculture.) GRIMME.

C. W. Foulk und O. R. Sweeney, *Die Sulfatmethode zur Gehaltsbestimmung einer Magnesiumsalzlösung.* Vf. beschreibt die Herst. von reinem Magnesiumammoniumchlorid. Er fällt $MgCl_2$ mit NH_3 und CO_2 als Magnesiumammoniumcarbonat aus, um das Na zu entfernen, verjagt das NH_3 und löst den Rückstand in Na-freier HCl. Die Lsg. wird mit $(NH_4)Cl$ versetzt u. zur Trockne verdampft. Das Magnesiumammoniumchlorid verliert in einem Strom von trockenem HCl H_2O und $(NH_4)Cl$ und hinterläßt $MgCl_2$, das geschmolzen wird, um es von den letzten Spuren flüchtiger Verunreinigungen zu befreien. Wegen seiner Hygroskopizität wird $MgCl_2$ in einem geschlossenen App., gegen W. geschützt, dargestellt, in verd. H_2SO_4 gelöst und zur Trockne gebracht. Bei einem Vers. ergaben 3,0657 g $MgCl_2$ 3,8755 g $MgSO_4$ (berechnet 3,8753 g). (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2360—72. November. [1/9.] 1914. Columbus. Ohio.) BYK.

Fr. Prall, *Nachweis von Nickel in gehärteten Ölen.* (Vgl. NORMANN u. HUGEL, Halbmonatsschrift f. Margarineindustrie 6. 226.) 100—200 g Fett werden in der Platinschale vorsichtig verascht. Die Asche wird in 3—5 ccm sehr verd. HCl gel., etwas erhitzt und mit NH_3 übersättigt. Nach einigen Stunden wird filtriert; das Filtrat wird in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft und der Rückstand zuerst mit NH_3 , dann mit alkoh. Dimethylglyoximlsg. betupft. Bei Ggw. von 0,1 bis 0,01 mg Ni in 100 g Fett tritt noch deutliche Rotfärbung ein. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 40. 29/1. Bremen.) SCHÖNFELD.

F. Richard, *Rasche Verfahren zum Nachweis des Ersatzes von rektifiziertem Alkohol durch denaturierten Alkohol.* Das eine Verf. gründet sich auf die Beobachtung, daß von den 3 hier in Frage kommenden Körpern, A., Acetaldehyd und Aceton, letzteres mit Jod in Ggw. von Alkali am raschesten bei gewöhnlicher Temp. Jodo-

form bildet. Zum Nachweis von denaturiertem A. in Jodtinktur übergießt man 1 ccm der letzteren auf einmal mit 20 ccm 5%ig. Kalilauge und mischt, ohne zu schütteln. Bei Ggw. von denaturiertem A. bildet sich sofort eine Opalescenz, weiterhin eine mehr oder weniger starke Trübung, während reine Jodtinktur nur eine gelb gefärbte Fl. liefert, die einige Zeitlang völlig klar bleibt. Bei völliger Abwesenheit von denaturiertem A. tritt die obige Rk. niemals sofort ein, sie zeigt sich aber um so rascher, je größer der Aldehydgehalt des verwendeten A. war. Die Empfindlichkeitsgrenze der Aceton-Jodoformrk. liegt über 1:10000. In Zweifelsfällen stellt man die Rk. nebeneinander mit 1 ccm reiner Jodtinktur, 1 ccm der fraglichen Jodtinktur und einem Gemisch von 1 ccm reiner Jodtinktur mit 1 Tropfen denaturiertem A. an.

Die Rk. kann auch, wenn es nicht an Zeit fehlt, mit der jodfreien Fl. vorgenommen werden. Bei frischen Jodtinkturen verfährt man in der Weise, daß man die Tinktur mit 2 Vol. W. verd., filtriert, das Filtrat durch Schütteln mit Kupferschnittspänen entfärbt, nochmals filtriert und 3 ccm des Filtrats mit 2,5 ccm Jodkaliumlsg. und 20 ccm 5%ig. Kalilauge wie oben in Rk. bringt. Das gleiche Filtrat kann man durch ein zweites Verf. auf die Ggw. von denaturiertem A. prüfen und dadurch das erstere Verf. kontrollieren, indem man 5 ccm des Filtrats mit 1 Tropfen einer 1%ig., neutralen KMnO_4 -Lsg. versetzt. Bei Abwesenheit von denaturiertem A. bleibt die rosaviolette Farbe einige Zeit bestehen, bei Ggw. von denaturiertem A. macht sie dagegen sofort oder nahezu sofort einer gelbbraunen Farbe Platz. Auf die letztere Weise läßt sich noch ein Zusatz von 1% denaturiertem A. zur Jodtinktur nachweisen. Da mit der Zeit auch reiner A., rascher aldehydhaltiger A., die KMnO_4 -Lsg. reduzieren, so empfiehlt es sich in Zweifelsfällen, die Rk. mit 5 ccm reinem, 30–50%ig. A., 5 ccm desselben, mit 2 Tropfen denaturiertem A. versetzten A. und 5 ccm des fraglichen A. nebeneinander anzustellen. Bei zu alten Jodtinkturen ist die Permanganatprobe nicht ausführbar. — Diese beiden Verf. lassen sich auch, ev. unter geeigneter Abänderung der Arbeitsweise, zum Nachweis des denaturierten A. in Campherspiritus, Alkoholaten, Lsgg. äth. Öle etc. verwenden. In gewissen Fällen ist nur die Jodoformprobe verwendbar. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 10. 429–37. 16/12. 1914. Versuchslab. d. Zentralapotheke der Krankenhäuser.) DÜSTERBEHN.

Emil Heuser, *Die Bestimmung von Ameisen- und Essigsäure und die Trennung dieser Säuren in sehr verdünnten Lösungen.* Eine Dest. der sehr verd. Essigsäure mit H_2SO_4 im Wasserdampfstrom ist zu verwerfen; sie führt nicht zum Ziele. Dasselbe gilt, wenn an Stelle von H_2SO_4 H_3PO_4 angewendet wird. Letztere geht nämlich in das Destillat über. Die Methode von WENZEL (Monatshefte f. Chemie 1897. 659) zur Bestimmung von Acetylgruppen kann mit Erfolg zur Bestimmung von Essigsäure u. Ameisensäure in sehr verd. wss. Lsgg. verwendet werden. Das Einsaugen von Luft während der Vakuumdest. hat jedoch den Nachteil, daß CO_2 in das Destillat übergeht. Man kann dies vermeiden durch Vorschalten einer Waschflasche mit titrierter NaOH (vgl. auch Abbildung im Original). Zur Trennung von Essig- und Ameisensäure wird das Gemisch der SS. mit einer $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - H_2SO_4 -Mischung $\frac{1}{4}$ Stde. gekocht; darauf wird die Dest. nach WENZEL ausgeführt. (Chem.-Ztg. 39. 57–59. 23/1. Organ.-chem. Inst. Techn. Hochschule, Darmstadt.) SCHÖNFELD.

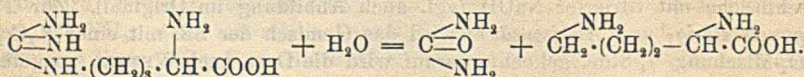
J. Thöni und A. C. Thaysen, *Versuche zur Herstellung von spezifisch wirkenden Getreideantiseris für den Nachweis von Mehilverfälschungen.* Die bisherigen Verss. spezifische Getreideantiseria herzustellen, haben deshalb zu keinem befriedigendem Ergebnis führen können, weil das verwendete Getreideeiweiß kein

einheitlicher Stoff war. Es wurde infolgedessen mit einem Gemisch von Antigenen gearbeitet. Durch fraktionierte Ausfällung mittels Ammoniumsulfat wurden aus den Eiweißextrakten von Roggen, Weizen und Gerste zahlreiche verschiedene Eiweißkörper gewonnen. Wurden diese einzeln oder nur einige von ihnen zur Immunisierung verwendet, so gelang es die Spezifität der gegen Roggen, Weizen und Gerste hergestellten Antisera erheblich zu steigern. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 23. 83—107. 5/9. [9/6.] 1914. Bakteriolog. Lab. d. Schweizerischen Gesundheitsamtes.) BORINSKI.

W. Autenrieth und A. Funk, *Über colorimetrische Bestimmungsmethoden. Die Bestimmung der Harnsäure im Blut und Harn.* Es werden zwei colorimetrische Verff. zur Best. der Harnsäure angegeben. Das erste beruht darauf, daß bei der Einw. von Harns. auf Jods. eine äquivalente Menge der letzteren zu Jodwasserstoff reduziert wird und dieser mit der überschüssigen HJO_3 sich zu Jod und Wasser umsetzt. Das freie Jod läßt sich mittels des AUTHENRIETH-KÖNIGSBERGERSCHEN Colorimeters in Chlf. gelöst bestimmen. Die Methode eignet sich besonders für die Best. der Harns. im Harn. Harnstoff, Kreatinin, Kreatin, Hippur., Benzoes., Traubenzucker, sowie die ersten Oxydationsprodukte der Harns., Alloxan und Allantoin wirken auf HJO_3 nicht ein, dagegen die auch im normalen Harn stets vorhandene Rhodanwasserstoffs. Aus diesem Grunde muß die Harns. erst als Ammoniumurat gefällt werden. Für genaue Bestst. sind auch die Mukoids-substanzen (nach FOLIN-SHAFFER) zu entfernen. Die Eichung des Vergleichskeils und die Konstruktion der Harnsäurekurve werden angegeben. — Zur Best. der Harnsäure im Blut, das mehr als 4 mg Harns. in 100 ccm enthält, ist die Jodsäuremethode gut verwendbar. Die Entfernung der Eiweißstoffe erfolgt nach OTTO FOLIN und W. DENIS (Journ. of Biol. Chem. 13. 467; C. 1913. I. 962). Sind nur geringere Mengen Harnsäure vorhanden, so wird die Phosphor-Wolframsäuremethode nach O. FOLIN und W. DENIS (Journ. of Biol. Chem. 13. 467; 14. 95; C. 1913. I. 962) empfohlen. Die Ausführung derselben in einer für die Verwendung des AUTENRIETH-KÖNIGSBERGERSCHEN Colorimeters geeigneten Form wird beschrieben. (Münch. med. Wchschr. 61. 457—61. 3/3. 1914. Freiburg i. Br. Medizin.-chem. Univ.-Lab.) BORINSKI.

Philip A. Shaffer, *Über die Bestimmung des Zuckers im Blut.* Das zu analysierende Blut (5 ccm) wird durch Erhitzen und Zusatz von kolloider Fe-Lsg. von Proteinen befreit, der Nd. durch Zentrifugieren entfernt, ein aliquoter Teil der Fl. mit FEHLINGSCHER Lsg. erhitzt, das ausfallende Cu_2O durch Zentrifugieren abgetrennt und seine Menge colorimetrisch oder titrimetrisch festgestellt. (Journ. of Biol. Chem. 19. 285—95. Okt. 1914. St. Louis. Washington University.) HENLE.

Antonio Clementi, *Untersuchungen über die Arginase. Eine neue titrimetrische Methode zur Bestimmung der Arginase.* I. Mitteilung. Die Methode des Vfs. basiert auf folgenden Erwägungen: Durch Arginasehydrolyse wird das Arginin-mol. zers. in 1 Mol. Harnstoff und 1 Mol. Ornithin gemäß der Gleichung:



Vorverss. ergaben, daß Harnstoff bei der Formoltitration sich wie ein neutraler Körper, Argininsulfat wie eine einwertige S., Ornithinsulfat wie eine zweiwertige S. verhält. Hieraus folgt, daß man die Wrkg. der Arginase feststellen kann durch Best. der freien Aminogruppen, die entstehen durch hydrolytische Zers. von Arginin in Harnstoff und Ornithin. — Nach Verss. des Vfs. ist Arginase nicht nur im

Preßsaft, sondern auch im wss. Auszuge der Leber von Säugetieren enthalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 517—23. 6/12. 1914. Heidelberg. Physiolog. Inst. d. Univ.) GRIMME.

E. E. Ware und C. L. Schumann, *Prüfung von chinesischem Holzöl*. Eine der wichtigsten Konstanten zur Unters. von chinesischem Holzöl ist die Best. der „Brechung durch Licht“, d. h. die Best. der Menge der Polymerisationsprodd., die bei fortdauernder Bestrahlung durch Sonnenlicht in einer bestimmten Zeit ausfallen. Den gleichen Effekt erzielt man durch Zusätze polymerisierender Substanzen, wie Schwefel, HJ, Sulfochlorid, CO₂, H₂S, PBr₃, CS₂ und Jod. Die Vff. wählten für ihre Verss. das letztere, u. zwar in Lsg. mit PAe. Sie arbeiten wie folgt: 5 g Öl werden in einem kleinen Becherglase in 25 cem PAe. (Kp. 60°) gel., auf 0° abgekühlt u. eine Lsg. von Jod in PAe. eingerührt (etwa 0,3% Jod). Ungefähr 1 Sde. lang nach dem Jodzusatz muß die Mischung gerührt werden. Nach 3 Stdn. wird abfiltriert u. das Filtrat dem Sonnenlicht ausgesetzt. War die Lsg. farblos, werden noch 0,05 g Jod zugesetzt. Nach 3 Stdn. wird abermals filtriert u. die Belichtung nochmals ausgeführt. Der dritte Nd. unterscheidet sich im Aussehen von den beiden ersten, ein Zeichen, daß ein anderes Glycerid ausgefallen ist. Die Verss. wurden mit 3 verschiedenen Proben Holzöl mit u. ohne Zusatz von Sesamöl oder Sojabohnenöl ausgeführt. Es ergab sich, daß stets ca. 93% des in Arbeit genommenen Holzöls als feste Polymerisationsprodd. ausfielen. Geringere Ausbeute zeigt Verfälschung mit anderen Ölen an. — Eine zweite wichtige Konstante ist die Best. der unlöslichen Seife aus Holzöl. 3 g Öl werden mit 100 cem 1/4-n. KOH (absol. alkoh.) unter Rückfluß verseift, abkühlen auf 0° und nach 10 Min. durch einen mit kleinem Filter aptierten Goochtiiegel filtriert. Nd. mit eisgekühltem absol. A. auswaschen und im Vakuum bei 75—80° trocknen in einer Atmosphäre eines inerten Gases. Ein praktischer Filtrierapp. mit Eiskühlung wird an der Hand einer Figur beschrieben (s. Original). Die in einer Tabelle wiedergegebenen Resultate dieser Untersuchungsreihe zeigen, daß bei reinem, unverfälschtem Holzöl die Ausbeute an unl. Seife über 100% beträgt; alle Zusätze fremder Öle geben l. Seifen, welche durch absoluten A. quantitativ ausgewaschen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 806—9. Okt. [30/6.*] 1914. Ann Arbor. Michigan Univ.) GRIMME.

W. H. Smith und J. B. Tuttle, *Jodzahl von Leinöl und Petrolölen*. Erweiterte, mit reichhaltigem Tabellenmaterial versehene Wiedergabe einer früheren (vgl. Journ. Franklin Inst. 177. 687; C 1914. II. 269) Veröffentlichung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 994—98. Dez. [6/7.] 1914. Washington, D. C. Bureau of Standards.) GRIMME.

H. Strauss, *Zur Vereinfachung der Methodik von Kochsalzbestimmungen im Urin*. Ein graduiertes Röhrchen wird mit einem bestimmten Volumen 1/10 n. Silberlösung nach MARTINS-LÜTTKE (17,5 g AgNO₃, 900 cem Acid. nitric. puriss., 50 cem Liq. ferri sulfurici oxydati, Aq. dest. ad 1000) beschickt, bis zu einer bestimmten Marke Urin hinzugefügt und 1/10 n. Rhodanammoniumlsg. bis zur Orangefärbung zugesetzt. An der Graduierung wird der Kochsalzgehalt des Urins in Prozenten abgelesen. (Münch. med. Wehschr. 61. 606. 17/3. 1914. Berlin.) BORINSKI.

L. Grimbert und A. Leclère, *Über den Nachweis von Oxymorphin in Gegenwart von Morphin*. Man bereitet sich eine 1%ig. Kaliumferricyanidlsg. und eine genau neutralisierte, 10%ig. Na-Acetatlsg. Bei Lsgg., die nicht mehr als 1%₀₀ Oxymorphin enthalten, gibt man pro cem Lsg. nacheinander 2 Tropfen der Kalium-

ferricyanid- u. 2 Tropfen der Na-Acetatlg. hinzu, während 1%ig. Oxymorphinlsgg. einen Zusatz von je 6 Tropfen der beiden Reagenslsgg. erhalten. Handelt es sich um den Nachweis von Oxymorphin in Ggw. von Morphin, so sind beide Basen zuvor in die Chlorhydrate überzuführen, worauf man in der möglichst genau neutralisierten Lsg. die oben angegebene Rk. ausführt. Bei Ggw. von Oxymorphin entsteht eine deutliche Trübung, bezw. Fällung. Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt 1:20000. Der Oxymorphin-Nd. ist in W. fast unl. (100 ccm l. 0,003 g), ll. dagegen in verd. SS., Alkalien und Alkalicarbonaten, unl. in Dicarbonatlsgg. Die Rk. ist negativ mit Morphin, Thebain, Codein, Apomorphin, Chinin, Strychnin, Brucin, Atropin, Kaffein, Kocain. — Im Anschluß hieran haben Vff. festgestellt, daß reines Oxymorphin die bekannte Grünfärbung mit formolhaltiger H_2SO_4 nicht gibt, sondern lediglich eine rötliche Färbung erzeugt. Die Grünfärbung ist bedingt durch die Ggw. einer Spur von Ferricyankalium. Andererseits erleidet die purpurviolette Färbung des Morphins durch formolhaltige H_2SO_4 auf Zusatz von etwas Ferricyankalium keine Veränderung. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 10. 425—28. 16/12. 1914.) DÜSTERBEHN.

Francis D. Dodge, *Mitteilung über die Bestimmung von Cineol*. Eine genaue Nachprüfung seines früher (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 592; C. 1913. I. 335) mitgeteilten Verf. zur Best. von Cineol (Eucalyptol) ergab, daß es nicht nötig ist, die Reaktionsflüssigkeit ständig abzukühlen, mit Ausnahme des Anfangs. Hat die zunächst stürmische Rk. etwas nachgelassen, kann bei gewöhnlicher Temp. weiter gearbeitet werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 863—64. Oktober. [13/7.] 1914. Bayonne, N. J. Lab. der DODGE u. OLLCOTT Co.) GRIMME.

W. B. D. Penniman und W. W. Randall, *Schnellmethode zur Bestimmung von Campher und gewissen ätherischen Ölen in alkoholischer Lösung*. Die Methode der Vff. beruht auf der Aussalzung mit konz. $CaCl_2$ -Lsg. und nachherigem Aufnehmen in Benzin. Das Verf. wurde erprobt an Campher, Pfefferminz-, Citronen-, Süßorangen-, Anis-, Wintergreen-, Nelken- und Muskatnußöl. Je nach der Menge der zu bestimmenden Substanz muß das Verf. modifiziert werden: a) Bei einem Gehalt von 7—15%. 5 ccm der zu untersuchenden Lsg. werden in einer BABCOCKSchen Flasche mit reichlich (fast bis zum Halse) $CaCl_2$ -Lsg. (D. 1,37) versetzt, durchschütteln, genau 1 ccm Bzn. (Kp. 40—60°) zugeben und mit $CaCl_2$ -Lsg. auffüllen. Nach dem Verschließen stark schütteln und 5 Min. bei hoher Tourenzahl zentrifugieren. Ablesen wie bei der Milchfettbest. Abgelesene ccm — 1 (für Bzn.) $\times 20 = \%$ äth. Öl oder Campher in der Lsg. — b) Bei einem Gehalt von weniger als 7%. Es werden 10 ccm Lsg. in Arbeit genommen und nicht mehr als die doppelte Menge Bzn. als Öl vermutet wird. Sonst Arbeitsweise wie bei a). Bei einem Gehalt unter 3% gibt die Methode keine genauen Resultate mehr. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 926—28. November. [1/6.] 1914. Baltimore, Maryland. Lab. des Gesundheitsamtes.) GRIMME.

Earle L. Davies, *Sinnfällige Prüfungen für Kautschuk*. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 985—86. Dezember. [25/9.] 1914. — C. 1915. I. 276.) GRIMME.

Paul Hirsch, *Die „interferometrische Methode“ zum Studium der Abwehfermente*. (Fermentforschung 1. 33—46. 5/11. [29/7.] 1914. Jena. Pharmakolog. Inst. der Univ. — C. 1914. II. 583.) SPIEGEL.

Fritz Pregl, *Beiträge zur Methodik des Dialysierverfahrens von E. Abderhalden*. Da die für das Verf. notwendigen Dialysierhülsen zeitweise im Handel nicht er-

hältlich waren, wurden solche aus Kollodium hergestellt, am besten aus solchem von wenigstens 6 Gewichts-%, das durch langsames Abdunsten aus halb gefüllter Flasche über Nacht oder durch 24 Stdn. an Gehalt an Ä. etwas verarmt ist. Reagensröhren werden durch eine im Original näher geschilderte Methode innen mit einer möglichst gleichmäßigen Schicht dieses Kollodiums überzogen, dann in 70%ig. A. gebracht und nach dessen Entfernung in fließendes W., worauf nach mindestens $\frac{1}{4}$ Stde. die Kollodiumsäckchen unbeschädigt aus dem Formröhrchen herausgezogen werden können. Sie sind in 60%ig. A. unbegrenzt lange haltbar und bei richtiger Herst. bezüglich der dialysatorischen Leistungen vollkommen gleichmäßig. Für Peptone sind sie leicht durchlässig, für Serumweiß nicht vollkommen undurchlässig, da die Biuretrk. nach 20stündiger Dialyse ein kaum merkliches positives Ergebnis, die Ninhydrinprobe nach Dialysieren von 1 ccm Serum gegen 10 ccm Außenflüssigkeit nur rein gelbe Färbung gibt.

Bei der Herrichtung der Organe ergab sich, daß die völlige Entfernung der mit Ninhydrin reagierenden Substanzen durch reichliche Ggw. von Lipoiden erschwert ist. An die Entblutung des Organbreies, für die einige praktische Winke gegeben werden, wird deshalb Koagulieren durch Erhitzen mit einer großen Menge destilliertem W. und Schütteln des Koagulums erst mit dem mehrfachen Volumen 90%ig. A., dann nach raschem Abkolieren mit Mischung von absol. A. und Ä., schließlich mit reinem Ä. auf der Maschine geschlossen. Das Organprotein läßt sich dann abnutschen und verliert durch meist nur zweimaliges Auskochen mit W. die Ninhydrinrk. völlig, wonach es durch Wiederholung der Behandlung mit A. u. Ä. als trockenes, nach bisher auf $\frac{1}{2}$ Jahr sich erstreckender Erfahrung unverändert aufzubewahrendes Pulver erhalten werden kann.

Die Dialysiersers. wurden bei 17–23° angestellt bei einer Dauer von 12 bis 24 Stdn. Brutschranktemp. erhöht die Durchlässigkeit des Kollodiums, Temp. unter 12° führten zu negativen Ergebnissen.

Bei mehr als 300 nach diesem Verf. von DE CRINIS ausgeführten Serumrkk. (vgl. folgendes Ref.) wurde nicht eine einzige sichere Tatsache ermittelt, die gegen die ABDERHALDENSEHE Lehre von den Abwehrfermenten sprechen würde, während eine fast lückenlose Reihe von Ergebnissen mit dieser Lehre und den Ergebnissen klinischer Unters. in bester Übereinstimmung steht. (Fermentforschung 1. 7–12. 5/11. [20/7.] 1914. Graz. Medizinisch-chemisches Inst. der K. K. Univ.) SPIEGEL.

Max de Crinis, *Dialysiersersuche mit der von Pregl vereinfachten und modifizierten Methode von Abderhalden und die klinischen Befunde*. (Vgl. vorst. Ref.) 22 Seren von Schwangeren bauten Placenta, nicht andere Organe ab, 13 Sera Nichtgravider zeigten keine Spur von Placentaabbau. Für sich dialysiert, ließen jene 22 Sera keine Spur von Abbau erkennen. In 17 Fällen von Dementia praecox wurde durch das Serum Hodengewebe ausnahmslos abgebaut, in 15 Fällen psychischer Erkrankungen, in denen jene Krankheit klinisch sicher ausgeschlossen werden konnte, war nur einer positiv, bei dem es sich um Erscheinungen des Involutionalters handeln dürfte. Norm. Lungengewebe wurde in 29 von 45 Abbauvers. abgebaut; in 25 von ihnen waren klinisch sicher nachweisbare Symptome einer Erkrankung der Lunge vorhanden, in allen 20 negativen Fällen nicht. Auf Hirnrinde reagierten von 63 untersuchten Seren 41 positiv, in denen stets sichere Zeichen einer organischen Erkrankung des Zentralnervensystems vorlagen; in einem dieser Fälle wurde der Ausfall der Rk. erst bei der Sektion erklärlich. Lebergewebe wurde in 17 von 30 Fällen abgebaut, in 14 konnten klinisch psychische Erkrankungen im Sinne depressiv melancholischer Zustände, in 3 Lebererkrankungen festgestellt werden. In den 13 negativen Fällen fehlte beides. Für Abbau von Schilddrüse waren von 4 Unters. 2 positiv, in denen

auch klinisch Erkrankung der Drüse nachweisbar war. (Fermentforschung 1. 13 bis 19. 5/11. [20/7.] 1914. Graz. K. K. Univ.-Nervenlinik u. medicin.-chem. Inst.)

SPIEGEL.

Emil Abderhalden, *Ergebnisse der Fähdung auf Abwehrfermente bei gleichzeitiger Anwendung verschiedener Methoden*. Es wurden in einer Anzahl von Fällen benutzt das Dialysierverf. mit Prüfung auf Abbau mittels der Ninhydrinprobe, der Mikro-N-Best. und der Mikroamino-N-Best., ferner die optische und die interferometrische Methode. Außer feuchten Organen kamen auch trockene Organpulver zur Anwendung, die schon seit etwa 1 Jahr nach einem Verf., ähnlich dem von PREGL (vgl. vorst. Ref.) angegebenen, gewonnen wurden. Die Ergebnisse werden dahin zusammengefaßt, daß in keinem Falle mit einem der angewandten Verff. ein Resultat erhalten wurde, das nicht mit den Befunden der gleichzeitig verwendeten anderen übereinstimmte. Auch zeigte sich gute Übereinstimmung mit den klinischen Diagnosen, und fanden sich überzeugende Beweise für die Spezifität der Wrkg. der blutfremden Fermente. Zahlreiche Verss. mit Veränderung der Menge von Serum und Substrat zeigen, daß Ansteigen des dialysablen N bei größerer Substratmenge auf ungenügendes Auskochen des Substrats zurückzuführen ist. Die Mikro-N-Best., für die eine handliche Apparatur beschrieben und abgebildet ist, gibt eine vorzügliche Methode für Feststellung der gleichmäßigen Durchlässigkeit der Dialysierhülsen für Peptone. Zur Enteiweißung bewährte sich das Verf. von MICHAELIS und RONA, auch das von FLATOW (Münch. med. Wehschr. 61. 1168) bei Schütteln mit Toluol in der Wärme. (Fermentforschung 1. 20—32. 5/11. [28/7.] 1914. Halle a. S. Physiolog. Inst. d. Univ.)

SPIEGEL.

Hermann Strauss, *Untersuchungen über die Wirkung von Abwehrfermenten mittels der van Slykeschen Mikromethode der Aminostickstoffbestimmung*. Es wurden Sera verschiedener Herkunft mit Lsgg. von Placentapepton 16 Stdn. bebrütet; dann wurde hierin und in Mischungen der gleichen, aber während derselben Zeit getrennt im Brutschrank gehaltenen Fll. der Amino-N bestimmt. Entsprechende Verss. wurden mit Serum allein einerseits, Serum + Placentagewebe andererseits angestellt. Es ergab sich wesentliche Vermehrung des Amino-N in allen Fällen, wo im Dialysat die Ninhydrinprobe positiv ausfiel, und nur in diesen (vgl. vorst. Ref.). Es ist große Übung erforderlich, um bei Anwendung der VAN SLYKESchen Methode (Journ. of Biol. Chem. 16. 121; C. 1914. I. 684) vergleichbare Ergebnisse zu gewinnen. Vor allem ist auf absolut dichtes Schließen der Hähne und gleich langes und gleich starkes Schütteln der zu vergleichenden Proben zu achten. (Fermentforschung 1. 55—57. 5/11. [4/8.] 1914. Halle a. S. Physiolog. Inst. d. Univ.)

SPIEGEL.

M. Paquin, *Nachweis der Wirkung von Abwehrfermenten durch Enteiweißung mittels Hitzeoagulation und Mikrostickstoffbestimmung im Filtrat*. Die Angabe FLATOWs (Münch. med. Wehschr. 61. 1168), durch Schütteln mit Toluol lasse sich Eiweiß aus Lsgg. so weit entfernen, daß es mit Sulfosalicylsäure nicht mehr nachzuweisen sei, trifft nicht immer zu, auch nicht bei gewissen Modifikationen (vgl. vorst. Ref.). Die in Lsg. verbliebenen Mengen können noch von großem Einfluß auf die Ninhydrinprobe sein, machen sich aber bei der N-Best. im Filtrate praktisch nicht bemerkbar. Die Ergebnisse der Prüfung verschiedener Sera auf Ggw. von Abwehrfermenten standen mit denen nach anderen Methoden in Einklang. Danach war nach Einw. von Serum Schwangerer auf Placenta bedeutende Zunahme an nicht koagulierbaren N-Verbb. festzustellen. Von anderen Seren bewirkten nur zwei Carcinomsera eine solche Vermehrung, die überwiegende Zahl von Carcinomseren nicht. (Fermentforschung 1. 58—62. 5/11. [8/9.] 1914. Halle a. S. Physiolog. Inst. d. Univ.)

SPIEGEL.

Hugo Singer, *Über die Spezifität des Abderhaldenschen Dialysierverfahrens.* Verf. kommt auf Grund seiner Verss. zu dem Ergebnis, daß die strenge Spezifität der Abwehrfermente nicht erwiesen ist. Es scheint eine Gruppenspezifität zu bestehen, indem bei verschiedenen, aber in eine Gruppe gehörenden Stoffen (Eiweiß, Fett, Kohlenhydrat) ein nur die Glieder dieser Gruppe abbauendes Ferment gebildet wird. (Münch. med. Wchschr. 61. 350—52. 17/2. 1914. Pest. St. Rochusspital.)

BORINSKI.

Henri de Waele, *Zur Technik des Abderhaldenschen Dialysierverfahrens.* Als fäulnishindernde, den proteolytischen Prozeß nicht störende Substanz wird genau neutralisierte H_2O_2 -Lsg. empfohlen. Die Prüfung auf diffundiertes Protein erfolgt mittels Biuretrk., indem zu 100 g gesättigter Natronlauge 2 ccm einer 2%igen $CuSO_4$ -Lsg. zugesetzt werden u. 10 ccm dieser Lsg. zu 10 ccm der zu prüfenden äußeren Fl. gefügt werden. Da H_2O_2 die Ninhydrink. hemmt, kann man als ein die Proteolyse nicht hinderndes Antiseptikum entweder Chloreton (PARKE und DAVIS 0,5% wasserl.) oder Thymol (0,3% wasserl.) anwenden. Das letztere eignet sich auch für die Biuretrk., das erstere nicht. (Münch. med. Wchschr. 61. 364—65. 17/2. 1914. Gent.)

BORINSKI.

Emil Abderhalden, *Der Nachweis blutfremder Fermente (Abwehrfermente) mittels gefärbter Substrate.* Es wird folgendes, für die Praxis geeignete Verf. zum Nachweis proteolytischer Fermente angegeben. Plazenta wird in feiner Verteilung in eine möglichst konz. Lsg. von Karmin in wenig NH_3 gebracht. Nach 12 oder besser 24 stündigem Stehen wird filtriert, das gefärbte Substrat gründlich mit W. gewaschen u. damit ausgepreßt bis das Waschw. farblos bleibt. Dann wird noch mehrmals mit Aq. dest. ausgekocht, bis das Kochw. keine Spur von Färbung mehr zeigt. Die Ergebnisse werden umso deutlicher, je intensiver die Substrate gefärbt sind. Dieselben werden in Aq. dest. unter Toluol aufbewahrt. — Zum Vers. gibt man in ein Reagensglas 1—2 ccm Serum und fügt ca. $\frac{1}{4}$ g des gefärbten Gewebes hinzu, welches vorher noch einmal gründlich ausgekocht wurde. Man überschichtet mit Toluol und stellt die Probe in den Brutschrank. Schon nach 4—8 Stunden erkennt man deutlich, ob das Serum abgebaut hat oder nicht. In ersterem Fall ist es rot gefärbt, in letzterem ist es gelb geblieben. Kontrollen unter Verwendung von inaktivierten Sera oder solchen, die sicher kein Abbauvermögen besitzen, sind unbedingt notwendig. Da jedes Serum ein gewisse Abbaufähigkeit besitzt, muß die Dauer des Vers. stark eingeschränkt werden. (Münch. med. Wchschr. 61. 861 bis 862. 21/4. 1914. Halle, physiolog. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

Emil Abderhalden und **F. Wildermuth**, *Die Verwendung der Vordialyse bei der Fahndung auf Abwehrfermente unter Anwendung des Dialysierverfahrens.* Die Beurteilung der Ninhydrink. kann schwierig sein, wenn sowohl das Dialysat des Serums, als auch das des Vers. positiv reagiert und die Farbunterschiede sehr gering sind. Durch Dialyse des Serums lassen sich die N-haltigen Substanzen, welche mit Ninhydrin reagieren entfernen, so daß durch die Vordialyse ein sicher negativ reagierendes Serum erhalten wird. Bei Verwendung von 1 ccm Serum u. 7 stündiger Dauer der Vordialyse sind 0,5 ccm einer 1%igen Ninhydrinlsg., bei 1,5 ccm Serum 0,4 ccm u. bei 2 ccm Serum 0,2 ccm der Ninhydrinlsg. anzuwenden. Auch Stoffe, die das Zustandekommen der Ninhydrink. hindern z. B. NH_3 , werden durch die Vordialyse beseitigt. Für Verss. mit Harn ist sie unerlässlich. (Münch. med. Wchschr. 61. 862—64. 21/4. 1914. Halle, physiol. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

Technische Chemie.

Alfred E. Roberts, *Untersuchung über die Leistungsfähigkeit verschiedener Methoden zur Filtration von Zuckerlösungen*. Vergleichende Verss. zur Filtration von konz. Zuckerlsgg. mit oder ohne Klärung durch Tierkohle und Bleiessig unter Verwendung der verschiedensten Filtermaterialien ergaben, daß eine Klärung vor der Filtration unbedingt erforderlich ist. Die besten Filtrierergergebnisse wurden mit Sägemehl erzielt, sowohl für den Laboratoriumsbetrieb wie für den Großbetrieb. Es empfiehlt sich, den hydrostatischen Druck möglichst zu vergrößern, wogegen Saugen leicht zur Verstopfung des Filtermaterials führt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 986—89. Dezember. [13/5.] 1914. Yonkers, N. Y. Yonkers Hochschule.)

GRIMME.

Bernhard C. Hesse, *Die Teerfarbenindustrie. Eine Skizze*. Ausführliches Referat über den Stand der Teerfarbenindustrie von der Dest. bis zum Farbstoff, mit Berücksichtigung aller Nebenprodd. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. Dezember. [29/10.] 1914. New York City. 90 William Street.)

GRIMME.

Lester Kirschbaum, *Der Zementierungswert von Pflasterasphalt*. Die Brauchbarkeit eines Asphalts zu Pflasterzwecken ist nicht so sehr durch seine chemischen Konstanten als seine physikalischen Eigenschaften bedingt, vor allen durch Kohäsion und Adhäsion. Je mehr die Adhäsion an die anderen Pflastermaterialien, wie Steine, Kleinschlag und Sand die Kohäsion übertrifft, desto höher die Brauchbarkeit des Asphalts zu Pflasterzwecken. Vf. nennt diesen Adhäsionsüberschuß den *Zementierungswert*. Zu seiner Best. hat er einen praktischen App. konstruiert, dessen Einrichtung und Wirkungsweise im Original einzusehen ist. Betreffs des reichhaltigen Tabellenmaterials sei ebenfalls auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 976—85. Dezember. [6/8.] 1914. Chicago. Lab. für Pflasterarbeiten.)

GRIMME.

R. P. Anderson und C. J. Engelder, *Die Absorption von Gasolindämpfen in Naturgas durch rauchende Schwefelsäure*. Aus zahlreichen durch mehrere Tabellen erläuterten Verss. folgern die Vf., daß rauchende H_2SO_4 eine starke, absorbierende Wrkg. auf gewisse Sorten von Naturgas ausübt. Die Größe der Absorption gibt wertvolle Anhaltspunkte über die bei der Gasolingewinnung zu erwartende Ausbeute. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 989—92. Dezember. [25/9.] 1914. Ithaca, N. Y. CORNELL Univ.)

GRIMME.

W. F. Rittman, *Gasgewinnung vom Gesichtspunkte der physikalischen Chemie*. Sammelreferat über die wichtigsten Verff. zur Darst. von Leuchtgas mit besonderer Berücksichtigung der dabei in Betracht kommenden physikalisch-chemischen Rkk. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 1027—30. Dezember. [22/10.*] 1914. Pittsburgh, PA. Chem. Section of Petrol. Division, Bureau of Mines.)

GRIMME.

Patente.

Kl. 6a. Nr. 283532 vom 4/7. 1913. [16/4. 1915].

Oskar Schulze, Eisleben, *Verfahren zur Erzeugung von sauerstoffreichem Wasser für Mälzereizwecke u. dgl.*, dadurch gekennzeichnet, daß Dampf oder Dunst mit der

Oberfläche von k., möglichst in flacher Schicht ausgebreitetem W. in Berührung gebracht und in Gestalt feinsten Wassertropfchen kondensiert werden.

Kl. 6b. Nr. 283471 vom 7/3. 1913. [16/4. 1915].

Ernst Cantor, Nürnberg, *Verfahren zur Entfernung bitter oder brenzlich schmeckender und riechender Bestandteile aus Malzextrakten* aller Art, insbesondere Farbmalzextrakt, Farbmalzwürze, Färbegier u. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß durch diese Würzen Wasserdampf hindurchgeleitet wird.

Kl. 6b. Nr. 283641 vom 7/12. 1913. [17/4. 1915].

Max Dönitz, Zschieren-Dresden, *Verfahren zur Herstellung alkoholfreier Weine*. Es wird nach dem üblichen Verf. entalkoholisierter Wein ohne Zuckerzusatz mit W. vermischt u. darauf einer Gärung durch Hefe ohne Alkoholbildung unterzogen.

Kl. 12a. Nr. 283444 vom 26/4. 1913. [15/4. 1915].

Sudenburger Maschinenfabrik und Eisengießerei Akt.-Ges. zu Magdeburg, Magdeburg, *Verfahren und Vorrichtung zum Eindampfen von stark schäumenden, insbesondere eiweiß- oder ölhaltigen Flüssigkeiten*, dadurch gekennzeichnet, daß die mit Schaum u. Flüssigkeitstropfen beladenen Wasserdämpfe zunächst einen Düsenseparator mit so hoher Geschwindigkeit durchströmen, daß die Schaumblasen zerdrückt und von den Düsenwandungen zerrieben werden, so daß der Dampfstrahl beim Austritt aus den Düsen fast nur noch Tropfen mit sich führt, worauf nach Abscheidung eines Teiles der Fl. die Dämpfe unter wesentlicher Verminderung des Druckes und der Geschwindigkeit einem zweiten, über dem Düsenseparator angeordneten Prellseparator zugeführt werden, welcher den Rest der von den Dämpfen noch mitgerissenen Fl. abscheidet.

Kl. 12i. Nr. 283212 vom 1/3. 1914. [10/4. 1915].

F. Raschig, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure aus Salpeter und Schwefelsäure*. Das Verf. beruht darauf, daß man ein breiiges Gemisch von Salpeter u. Schwefelsäure durch ein Barometerrohr, das entsprechend dem mittleren Luftdruck u. dem spezifischen Gewicht dieses Gemisches mindestens 6 m lang sein muß, in ununterbrochenem Strom in das eine Ende einer geheizten Vakuumpfanne einlaufen läßt. In dieser entwickelt sich bei einer von 70 bis zu 170° ansteigenden Temp. die Salpetersäure in Dampfform; sie wird in einer Tonkühlschlange niedergeschlagen u. fließt dann durch ein 7 m langes Barometerrohr ab. Das zurückbleibende fl. Bisulfat tritt am anderen Ende der Pfanne wiederum in ein 6 m langes Barometerrohr und durch dieses frei aus.

Kl. 12i. Nr. 283501 vom 15/5. 1912. [17/4. 1915].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Wasserstoff*. Bei der technischen Gewinnung von Wasserstoff nach dem bekannten Prozeß, Wasserdampf durch Eisen bei erhöhter Temp. zu zers. und das entstehende Eisenoxyd durch die Einw. reduzierender Gase wieder in metallisches Eisen, bezw. Eisenoxydul zu verwandeln u. zur weiteren Darst. von Wasserstoff geeignet zu machen, kommt es in erster Linie darauf an, das Eisen in einer Form zur Anwendung zu bringen, welche möglichst reaktionsfähig ist und seine möglichst oftmalige Benutzung gestattet. Es wurde gefunden, daß die Wasserstoffdarst. im Dauerbetrieb ohne Schwierigkeiten gelingt, wenn man von einem porösen oder schwammigen Eisen ausgeht, welches durch Reduktion von Eisenerzen oder Eisenoxyden beliebiger Herkunft unter Einbettung in Kohle und äußerer Erhitzung

gewonnen wurde. Ein vorzüglich geeignetes Prod. ist z. B. der aus sogen. Eisenschlick in der angegebenen Weise erhaltene Eisenschwamm.

Kl. 12k. Nr. 283447 vom 7/4. 1911. [16/4. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 275343; C. 1914. II. 276.)

Faustin Hlavati, Wien, *Verfahren zur synthetischen Herstellung von Ammoniak aus den Elementen nach den Patenten 275343 und 277054 mit Hilfe von Kontaktstoffen*. Es hat sich gezeigt, daß diejenige M. die beste Ausbeute liefert, die das Titan und das Platinmetall im Verhältnis der Atomgewichte dieser Metalle, d. h. z. B. 48,1 Gewichtsteile Titan zu 195,2 Gewichtsteilen Platin, gemischt enthält.

Kl. 12l. Nr. 283536 vom 29/7. 1913. [17/4. 1915].

Alois Reich, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Alkalihydroxyd*. Es wurde gefunden, daß beim Glühen eines Gemenges eines Erdalkalicarbonats mit Kieselfluoralkali, bezw. Borfluoralkali die Dissoziationsspannung der Kohlensäure so beträchtlich steigt, daß schon bei dunkler Rotglut, also einer Temp., die niedriger liegt als die Zersetzungstemp. des Kieselfluorids, eine völlige Austreibung der Kohlensäure und eine Umsetzung nach der Gleichung:



stattfindet. Beim Lösen der Schmelze in W. gelingt es so, falls genügend Erdalkalicarbonat verwendet wurde, die Gesamtmenge des im Kieselfluorid enthaltenen Alkalis als Hydroxyd zu erhalten, während das Erdmetall als Fluorsilicat ungelöst bleibt.

Kl. 12o. Nr. 283414 vom 5/2. 1913. [10/4. 1915].

Max Landau, Wannsee b. Berlin, u. **Chemisches Institut Ludwig Oestreicher**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung wasserlöslichen, neutralen Kupfersaccharats*, dadurch gekennzeichnet, daß man Kupferhydroxyd in alkal. Lsgg. von Biosen auflöst, diese Lsg. mit Hilfe einer wss. Lsg. einer organ. S. neutralisiert, zur Trockne verdampft und das *Kupferoxydsaccharat* mit einem organ. Lösungsmittel von den beigemischten organ. Alkalisalzen trennt. Zur Darst. des Kupferoxydsaccharats lassen sich von Zuckerarten nur Biosen anwenden, da sämtliche Monosen, sowohl Aldosen als auch Fructosen beim Zusammenbringen von Kupfersalzen momentan infolge ihres Reduktionsvermögens eine Ausscheidung von Kupferoxyden bewirken. Das neutrale, wasserlösliche Kupferoxydsaccharat soll in der Medizin Anwendung finden.

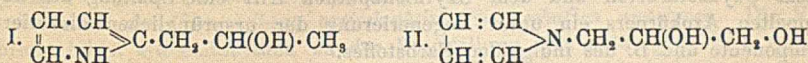
Kl. 12p. Nr. 283305 vom 17/11. 1912. [7/4. 1915].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Pyrrolidinderivaten*, darin bestehend, daß man acidylierte Brenztraubensäureester, Benzaldehyd und m- oder p-substituierte Derivate des Anilins aufeinander einwirken läßt. — Aus *m-Toluidin*, Benzaldehyd u. Acetylbrenztraubensäureäthylester erhält man *m-Methyldiphenylacetyldiketopyrrolidin*, Krystalle (aus verd. A.), F. 184—185°; l. in Ä., Bzl., Alkalien unter B. von in W. l. Alkalisalzen; die alkoh. Lsg. gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung. — *p-Toluidin* gibt in alkoh. Lsg. beim Kochen mit Benzaldehyd und dem Natriumsalz des Acetylbrenztraubensäureesters das *p-Methyldiphenylacetyldiketopyrrolidin*, F. 210°. — Das aus *p-Phenetidin*, Benzaldehyd u. Acetylbrenztraubensäureester dargestellte *p-Äthoxydiphenylacetyldiketopyrrolidin* schm. bei 198—199° unter Zers. — Das aus *p-Toluidin*, Benzaldehyd und benzoylbrenztraubensäurem Natrium dargestellte *p-Methyldiphenylbenzoyldiketopyrrolidin* sintert bei 240° und schm. bei 248°; es ist wl. in Ä. und Bzl. und verd. Alkalien und gibt Rotfärbung mit Eisenchlorid. — Die Prodd. be-

sitzen diuretische Wrkgg. und führen eine starke Harnsäurevermehrung im Harn herbei.

Kl. 12p. Nr. 283333 vom 21/10. 1913. [9/4. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Alkoholen der Pyrrolidinreihe.* Es wurde gefunden, daß sich Pyrrole mit Alkoholgruppen in einer Seitenkette glatt und mit guter Ausbeute zu den entsprechenden Pyrrolidinderivaten reduzieren lassen, wenn man sie in saurer Lsg. mit Wasserstoff bei Ggw. eines Metalls der Platingruppe behandelt. Das Verf. wird z. B. derart ausgeführt, daß man zu einer Suspension des als Katalysator dienenden Metalls in einem geeigneten Lösungsmittel eine Lsg. der zu reduzierenden Verb. zufließen läßt u. das Reaktionsgemisch mit Wasserstoff, gegebenenfalls unter Druck, schüttelt. Die Prodd. sollen zur Darst. pharmazeutischer Präparate dienen. — *Pyrrolisopropylalkohol* (I) liefert *Pyrrolidylisopropylalkohol*, dickfl. Öl



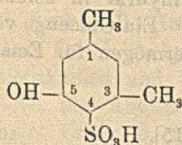
von basischem Geruch und stark basischen Eigenschaften; Kp.₁₅ 115–120°; in W. u. organ. Lösungsmitteln II., gibt mit Pikraminsäure eine krystallinische Fällung. — *N-Propandiolpyrrol* (II.) gibt *N-Propandiolpyrrolidin*, ölige Fl., in W. und organ. Lösungsmitteln II.

Kl. 12p. Nr. 283334 vom 23/11. 1913. [9/4. 1915].

Franz Fritzsche & Co., Hamburg, *Verfahren zur Darstellung von o-Oxychinolindoppelsalzen*, dadurch gekennzeichnet, daß man mehrbasische SS., Alkali-hydroxyd und *o-Oxychinolin* in solchen Mengen aufeinander einwirken läßt, daß mindestens 1 Valenz der mehrbasischen Säure durch 1 Alkaliatom gesättigt wird. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. der Alkalidoppelsalze des *o-Oxychinolins* mit Phosphorsäure, Schwefelsäure, Weinsäure und Citronensäure. Die Salze sollen als antivibrional und antibakteriell wirkende Mittel verwendet werden.

Kl. 12q. Nr. 283306 vom 4/2. 1914. [7/4. 1915].

F. Raschig, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von 1,3-Dimethyl-5-oxybenzol-4-sulfosäure.* Es wurde gefunden, daß *1,3-Dimethyl-5-oxybenzol* (symmetrisches *m-Xylenol*) beim Behandeln mit Schwefelsäure oder anderen sulfierend wirkenden Mitteln ausschließlich eine *o-Sulfosäure* von nebenstehender Konstitution liefert, die, da sie die *p*-Stellung zum Hydroxyl unbesetzt enthält, eine außerordentliche Reaktionsfähigkeit zeigt und daher vielseitiger chemischer Anwendung fähig ist. Die *1,3-Dimethyl-5-oxybenzol-4-sulfosäure* ist außerordentlich II. in W. Aus der konz. Lsg. scheidet sie sich auf Zusatz von starker Chlorwasserstoffsäure wieder in farblosen Nadeln ab; F. 102–103°.



Kl. 13b. Nr. 283415 vom 20/3. 1913. [15/4. 1915].

Berthold Bleicken, Hamburg-Gr. Borstel, *Vorrichtung zur Herstellung von destilliertem Wasser.* Der Verdampfer steht mit einer Einrichtung in Verb., durch welche ihm W. von einer höheren Temp., als seiner Verdampfungstemp. entspricht, ununterbrochen zugeführt wird.

Kl. 22e. Nr. 282890 vom 9/11. 1913; [7/4. 1915].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung indigoider Küpenfarbstoffe*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Oxythionaphthen*, seine Sub-

stitutionsprodd., Homologen oder Analogen mit solchen Oxyazofarbstoffen kondensiert, die wenigstens einen heteronuclear substituierten Naphtholrest, insbesondere Oxycarbazole oder Aminonaphthole, oder ihre Substitutionsprodd. als Komponente enthalten, u. die erhaltenen Prodd. gegebenenfalls nachhalogeniert. Als besonders wertvolle Gruppe für die heteronucleare Substitution haben sich hierbei Halogen, die Alkyloxygruppe und insbesondere die Aminogruppe erwiesen, deren Wasserstoffatome wiederum durch andere Reste ersetzt sein können, z. B. durch eine Acidylgruppe. So können insbesondere α -Oxyazofarbstoffe verwendet werden, die als Naphtholkomponente heteronucleare Arylamino-, Benzoylaminonaphthole, Arylthiazol-, Aryltriazin-, Arylthiazol-, Arylimidazol- und Arylazimidooxynaphthaline, Oxycarbazole enthalten. Dagegen empfiehlt es sich nicht, daß im hydroxylfreien Naphthalinkern Substituenten vorhanden sind, die wie die Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfogruppe zu große Löslichkeit hervorrufen würden. Bei der Rk. zwischen einem Oxyazofarbstoff und dem Oxythionaphthen tritt eine Spaltung des angekuppelten Azokörpers ein unter Regenerierung der ursprünglichen diazotierten Komponente und B. des indigoiden Farbstoffes.

Kl. 29 b. Nr. 283286 vom 16/4. 1913; [9/4. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 274550; C. 1914. I. 2128.)

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, Akt.-Ges., Elberfeld, Verfahren zur Herstellung von Fäden, Films oder Platten. Die nach dem Hauptpatent benutzten Säuren (Milchsäure oder Glykolsäure) werden durch Citronensäure oder Weinsäure ersetzt.

Kl. 45 i. Nr. 283311 vom 29/7. 1913; [8/4. 1915].

Gustav Grether, Coblenz a. Rh., Verfahren zur Vertilgung von Schädlingen, insbesondere solcher von Pflanzen, unter Anwendung von flüssigen, flüchtigen Insekticiden. Das Insekticid wird mit Hilfe von Gelatine, Leim oder leimähnlichen Substanzen und W. in feste Form übergeführt und in dieser Form unmittelbar auf die zu behandelnden Stellen aufgebracht.

Kl. 48 c. Nr. 283204 vom 5/12. 1911; [6/4. 1915].

Rudolf Rickmann, Cöln-Marienburg, Verfahren zur Herstellung eines Weißfärbemittels für Email, Glas und Glasuren unter Verwendung antimonhaltiger Stoffe. Es werden antimonhaltige Rohstoffe mit Salpeter und Alkalihydrat in solchen Mengen geglüht, daß neben Antimoniat Antimondioxyd entsteht. Ein Gemenge von Antimoniat und Antimondioxyd besitzt ein stärkeres Färbvermögen für Email, Glas, Glasuren und Glasflüsse als das Antimoniat allein.

Kl. 53 i. Nr. 283177 vom 31/10. 1913. [6/4. 1915].

Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei, Berlin, Verfahren der Herstellung einer zu Nährzwecken bestimmten Trockenhefe (Nährhefe), dadurch gekennzeichnet, daß obergärige Hefen, wie z. B. Berliner Weißbierhefe oder Getreidepreßhefe, durch Zusatz von Alkali neutralisiert u. alsdann in bekannter Weise getrocknet werden. Es wird so der unangenehme Geschmack ohne Waschen der Hefe beseitigt.

Kl. 80 b. Nr. 283199 vom 11/7. 1914. [6/4. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 259691.)

Bohumil Jirotko, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Holzstoff. Die Holzstoffgegenstände werden vor dem gänzlichen Austrocknen ganz oder teilweise mit Gips und dergl., überzogen oder darin eingebettet.