

Chemisches Zentralblatt.

1915 Band I.

Nr. 18.

5. Mai.

Apparate.

Emil Abderhalden und Filipp Wildermuth, *Eine selbsttätige Registriervorrichtung für polarimetrische Untersuchungen optisch-aktiver Substrate oder solcher, die im Laufe der Umwandlung optisch-aktive Eigenschaften annehmen.* Die Vorrichtung bildet ein Seitenstück zu der Feststellung der Feldergleichheit mittels lichtempfindlicher Kaliumzellen (S. 503), indem sie photographisch Änderungen der Drehungsrichtung anzeigt. Mit einem LIPPICHSchen Halbschattenapparat mit zweiteiligem Gesichtsfeld und großen Prismen ist ein elektrisch geheizter Thermostat verbunden, in dem die Röhren durch eine besondere Einrichtung selbsttätig in bestimmten Intervallen ausgewechselt werden, und durch Vermittlung eines genau in der Achse des Polarisationsapparats liegenden optischen Rohres die eigentliche Registriervorrichtung. Diese ist eine Trommel mit rotierendem, das photographische Papier tragenden, äußeren Zylinder und einem inneren, feststehenden Körper, der die von einem total reflektierenden Prisma am Ende des optischen Rohres kommenden Strahlen aufnimmt und durch einen schmalen Spalt auf das Papier gelangen läßt. Hier wird ein reelles Bild vom Gesichtsfeld des Polarisationsapparates erzeugt. Die Trommel macht eine rotierende Bewegung um das als Horizontalachse dienende optische Rohr und erfährt jedesmal nach einer vollständigen Umdrehung eine Verschiebung längs dieser Achse. Die Erörterungen über die Art, wie aus den erhaltenen Bildbändern die Drehungsänderungen festgestellt werden, müssen im Original nachgelesen werden. (Fermentforschung 1. 63—75. 5/11. [1/9.] 1914. Halle a. S. Physiologisches Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Arthur D. Holmes, *Neue und praktische Form des Kjeldahldestillationsapparates.* Durch geeignete Biegung des Kühlerrohres ist es erreicht, daß sich Destillationskolben und Vorlage auf derselben Seite des App. befinden. Alles nähere zeigen die Abbildungen, die im Original einzusehen sind. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 1010—12. Dezember [8/8.] 1914. Washington. Lab. für Futtermittelunterss. der Office of Experim. Stat. U. S. Dept. of Agriculture.) GRIMME.

C. M. Clark, *Praktische Farbencamera.* Der App. dient dazu, vergleichende Farbdichtigkeitsbestst. in Fll. auszuführen. Die Herstellungsweise ergibt sich aus der Abbildung, die im Original einzusehen ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 1012. Dezember [3/6.] 1914. Chattanooga, Tenn. Chattanooga chem. Lab.) GRIMME.

Emil Abderhalden, *Die Verwendung der Gewichtszu- und -abnahmen automatisch registrierenden Wage zu Studien über Fermentwirkungen, bei denen Gewichtsveränderungen durch Aufnahme oder Abgabe von Gasen eintreten.* Die nochmals ausführlich beschriebene u. durch Abbildungen erläuterte Wage (vgl. Skand. Arch. f. Physiol 29. 75; C. 1913. I. 2015) ist mit bestem Erfolge für Unters. der Wrkg. von Zymase in den verschiedenen Formen (frische Hefezellen, Trockenhefe,

Hefepreßsaff, Hefemacerationssaff usw.), der Buttersäuregärung und der Wrkg. von Urease unter verschiedenen Bedingungen benutzt worden. Die richtige Deutung der Ergebnisse ist erst auf Grund ausgedehnter Versuchsreihen möglich, weshalb sie vorläufig nicht mitgeteilt werden. (Fermentforschung 1. 155—64. 16/3. [10/2.] 1915. Halle a. S., Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Allgemeine und physikalische Chemie.

P. Lenard, *Probleme komplexer Moleküle*. I. *Verdampfung und osmotischer Druck*. Vf. geht davon aus, daß die auf einer elektrisch geladenen Fl. enthaltene Ladung nicht mit dieser verdampft. Er erklärt dies daraus, daß die geladenen Moleküle, welche sich durch Anlagerung hochmolekularer Komplexe bilden, überhaupt nicht verdampfen. Sie werden nämlich, eben wegen ihrer komplexen Beschaffenheit, durch stärkere Molekularkräfte in die Fl. zurückgezogen, als gewöhnliche Moleküle. Die Anwesenheit unverdampfbarer Moleküle bedingt eine Herabsetzung des Dampfdrucks. In Lsgg. befinden sich an der Oberfläche „Lösungsmoleküle“, d. h. Komplexe aus den einfachen Molekülen des gel. Körpers mit den Molekülen des Lösungsmittels. Hieraus wird das Dampfdruckgesetz der Lsgg. abgeleitet, sowie die Gesetze des osmotischen Drucks. Dabei kommen die Molekularkräfte selbst nicht vor, sondern nur die Volumina der komplexen Moleküle, was die kolligative Natur dieser Eigenschaften erklärt.

II. *Molekularkräfte und deren elektrische Wirkung; Wasserfallelektrizität*. Vf. untersucht nunmehr die Kräfte, welche auf die an der Oberfläche befindlichen komplexen Moleküle wirken. Er gelangt dabei zu einem Satz, der erlaubt, diese Kräfte als Funktion der Volumina der Moleküle, des Wirkungssphärenmaßes und der Temp. anzugeben u. angenähert in absol. Maße zu berechnen. Man kann so die zeitliche Ausbildung der Oberflächenschichten an frisch gebildeten Oberflächen verfolgen. Experimentelle Daten liefern die Beobachtungen über Wasserfallelektrizität. Die Oberflächenschicht besteht hier speziell aus einer elektrischen Doppelschicht, deren Moment mit der DE. der Fl. zusammenhängt. Unter Anwendung eines von COEHN u. RAYDT (Ann. d. Physik [4] 30. 777; C. 1910. I. 498) aufgestellten Satzes, nach dem die elektrischen Doppelschichten an den Berührungsflächen dielektrischer Körper beliebigen Aggregatzustandes stets der Differenz der DE. der beiden Körper proportional geladen sind, leitet Vf. ab, daß allgemein die Molekularkraft proportional der um 1 verminderten DE. (D) des betreffenden Stoffes ist. Hieraus folgt aber, da $D-1$ dem elektrischen Moment der Volumeinheit proportional ist, die elektrische Natur der Molekularkraft. An Stelle der nicht meßbaren Molekularkraft wird die Oberflächenspannung, bzw. der innere Druck gesetzt, die in der Tat für fl. CO_2 , CCl_4 , Bzl., CS_2 , Ä., Anilin, Nitrobenzol, W. mit der DE. einigermaßen proportional zunehmen.

III. *Oberflächenbeschaffenheit der Flüssigkeiten; Sitz elektrostatischer Ladung; Dampfkondensation*. Die gewöhnliche Vorstellung von dem Sitz der Elektrizität in unmeßbar kleiner, äußerster Oberflächenschicht wird durch eine verfeinerte, der molekularen Struktur Rechnung tragende ersetzt. Elektrische und unelektrische Nebelkerne von gleicher Größe zeigen nicht entfernt den großen Unterschied in bezug auf Dampfkondensation, den man ihnen gewöhnlich zuschreibt. (Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss., Stiftung HEINRICH LANZ. Mathem.-naturw. Klasse A. 1914. 27., 28., 29. Abhandlung. 23, 44, 66 SS. 14/11. 9/12. 31/12. 1914. Heidelberg. Radiolog. Inst. d. Univ.) BYK.

W. Herz, *Die Fortschritte der physikalischen Chemie im Jahre 1914*. Zusammenfassender Bericht. (Chem.-Ztg. 39. 133—35. 17/2. 151—53. 24/2.) PFLÜCKE.

K. Arndt, *Anorganische Elektrochemie* (vgl. auch C. 1914. I. 1479). Fortschrittsbericht vom 1. Januar bis 31. Dezember 1914. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 10. 303—12. 1/3.) PFLÜCKE.

Léon Bloch, *Über die Absorption der Gase durch Resonanz*. H. LAMB hat (vgl. Cambr. Phil. Trans., Stokes Commemoration, 18. 348—363 [1900] die Beugung eines Wellenzuges durch ein Molekül mathematisch untersucht. Vf. unternimmt es, die von LAMB erhaltene Formel abzuleiten, ohne die von ihm gebrauchten Hypothesen über die Form und das Induktionsvermögen des Moleküls zugrunde zu legen. Er untersucht ferner, ob die von WOOD entdeckte Resonanz des Natriumdampfes sich durch die von ihm formulierte elektromagnetische Theorie erklären läßt, und kommt zu dem Schluß, daß die Emission durch Resonanz ausreicht, um den bei den D-Linien beobachteten Erscheinungen diffuser Reflexion Rechnung zu tragen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 341—43. [15/3.]) BUGGE.

H. Ley, *Absorptionsspektren anorganischer und organischer Verbindungen*. I. (vgl. auch C. 1914. I. 606). Bericht über die Fortschritte auf diesem Gebiete vom Januar 1913 bis Dezember 1913: (Fortschr. d. Chemie, Physik u. physik. Chemie 10. 313—18. 1/3. 1915. Münster i. W.) PFLÜCKE.

A. Le Bel, *Fortsetzung der Untersuchungen über den kathathermischen Strahl*. Die vom Vf. beobachteten *kathathermischen Strahlen* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 201; C. 1913. II. 1021) entsprechen den Strahlen, die TISSOT zur Erklärung kosmologischer Probleme angenommen hat. Dies wird im einzelnen erörtert und durch Beibringung von weiterem experimentellen Material wahrscheinlich gemacht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 336—38. [15/3.]) BUGGE.

A. Leduc, *Beziehung γ der beiden spezifischen Wärmen von Gasgemischen; Anwendungen*. Der Zustand eines Gases kann durch die Formel $Mp = \rho RT\varphi$ dargestellt werden, worin ρ die spezifische Masse des Gases ist, M seine molekulare Masse und φ eine Funktion der reduzierten Temp. und des reduzierten Druckes („relatives Molekularvolum“). φ kann andererseits durch die Beziehung $\varphi = 1 - mp - np$ dargestellt werden, worin m und n Temp.-Funktionen sind. Nimmt ein Gemisch zweier Gase G_1 und G_2 das Vol. V beim Druck P ein, und p_1 und p_2 sind die Drucke der Gase in dem Gemisch, so ist, wenn man p_1 und p_2 so berechnet, als wenn G_1 und G_2 allein das Vol. V einnehmen, $p_1 + p_2 > P$. Bedeutet r_1 und r_2 den Gehalt p_1/P und p_2/P des Gemisches an G_1 und G_2 , M die mittlere molekulare Masse des Gemisches, berechnet nach der Formel $m_1/M_1 + m_2/M_2 = (m_1 + m_2)/M$ oder $\rho/M = \rho_1/M_1 + \rho_2/M_2$ (m_1 und $m_2 =$ Massen der beiden Gase, ρ_1 und $\rho_2 =$ ihre spezifischen Massen, $\rho = \rho_1 + \rho_2 =$ die des Gemisches), so ist $1/\varphi = r_1/\varphi_1 + r_2/\varphi_2$. Die Berechnung von γ führt zu dem Ausdruck $k/(\gamma - 1) = k_1 r_1/(\gamma_1 - 1) + k_2 r_2/(\gamma_2 - 1)$, der für Gemische von beliebig viel Gasen die Form $k/(\gamma - 1) = \sum \frac{k_n r_n}{\gamma_n - 1}$ annimmt. Für ein Gemisch gleicher Vol. Stickstoff und Kohlendioxyd bei 0° und 760 mm ist z. B. $\gamma_1 - 1 = 0,403$, $\gamma_2 - 1 = 0,319$, woraus folgt: $\gamma = 1,355$. Eine Berechnung, bei der man die beiden Gase als vollkommene Gase betrachtet ($k_1 = k_2 = k = 1$) würde den kaum abweichenden Wert $\gamma' = 1,356$ geben, während die einfache Berechnung der Mittelwerte $\gamma'' = 1,361$ ergibt. Man kann also γ mit γ'' nicht gleichsetzen, wohl aber annähernd mit γ' . Die Anwendung des Vorstehenden auf feuchte Luft (wenn r 0,02 nur wenig überschreitet) gibt — mit $\gamma_1 = 1,405$ und

$\gamma_2 = 1,315 - \gamma = 1,397$ ($\gamma'' = 1,398$). (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 338 bis 341. [15/3.*])

BUGGE.

Emile Saillard, *Die Katalyse bei der Oxydation der Alkalisulfite*. Vf. untersuchte zusammen mit **Wehrung** und **Ruby**, welche Rolle die *Katalyse* bei der Oxydation der bei der Schwefelung von Prodd. der *Zuckerindustrie* entstehenden *Alkalisulfite* ausübt. Die Oxydation der gel. Sulfite zu Sulfat wird durch die Ggw. von Saccharose, Invertzucker, Nichtzucker, Ammoniumoxalat, Glycerin, kaustischem oder kohlensaurem Alkali, Asparagin, Glutaminsäure, Kaliumlactat verlangsamt. Natriumchlorid ist ohne Wrkg. Innerhalb der Temperaturgrenzen der vorliegenden Verss. (15—90°) verläuft die Oxydation um so rascher, je höher die Temp. ist; sie erfolgt langsamer, wenn der Zuckergeh. der Lsg. zunimmt. Die Kurve, welche die verzögernde Wrkg. des Zuckergeh. darstellt, steigt sehr rasch an und läuft bei einem Geh. von 60% Zucker asymptotisch aus. Die den beschleunigenden Einfluß der Temp. darstellende Kurve steigt regelmäßiger an. Die Oxydation der Alkalisulfite in den Melassen (50% Zucker u. 33% Nichtzucker) ist sehr schwierig. Für die Praxis ergibt sich also der Schluß, daß sich bei der Schwefelung der Säfte von 12% Zucker mehr Sulfat bildet als bei der Schwefelung der 50%ig. Sirupe oder der Abläufe. Die Umwandlung der Alkalisulfite in Sulfate wird durch fein verteiltes Nickel, Zink, Aluminium, Eisenoxyd, Calciumcarbonat, Calciumsulfid, Aluminiumoxalat, Calciumsulfat usw. beschleunigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 318—20. 8/3. [1/3.*])

BUGGE.

Anorganische Chemie.

A. Portevin, *Die mechanische Anisotropie der grobkörnigen Metalle und Legierungen und die Kugeldruckprobe*. Bei manchen Metallen und Legierungen, insbesondere bei langsam erkalteten Rohgußstücken, können die Körner so groß sein, daß ihre mechanische Anisotropie zu einer Deformierung einzelner Körner führt, so daß man bei der Kugelprobe äußerst unregelmäßige Druckstellen erhält, die keine genaue Ausmessung zulassen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1237; C. 1913. I. 1945). An Hand zahlreicher Versuchsergebnisse werden diese Fälle genau untersucht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 344—46. [15/3.])

BUGGE.

A. Titow und **S. Lewi**, *Über die elektrolytische Abscheidung des Zinks auf der Oberfläche der Lösung*. Die Fortsetzung der Unterss. von **FREUNDLICH** u. **NOVIKOW** (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 394; C. 1910. II. 189) führte zu folgenden Ergebnissen: Zn erhält man in Form von Blättchen nicht nur bei der Elektrolyse aus schwefelsaurer Lsg., sondern auch aus salzsaurer und essigsaurer Lsg., falls die Lsg. genügend sauer ist. H-Ionen in geringer Konzentration fördern die B. der dünnen Blätter; weiterer Zusatz von H-Ionen stört oder verhindert sogar die B. der Blätter. Das V. von *Zinkschwamm* schadet der B. der Blätter. Die schönsten Blätter erhält man, wenn sich das Zn in feinkristallinischem Zustande abscheidet. Der grobkristallinische und der dunkle, schwammige Nd. ist der B. der Blätter hinderlich. Die Blätter wachsen bei verschiedenen Konzentrationen und Stromdichten; je geringer die Konzentration, desto geringer kann die Stromdichte sein, bei der die Blätter sich entwickeln. Letztere sind um so dünner, je geringer die Konzentration, und je höher die Stromdichte. Bei konstanter Spannung bleibt die Stromdichte während des Wachstums nur an der Peripherie der Blätter konstant; an der unteren Seite sinkt die Stromdichte rasch. Während der Entw. bohrt sich das Blatt zwischen das Öl u. die Lsg. hinein. Es herrscht große Ähnlichkeit zwischen

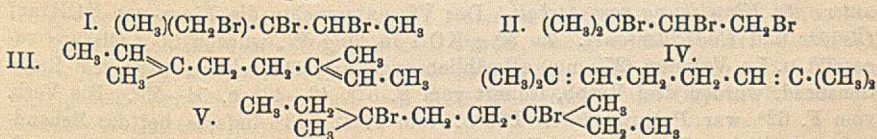
dem Wachstum der Blätter u. der Verbreitung der Dendrite. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 909—34. 25/9. 1914. Lab. f. physikal. Chemie der städt. Univ. Moskau.) SCHÖNFELD.

F. A. H. Schreinemakers und Frl. W. C. de Baat, *Über das System: Kupferchlorid, Kaliumsulfat, Kaliumchlorid und Wasser bei 30°*. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 1222; C. 1911. II. 349.) Als feste Phasen treten bei 30° auf: Die wasserfreien Salze K_2SO_4 und KCl ; die Hydrate $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$; die Doppelsalze $CuSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$ und $CuCl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O$; daneben existiert ein Salz von der Zus. $CuSO_4 \cdot K_2Cl_2$, bezw. $K_2SO_4 \cdot CuCl_2$ mit ca. 1 Mol. W., während als metastabile, feste Phase manchmal das Salz $2CuSO_4 \cdot 3K_2Cl_2 \cdot H_2O$ auftritt. Die Ergebnisse der Unterss. der ternären und quaternären Systeme sind tabellarisch zusammengestellt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 23. 553—66. 17/10. 1914. Leiden. Sep. von Vff.) SCHÖNFELD.

F. A. H. Schreinemakers und Frl. W. C. de Baat, *Über das quaternäre Gleichgewicht $KCl - CuCl_2 - BaCl_2 - H_2O$* . (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 21. 326; C. 1913. I. 1858.) Es werden nachträglich die Ergebnisse der Analysen mitgeteilt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 23. 786—88. 20/11. 1914. Sep. von Vff.) SCHÖNF.

Organische Chemie.

W. Krestinski, *Über die Einwirkung von Magnesium auf Tribromisopentan. Synthesen von Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{18}$ mit offener Kette. Tribromisopentan (I., mit wenig II.), erhalten durch Einw. von Br auf Dimethyläthylcarbinol bei Ggw. von Eisendraht auf dem Wasserbade. Die direkte Bromierung ohne Anwendung von Katalysatoren (nach IPATJEW) verläuft mühsam und führt zu einem Gemisch von Di- und Tribromid; Kp.₁₈ 114—115°.*



Die Rk. mit Mg wurde unter den Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 946 angegebenen Bedingungen ausgeführt; sie führte zur B. der *Verb.* $C_{10}H_{18}$ (III. und IV.). — *Verb.* $C_{10}H_{18}$ = III.; Kp. 153—155°; D.₂₀ 0,7767; n_D²⁰ = 1,44453; Mol.-Refr. 47,45 (ber. 47,24). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$, CO_2 , Bernsteinsäure und Essigsäure. Bei der Einw. von HBr bei —20° bildete sich das fl. *Bromid* (V.). — *Verb.* $C_{10}H_{18}$ = IV.; Kp. 161—163°; D.₂₀ 0,7849; n_D²⁰ = 1,44814; Mol.-Refr. 47,44 (ber. 47,08). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 900—8. 25/9. 1914. Chem. Lab. des Forstinst. Petersburg.) SCHÖNFELD.

J. Salkind, *Über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Acetylen-derivate*. Nach DUPONT (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 714; C. 1914. 1. 1503) ist die Farbenrk. der γ -Glykole und H_2SO_4 für die O-Bindung an 2 γ -C-Atomen charakteristisch; die Acetylenbindung hat nach DUPONT nur geringere Bedeutung. Der Vf. hat diese Verss. nachgeprüft und folgendes festgestellt: γ -Glykole der *Acetylenreihe* geben eine sehr intensive Färbung. Die entsprechenden γ -Glykole

der *Äthylenreihe* geben viel schwächere Färbungen, besonders die der aliphatischen Reihe. Die gesättigten γ -*Glykole* geben eine äußerst schwache citronengelbe Färbung. Durch die Ggw. der Acetylenbindung wird also die Farbenintensität bedeutend erhöht.

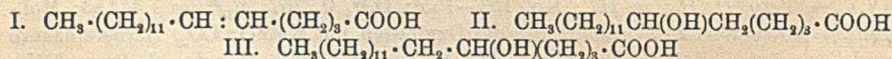
Der *Alkohol*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, gibt mit H_2SO_4 eine ebenso intensive gelbbraune Färbung, wie γ -*Glykole*. Ein Kryställchen der *Verb.* $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ löst sich in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe; die Lsg. des Alkohols in Bzl., PAc., Chlf. gibt mit H_2SO_4 eine rotviolette Färbung; die Lsg. in A., Aceton, Essigäther gibt mit H_2SO_4 eine im durchfallenden Lichte gelbbraune Färbung; im reflektierten Lichte fluoresciert die Lsg. mit rein blauer Farbe. Die *hydrierte Verb.* gibt keine Färbung mit H_2SO_4 . Beim Verd. mit W. verschwinden die Färbungen. Die Färbungen mit H_2SO_4 sind danach in höherem Grade charakteristisch für *Verbb. mit dreifacher Bindung*, als für Oxyverbb. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 897—900. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule, St. Petersburg.)

SCHÖNFELD.

Ernst Philippi und Emil Spenner, *Dibromdinitromethan als Nebenprodukt bei der Darstellung von Acrylsäureester*. Bei der Darst. des Acrylsäureesters nach TOLLENS — Überführung des Allylalkohols (auch das technische Prod. kann dazu verwendet werden) in Dibrompropylalkohol, Oxydation desselben zu Dibrompropionsäure und Umwandlung von deren Ester in den Acrylsäureester — wird bei der Oxydation des Dibrompropylalkohols zur Carbonsäure mit Salpetersäure als Nebenprod. ein schweres, durchdringend riechendes Öl beobachtet, welches bisher für *Allyltribromür* gehalten wurde. Tatsächlich ist das in beträchtlicher Menge auftretende Öl nicht Allyltribromür, sondern *Dibromdinitromethan*, $\text{CO}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ (Kp.₁₇ 75—78°). Woher diese Nitroverb. stammt, läßt sich noch nicht angeben. Vermutlich ist Dibromdinitromethan auch jene Verunreinigung, welche den durchdringenden Geruch unreiner *Dibrompropionsäure*, sowie die ätzende Wrkg. derselben auf die Haut bedingt. (Monatshefte f. Chemie 36. 95—96. 12/2. 1915. [15/10. 1914]. Wien. II. Chem. Univ. Lab.)

BLOCH.

J. Jegorow, *Über die Isomerisation der höheren Säuren der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ unter der Einwirkung von Ätzkali*. Der Vf. untersuchte die Einw. von KOH auf *Ölsäure* und *Undecylensäure*. Zu 50 g KOH in 20 g W. wurden 30 g *Ölsäure* zugesetzt u. im Vakuum (250 mm) allmählich auf 220—230° erhitzt. Aus dem Reaktionsprod. wurden drei *Verbb.* isoliert vom F. 62°, 42—43° u. 54—55°. Die *Verb.* vom F. 62° war *Palmitinsäure*. Die S. vom F. 42—43° lieferte bei der Behandlung mit Stickstofftetroxyd und Zers. der Additionsverb. *Tridecansäure* und eine S. vom F. 97—98°, wahrscheinlich *Glutarsäure*. Die S. vom F. 42—43° ist also eine *Ölsäure* von der Zus. I. — Die *Verb.* vom F. 54—55° ist eine *Oxystearinsäure* von



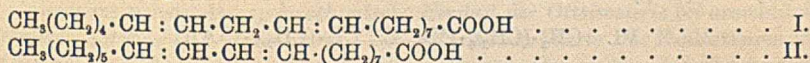
der Zus. II. oder III. KOH wirkt danach isomerisierend auf *Ölsäure*. Die Verschiebung der Doppelbindung erfolgt unter vorübergehender B. von *Oxystearinsäure*. — KOH wurde mit *Undecylensäure*, $\text{CH}_3:\text{CH}(\text{CH}_2)_9\cdot\text{COOH}$, auf 210—215° erhitzt. Aus dem Reaktionsprod. wurde nach mehrmaliger Dest. eine *Undecylensäure*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\cdot\text{COOH}$, isoliert vom Kp.₁₉₀ 232°, Kp.₇₄₃ 274—276,5°. Die Behandlung mit N_2O_4 etc. ergab *Essigsäure*, *Azelainsäure*, *Korksäure* und *Propionsäure*. Die S. enthält wahrscheinlich auch etwas von dem Isomeren $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot(\text{CH}_2)_9\cdot\text{COOH}$. Nachstehend sind die Eigenschaften der gewöhnlichen *Undecylensäure* und der mit KOH dargestellten isomeren S. zusammengestellt:

	Undecylensäure	Isomere Undecylensäure
Kp. der S. {	275° unter Zers. 232—235° bei 182 mm	273—275° 231—234° bei 185—190 mm
Zn-Salz	F. 115—116°	F. 111—112°
Pb-Salz	F. 80°	F. 78°
Cu-Salz	F. 232—234°	F. 229—230°
D. ²⁵ ₀	0,9102	0,9119
Äthylester {	Kp. ¹⁸⁵ 199—290° D. ¹⁵ 0,88271	Kp. ¹⁸⁵ 207—208° D. ⁰ 0,89655
Amid	F. 84,5—85,5°	F. 77—78,5°
Der entspr. Alkohol {	D. ⁴ 0,860	D. ⁴ 0,86027
Urethan des Alkohols	Kp. 246—247° F. 53°	Kp. 248,5° F. 46,5°

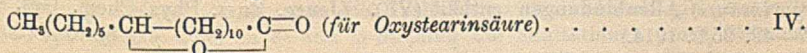
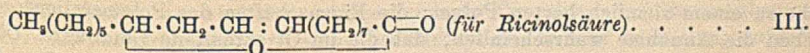
(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 975—95. 25/9.)

SCHÖNFELD.

S. Fokin, Über die Einwirkung von P_2O_5 und $ZnCl_2$ auf die Glyceride der Oxystearinsäure und der Ricinolsäure und über die dabei stattfindende Polymerisationserscheinung (vergl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 224; C. 1914. I. 2158). Bei Einw. von $ZnCl_2$ auf die Glyceride der Oxystearin- und Ricinolsäure entstehen die gleichen Olein- und Linolsäuren, wie bei Einw. von P_2O_5 oder Oxalsäure. Die Entziehung des W. verläuft in beiden theoretisch möglichen Richtungen. Aus Oxystearinsäure entstehen zwei Ölsäuren mit der Doppelbindung zwischen 13 bis 12 u. 12—11. Die Einw. von $ZnCl_2$ oder P_2O_5 auf Ricinolsäuretriglycerid führte also zur B. der Glyceride der beiden Linolsäuren (I. und II.):



Die Angaben CHONOWSKIS über die Addition von HBr an Ricinolsäure u. die darauffolgende Abspaltung von HBr sind unrichtig; HBr wird nämlich in zwei Richtungen addiert, so daß bei der Überführung der erhaltenen Bromstearinsäuren in Leinölsäuren ein Gemisch von sechs Isomeren entsteht. — Bei der Einw. von P_2O_5 auf Ricinolsäure erhielt GRÜN zwei Prodd., denen er die Formel $(C_{18}H_{34}O_8)_n$ und $(C_{18}H_{34}O_8)_z$ zuschreibt. Leinölsäure hat GRÜN nicht erhalten. Der Vf. erhielt jedoch bei Einw. von P_2O_5 auf freie Ricinolsäure und Oxystearinsäure die Anhydride (III. und IV.):



Außerdem bilden sich Phosphosäuren. Die Formel von GRÜN ist unrichtig, weil der O-Gehalt in keinem Falle = 3 gesetzt werden kann, falls Anhydride entstehen. Auch ist die Polymerisation ganz anderer Art; es handelt sich hier um einen ähnlichen Fall, wie bei der Polymerisation der KW-stoffe mit konjugierter Doppelbindung in Polyprene.

Bei Einw. von $ZnCl_2$ auf Oxystearinsäureglyceride und auf den Äthylester der Oxystearinsäure entsteht Ölsäure; kautschukartige Prodd. wurden nicht erhalten. — Bei Einw. von $ZnCl_2$ auf Triricinolein im CO_2 -Strom während 5—10 Stdn. auf dem Wasserbade entsteht ein festes, kautschukartiges Prod. Bei längerer Einw. von A. entfärbt sich die anfänglich braune M. und löst sich allmählich auf. Zn enthält die M. nur in Form einer Beimischung. Nach Extraktion mit A. und darauf

bisher gesammelte Material läßt bereits einige Regelmäßigkeiten so klar hervortreten, daß ihre allgemeine Gültigkeit innerhalb bestimmter Grenzen als bewiesen angesehen werden darf.

I. *Zur Spektrochemie der Benzolderivate.* Nach den jetzigen Anschauungen wird das spektrochemische Verhalten von Benzolderivaten im allgemeinen durch zwei von BRÜHL aufgestellte Grundregeln bestimmt. Erstens sollen die im Benzolring angenommenen drei Doppelbindungen ein in optischer Beziehung „neutral konjugiertes“ System bilden, so daß Exaltationen, die sonst die Folge der konjugierten Lage von Doppelbindungen sind, in der Regel nicht auftreten. Lagert sich aber an den Benzolkern eine ungesättigte Gruppe an, deren Doppelbindung oder Nebenvalenzen mit einer Doppelbindung des Ringes eine Konjugation bilden können, dann entsteht dadurch ein „aktuell konjugiertes“ System, das die üblichen Exaltationen hervorruft. Daraus läßt sich theoretisch folgern, daß sich *ortsisomere Benzolkörper* spektrochemisch gleich verhalten werden, wenn ihre Isomerie keinen Einfluß auf die „Neutralisation“ der drei Doppelbindungen hat, oder wenn durch sie weder Zahl, noch Art der „aktuellen“ Konjugationen verändert wird. Umgekehrt werden sich aus Verschiedenheiten im spektrochemischen Verhalten von Ortsisomeren gegebenenfalls Rückschlüsse auf deren Bau ziehen lassen. Für Benzolderivate ohne aktuelle Konjugationen ist bisher noch kein sicheres Ergebnis erzielt worden, doch sind z. B. die bei isomeren KW-stoffen der Benzolreihe vorkommenden Unterschiede so gering, daß sie praktisch zur Best. der Konstitution ortsisomeren Verbb. kaum verwendet werden können. Dis gilt anscheinend auch für die Phenole und deren Ä. Anders liegen die Verhältnisse bei einigen Gruppen von Benzolabkömmlingen, in deren Molekülen aktuelle Konjugationen enthalten sind. Von diesen allein ist in dieser Arbeit die Rede.

Untersucht wurde der *spektrochemische Einfluß der Ortsisomerie bei aromatischen Aldehyden, Ketonen und Säureestern.* Die gefundenen Werte der Exaltationen sind im Original in Tabellen zusammengestellt. Bemerkenswert ist, daß Ortsisomerie, auch wenn sie nur auf der verschiedenen Stellung eines an sich indifferenten Radikals, wie eines Methyls, beruht, innerhalb bestimmter Körpergruppen verhältnismäßig bedeutende spektrochemische Unterschiede bedingen kann. Daneben verdient die starke, jedoch gleichzeitig charakteristisch abgestufte Wrkg. des Hydroxyls und Methoxyls Beachtung. Bezüglich der theoretischen Erklärung der experimentell gefundenen Tatsachen muß auf das Original verwiesen werden. Die tatsächlichen Ergebnisse dieser Unters. sind, kurz zusammengefaßt, die folgenden: Tritt ein Methyl in das Mol. eines aromatischen Aldehyds, Ketons oder Monocarbonsäureesters, so wird der spektrochemische Charakter der Stammsubstanzen wenig oder gar nicht geändert, wenn das Methyl die o- oder m-Stellung aufsucht; in p-Stellung steigert es dagegen die Exaltationen der Stammkörper wesentlich. Methoxyl vermag auch in o- und m-Stellung die Exaltationen jener Stammsubstanzen erheblich zu verstärken, doch ist auch seine Wrkg. in p-Stellung außerordentlich viel kräftiger. p-Derivate der genannten Art lassen sich auf Grund dieser Verschiedenheiten als solche erkennen, wogegen eine spektrochemische Unterscheidung von o- und m-Verbb. vorläufig nicht möglich ist. Die Äther von aromatischen Oxyaldehyden, -ketonen und -säureestern haben erheblich geringere Exaltationen als die Stammkörper.

Experimenteller Teil. *o-Toluylaldehyd*, $C_6H_4(CH_3)(CHO)$, $K_{p-7.47}$ 195°, $D. 1.10^4$, 1,0386, $n_D^{19} = 1,54852$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,93$, für $\beta - \alpha = +48\%$, für $\gamma - \alpha = +53\%$. — *m-Toluylaldehyd*. $K_{p-7.45}$ 195°, $D. 1.10^4$, 1,0189, $n_D^{21.4} = 1,54068$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,10$, für $\beta - \alpha = +49\%$, für $\gamma - \alpha = +54\%$. — *p-Toluylaldehyd*. $K_{p-7.48}$ 198–200°, $D. 1.10^4$, 1,0194, $n_D^{16.5} = 1,54693$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,37$, für $\beta - \alpha = +58\%$, für $\gamma - \alpha = +64\%$. — *Salicylaldehyd*, $C_6H_4(OH)(CHO)$, $K_{p-1.5}$ 86°, $K_{p-2.5}$ 91°, $D. 1.10^4$

1,1674, $n_D^{19.7} = 1,57358$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,52$, für $\beta - \alpha = +95\%$, für $\gamma - \alpha = +114\%$. — *Salicylaldehydmethyläther*. Kp_{18} 124—125°, $D_{20}^{20.2}$ 1,1326, $n_D^{20.2} = 1,55966$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,10$, für $\beta - \alpha = +79\%$, für $\gamma - \alpha = +91\%$. — *Acetylerster des Salicylaldehyds*. Kp_{18} 142°. Krystalle aus Lg. $D_{42.25}^{42.25}$ 1,1600, $n_D^{44.5} = 1,52254$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,83$, für $\beta - \alpha = +43\%$, für $\gamma - \alpha = +46\%$. — *m-Methoxybenzaldehyd*, $C_6H_4(OCH_3)(CHO)$. $Kp.$ 230°, $D_{18.2}^{18.2}$ 1,1248, $n_D^{12.95} = 1,55690$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,18$, für $\beta - \alpha = +67\%$, für $\gamma - \alpha = +75\%$. — *Anisaldehyd*. $Kp.$ 247°, $D_{18.8}^{18.8}$ 1,1301, $n_D^{12.7} = 1,57641$, $E\Sigma$ für $\alpha = 1,81$, für $\beta - \alpha = +95\%$. — *p-Homosalicylaldehyd* (as. *o-Oxy-m-toluylaldehyd*), $C_6H_3(OH)(CH_3)(CHO)$. $F.$ 56°, $D_{59.4}^{59.4}$ 1,0913, $n_D^{59.2} = 1,54655$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,66$, für $\beta - \alpha = +102\%$. — *Methyläther des p-Homosalicylaldehyds*. Kp_{12} 130,2°, $D_{18.2}^{18.2}$ 1,0988, $n_D^{19.2} = 1,55375$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,18$, für $\beta - \alpha = +85\%$.

o-Methylacetophenon, $C_6H_4(CH_3)CO \cdot CH_3$. Kp_{17} 92—93°, D_{13}^{13} 1,0201, $n_D^{12.75} = 1,53522$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,51$, für $\beta - \alpha = +33\%$, für $\gamma - \alpha = +36\%$. — *Semicarbazon*. Krystalle aus A., $F.$ 203°. — [*m-Toluylmethylcarbinol*, $C_6H_4(CH_3)CHOH \cdot CH_3$. Aus *m-Toluylaldehyd* mit GRIGNARDSchem Reagens. Farbloses Öl. Kp_{12} 108,9—109,4°, $D_{15.2}^{15.2}$ 0,9974, $n_D^{15.35} = 1,53740$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,19$, für $\beta - \alpha = +8\%$, für $\gamma - \alpha = +10\%$.] — *m-Methylacetophenon*, $C_6H_4(CH_3)CO \cdot CH_3$. Aus vorstehender Verb. durch Oxydation mit BECKMANNscher Mischung. Kp_{12} 109°, $D_{15.5}^{15.5}$ 1,0106, $n_D^{15.3} = 1,53270$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,66$, für $\beta - \alpha = +37\%$, für $\gamma - \alpha = +41\%$. — *Semicarbazon*. Krystalle aus absol. A., $F.$ 197—198°. — *p-Propirotoluol*, $C_6H_4(CH_3)CO \cdot C_2H_5$. Kp_{12} 112—114°, $D_{20.65}^{20.65}$ 0,9900, $n_D^{20.75} = 1,52714$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,77$, für $\beta - \alpha = +38\%$, für $\gamma - \alpha = +42\%$. — *Semicarbazon*, $F.$ 186,5°. — *Aceto-p-xytol*, $C_6H_3(CH_3)_2^{2.5}CO \cdot CH_3$. Nach der FRIEDEL-CRAFTSschen Methode. Kp_{13} 107°, $D_{18.45}^{18.45}$ 0,9963, $n_D^{18.55} = 1,53005$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,72$, für $\beta - \alpha = +36\%$, für $\gamma - \alpha = +39\%$. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{15}ON_3$. Blättchen aus Methylalkohol, $F.$ 168—169°. — *p-Isobutyrotoluol*, $C_6H_4(CH_3)CO \cdot CH(CH_3)_2$. Analog dargestellt. Kp_{13} 117—118°, $D_{21.2}^{21.2}$ 0,9681, $n_D^{21.2} = 1,51873$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,80$, für $\beta - \alpha = +40\%$, für $\gamma - \alpha = +44\%$. — *o-Oxyacetophenon*, $C_6H_4(OH)CO \cdot CH_3$. Kp_{14} 100°, D_{14}^{14} 1,1378, $n_D^{13.8} = 1,56212$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,16$, für $\beta - \alpha = +84\%$, für $\gamma - \alpha = +100\%$. — *Methyläther des o-Oxyacetophenons*. Aus vorstehender Verb. mit Dimethylsulfat. Kp_{18} 131,2°, $D_{23.6}^{23.6}$ 1,0849, $n_D^{23.5} = 1,53787$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,89$, für $\beta - \alpha = +53\%$, für $\gamma - \alpha = +59\%$. — *Semicarbazon*. $F.$ 182—183°. — *m-Methoxyacetophenon*, $C_6H_4(OCH_3)CO \cdot CH_3$. Kp_{12} 125—126°, $D_{15.35}^{15.35}$ 1,0993, $n_D^{15.36} = 1,54313$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,73$, für $\beta - \alpha = +51\%$, für $\gamma - \alpha = +55\%$. — *p-Methoxyacetophenon*, $C_6H_4(OCH_3)CO \cdot CH_3$. $F.$ 38—39°, $D_{41.1}^{41.1}$ 1,0818, $n_D^{41.3} = 1,54684$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,33$, für $\beta - \alpha = +75\%$, für $\gamma - \alpha = +81\%$. — *o-Aceto-p-kresol*, $C_6H_3(CO \cdot CH_3)(OH)(CH_3)$. Aus *p-Kresolmethyläther*, Acetylchlorid u. Aluminiumchlorid. $F.$ 50°, D_{53}^{53} 1,0797, $n_D^{53} = 1,54095$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,21$, für $\beta - \alpha = +95\%$. — *Methyläther des o-Aceto-p-kresols*. Aus vorstehender Verb. mit Dimethylsulfat. Kp_{14} 136—137°, $D_{13.65}^{13.65}$ 1,0694, $n_D^{13.8} = 1,53769$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,89$, für $\beta - \alpha = +54\%$, für $\gamma - \alpha = +63\%$. — *p-Propioanisol*, $C_6H_4(OCH_3)CO \cdot C_2H_5$. $F.$ 25—26°, Kp_{12} 143—144°, $D_{16.15}^{16.15}$ 1,0798, $n_D^{16.25} = 1,54837$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,05$, für $\beta - \alpha = +63\%$, für $\gamma - \alpha = +70\%$. — *o-Propio-p-kresol*, $C_6H_3(CO \cdot C_2H_5)(OH)(CH_3)$. Kp_{11} 123—124°, D_{14}^{14} 1,0841, $n_D^{18.8} = 1,54852$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,07$, für $\beta - \alpha = +84\%$, für $\gamma - \alpha = +100\%$. — *Methyläther des o-Propio-p-kresols*. Kp_{10} 133,5—134,5°, $D_{13.9}^{13.9}$ 1,0514, $n_D^{13.9} = 1,53294$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,81$, für $\beta - \alpha = +52\%$, für $\gamma - \alpha = +61\%$. — *p-Isobutyroanisol*, $C_6H_4(OCH_3)CO \cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{14} 149—150°, $D_{16.6}^{16.6}$ 1,0498, $n_D^{16.6} = 1,53925$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,10$, für $\beta - \alpha = +64\%$, für $\gamma - \alpha = +70\%$. — *o-Isobutyro-p-kresol*, $C_6H_3[CO \cdot CH(CH_3)_2](OH)(CH_3)$. Kp_{13} 250,5—251,5°, Kp_{14} 124—125°, $D_{21.2}^{21.2}$ 1,0426, $n_D^{21.3} = 1,53550$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,18$, für $\beta - \alpha = +89\%$, für $\gamma - \alpha = +106\%$. — *Methyläther des o-Isobutyro-*

p-kresols. Kp_{25} 155°, D_{14}^{24} 1,0213, $n_D^{13.7} = 1,52110$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,77$, für $\beta - \alpha = +47\%$, für $\gamma - \alpha = +54\%$.

o-Toluylsäureäthylester, $C_8H_4(CH_3)CO_2C_2H_5$. Kp_{13} 102–102,5°, $D_{12}^{21.5}$ 1,0325, $n_D^{21.6} = 1,50699$. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,49$, für $\beta - \alpha = +27\%$, für $\gamma - \alpha = +30\%$.

– *m*-Toluylsäureäthylester. Kp_{38} 133°, $D_{12}^{21.2}$ 1,0265, $n_D^{21.6} = 1,50502$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,58$, für $\beta - \alpha = +28\%$, für $\gamma - \alpha = +31\%$. – *Salicylsäuremethylester*, $C_6H_4(OH)CO_2CH_3$. Kp_{12} 101°, $D_{18}^{18.5}$ 1,1851, $n_D^{18.1} = 1,53773$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,83$, für $\beta - \alpha = +59\%$, für $\gamma - \alpha = +66\%$.

– *Methyläther des Salicylsäuremethylesters*. Kp_{11} 127–127,5°, D_{19}^{19} 1,1571, $n_D^{19.5} = 1,53422$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,67$, für $\beta - \alpha = +39\%$, für $\gamma - \alpha = +43\%$.

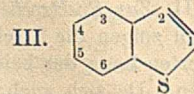
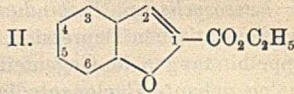
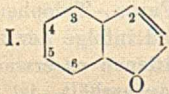
– *Salicylsäureäthylester*, $C_8H_4(OH)CO_2C_2H_5$. Kp_{12} 107,5–108,5°, $D_{14.4}$ 1,1355, $n_D^{14.4} = 1,52511$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,84$, für $\beta - \alpha = +56\%$, für $\gamma - \alpha = +64\%$.

– *Methyläther des Salicylsäureäthylesters*. Kp_{12} 135 bis 136°, $D_{14.55}$ 1,1156, $n_D^{14.55} = 1,52379$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,69$, für $\beta - \alpha = +37\%$, für $\gamma - \alpha = +42\%$. – *m*-Methoxybenzoesäureäthylester. $Kp_{42.5}$ 158–160°, $D_{16.4}$ 1,1032, $n_D^{16.4} = 1,51697$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,68$, für $\beta - \alpha = +38\%$, für $\gamma - \alpha = +43\%$. – *Anissäureäthylester*. Kp_{13} 136–137°, $D_{14.4}$ 1,1090, $n_D^{14.3} = 1,52739$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,97$, für $\beta - \alpha = +52\%$, für $\gamma - \alpha = +57\%$.

II. Zur Spektrochemie der heterocyclischen Verbindungen. Furan, Thiophen u. Pyrrol zeigen die Erscheinung der optischen Depression, während infolge der konjugierten Lage der beiden Doppelbindungen im Gegenteil Exaltationen zu erwarten waren. Da sich auch das analog gebaute Cyclopentadien analog verhält, ist anzunehmen, daß das zweifach ungesättigte fünfgliedrige Ringsystem als solches die Ursache jener Depressionen bildet. In der ganzen Erscheinung liegt also ein Gegenstück zu der Spektrochemie der Benzolderivate vor. Daß es sich tatsächlich um analoge Erscheinungen handelt, geht am deutlichsten daraus hervor, daß im ungesättigten Fünfring wie im ungesättigten Sechsring die „Neutralisation“ der Valenzen der an der Ringbildung beteiligten Atome mehr oder weniger aufgehoben wird, sobald durch Substitution irgendwelcher Art das in den Stammsubstanzen vorhandene Gleichgewicht zerstört wird. Bei den Benzolderivaten treten dabei naturgemäß sofort Exaltationen auf; bei den Körpern mit fünfgliedrigen Ringen nehmen entsprechend die Depressionen zuerst ab, um bei stärker wirkenden Substituenten, d. h. solchen, die mit einer Doppelbindung des Kerns eine aktuelle Konjugation bilden können, in das Gegenteil überzugehen.

Die in dieser Arbeit neu bestimmten u. zahlreiche von anderen Forschern gefundene Zahlenwerte für die Exaltationen sind im Original in Tabellen zusammengestellt. Aus dem Vergleich derselben ergibt sich vorläufig folgendes. *Cyclopentadien*, *Furan* u. *Thiophen* sind spektrochemisch gleichartige, aber nicht völlig gleichwertige Gebilde. Die Depressionen der Stammsubstanzen — für Cyclopentadien fehlt der Beweis noch — werden durch Substituenten, je nach deren Natur, abgeschwächt oder in Exaltationen verwandelt, doch ist die Wrkg. gleicher Substituenten bei den einzelnen Stammkörpern dem Grad nach verschieden. — *Cumaron* u. *Thionaphthenderivate* haben fast die gleichen spezifischen Exaltationen. β -ständiges Methyl oder Methoxyl üben keinen Einfluß aus, obwohl sie als störende Substituenten in einer Konjugation stehen. Auch das spektrochemische Verhalten der *Ester von Cumarilsäuren* erleidet durch den Eintritt eines Methyls oder Methoxyls in β -Stellung keine wesentliche Änderung. Dagegen werden die Exaltationen der *Chromene* herabgedrückt, wenn sich ein Methyl in die Konjugation zwischen der Doppelbindung des sauerstoffhaltigen Ringes und einer Doppelbindung des Benzolkerns einschleibt. Das experimentelle Material dieser Arbeit umfaßt Furfurane, Cumarone, Cumarilsäureester u. Thionaphthene. Die Werte für die vorher erwähnten Chromene u. die mit ihnen vergleichbaren Oxystyrole werden in einer späteren Arbeit mitgeteilt werden.

Experimenteller Teil. *Furfuran*, Kp. 31°, D.^{19,4}₄ 0,9371, $n_D^{20} = 1,42157$, $E \sum$ für $\alpha = -0,97$, für $\beta - \alpha = -8\%$, für $\gamma - \alpha = -8\%$. — α, α -*Dimethylfurfuran*, Kp. 93–94°, D.^{20,1}₄ 0,8883, $n_D^{21,6} = 1,43508$, $E \sum$ für $\alpha = -0,19$, für $\beta - \alpha = +5\%$, für $\gamma - \alpha = +5\%$. — *Cumaron* (I), Kp.₁₅ 62–63°, D.^{22,7}₄ 1,0913, $n_D^{22,7} = 1,56450$, $E \sum$ für $\alpha = +0,55$, für $\beta - \alpha = +31\%$, für $\gamma - \alpha = +35\%$. — *2-Methylcumaron*, Kp. 189° (Kp. 197–197,5°), D.¹⁸₄ 1,0572, $n_D^{18} = 1,55501$, $E \sum$ für $\alpha = +0,68$, für $\beta - \alpha = +33\%$, für $\gamma - \alpha = +36\%$. — *4-Methylcumaron*. Aus *p*-Homosalicylaldehyd. Kp.₁₇ 83,5°, D.^{22,2}₄ 1,0573, $n_D^{22,5} = 1,55547$, $E \sum$ für $\alpha = +0,70$, für $\beta - \alpha = +34\%$, für $\gamma - \alpha = +38\%$. — *2,4-Dimethylcumaron*. Aus *Dimethylcumarilsäure* durch Erhitzen. Kp.₁₅ 99°, D.^{19,4}₄ 1,0369, $n_D^{22,2} = 1,54846$, $E \sum$ für $\alpha = +0,71$, für $\beta - \alpha = +36\%$, für $\gamma - \alpha = +39\%$. — *2-Methoxycumaron*, D.^{19,4}₄ 1,1442, $n_D^{19,3} = 1,55894$, $E \sum$ für $\alpha = +0,62$, für $\beta - \alpha = +39\%$, für $\gamma - \alpha = +42\%$. — *2-Äthoxycumaron*, D.^{17,2}₄ 1,1068, $n_D^{17,9} = 1,54773$, $E \sum$ für $\alpha = +0,64$, für $\beta - \alpha = +38\%$, für $\gamma - \alpha = +41\%$. — *4-Methyl-2-methoxycumaron*, D.^{24,3}₄ 1,1074, $n_D^{24,3} = 1,55036$, $E \sum$ für $\alpha = +0,72$, für $\beta - \alpha = +41\%$, für $\gamma - \alpha = +44\%$. — *4-Methyl-2-äthoxycumaron*, D.^{16,5}₄ 1,0827, $n_D^{16,6} = 1,54395$, $E \sum$ für $\alpha = +0,71$, für $\beta - \alpha = +40\%$, für $\gamma - \alpha = +44\%$.



Cumarilsäureäthylester (II). Kp.₁₅ 161°, F. 30–31°, D.^{32,8}₄ 1,1612, $n_D^{32,2} = 1,56194$, $E \sum$ für $\alpha = +1,47$, für $\beta - \alpha = +81\%$, für $\gamma - \alpha = +91\%$. — *2-Methylcumarilsäureäthylester*. F. 51°, Kp.₁₇ 170°, D.^{56,6}₄ 1,1164, $n_D^{56,9} = 1,54817$, $E \sum$ für $\alpha = +1,61$, für $\beta - \alpha = +81\%$, für $\gamma - \alpha = +86\%$. — *5-Methylcumarilsäure*. Aus dem Bromid des 5-Methylcumarins mit alkoh. KOH. Farblose Nadelchen aus Bzl. F. 193–194°. — *5-Methylcumarilsäureäthylester*, C₁₂H₁₂O₃. Farblose Nadelchen aus PAe. F. 42–43°, Kp.₁₄ 169–169,5°, D.^{43,9}₄ 1,1187, $n_D^{43,9} = 1,55575$, $E \sum$ für $\alpha = +1,81$, für $\beta - \alpha = +98\%$, für $\gamma - \alpha = +108\%$. — *2,4-Dimethylcumarilsäureäthylester*. F. 54–55°, Kp.₁₄ 180,4°, D.⁵⁹₄ 1,0931, $n_D^{59} = 1,54642$, $E \sum$ für $\alpha = +1,67$, für $\beta - \alpha = +87\%$, für $\gamma - \alpha = +96\%$. — *2-Methoxycumarilsäureäthylester*. F. 59°, D.⁷⁰₄ 1,1595, $n_D^{70} = 1,54987$, $E \sum$ für $\alpha = +1,77$, für $\beta - \alpha = +97\%$. — *2-Äthoxycumarilsäureäthylester*. D.^{14,6}₄ 1,1678, $n_D^{14,3} = 1,55922$, $E \sum$ für $\alpha = +1,52$, für $\beta - \alpha = +91\%$, für $\gamma - \alpha = +101\%$. — *4-Methyl-2-methoxycumarilsäureäthylester*. D.^{23,7}₄ 1,1702, $n_D^{23,3} = 1,56279$, $E \sum$ für $\alpha = +1,61$, für $\beta - \alpha = +96\%$, für $\gamma - \alpha = +108\%$. — *4-Methyl-2-äthoxycumarilsäureäthylester*. F. 47–48°, D.^{51,8}₄ 1,1052, $n_D^{52,6} = 1,54037$, $E \sum$ für $\alpha = 1,89$, für $\beta - \alpha = +98\%$, für $\gamma - \alpha = +110\%$.

Thionaphthen (III). F. 32°, Kp. 221–222°, D.³⁶₄ 1,1486, $n_D^{36,2} = 1,63324$, $E \sum$ für $\alpha = +0,60$, für $\beta - \alpha = +38\%$, für $\gamma - \alpha = +45\%$. — *2-Methoxythionaphthen*. Kp._{20,5} 148°, D.^{13,6}₄ 1,2093, $n_D^{13,6} = 1,62767$, $E \sum$ für $\alpha = +0,58$, für $\beta - \alpha = +45\%$. — *2-Äthoxythionaphthen*. Kp.₁₉ 154°, D.^{17,6}₄ 1,1591, $n_D^{17,9} = 1,60495$, $E \sum$ für $\alpha = +0,62$, für $\beta - \alpha = +44\%$, für $\gamma - \alpha = +47\%$. — *4-Methylthionaphthen*, C₉H₆S. Aus 4-Methyl-2-oxythionaphthen mit Zinkstaub und Eg. Kp.₁₂ 111–115°, F. 19–22° (nicht völlig rein), D.^{21,3}₄ 1,1107, $n_D^{21,65} = 1,61476$, $E \sum$ für $\alpha = +0,67$, für $\beta - \alpha = +36\%$, für $\gamma - \alpha = +39\%$. (LIEBIGS Ann. 408. 212–84. 25/3. 1915. [25/11. 1914.] Greifswald und Marburg. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Ernst Späth, *Neue Synthese von Aldehyden* (I. Mitteilung). Bei Acetalen wird durch Alkyl(Aryl)magnesiumhaloide Ersatz eines Alkoxyls gegen Alkyl(Aryl) erzielt (vgl. Monatshefte f. Chemie 35. 330; C. 1914. II. 872). Auch die Einw. von

Organomagnesiumverb. auf *Äthoxyacetal*, $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, verläuft unter B. von Verb. $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)R$. Nebenbei entstehen Vinyläther $RCH:CH(OC_2H_5)$. Erhitzt man diese Äther mit verd. Schwefelsäure, so werden sie über den unbeständigen Vinylalkohol zum Aldehyd verseift. Damit ist eine nicht unbequeme *Synthese von Aldehyden* der Formel RCH_2CHO ermöglicht. Selbst sehr empfindliche Aldehyde können auf diese Weise gewonnen werden. — Die so erhaltenen substituierten Phenylacetaldehyde sind sehr angenehm riechende Substanzen, welche gegen SS. und Alkalien überaus empfindlich sind und bei längerem Aufbewahren zu glasigen Substanzen erstarren. — Einige der bereiteten *Äthylmagnesiumhaloide* geben infolge der beim Aufblasen von Luft oder Sauerstoff erfolgten Autoxydation schöne *Luminescenzerscheinungen*. So leuchtet p-Chlorphenylmagnesiumbromid intensiv grünlichblau, m,p-Dimethylphenylmagnesiumbromid gelblichweiß.

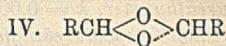
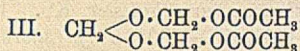
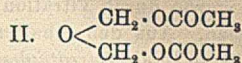
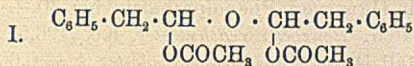
Die Darst. von *Bromacetal* (Kp.₁₁ 62—64°) aus Paraldehyd, Brom und Äthylalkohol nach FREUNDLER u. LEDRU (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 794) wurde etwas vereinfacht; durch Umsetzung mit Natriumäthylat bei 100° wird bequemer als nach LIEBEN (LIEBIGS Ann. 146. 196) *Äthoxyacetal* (Kp.₁₁ 57—58°) dargestellt. Aus *Äthoxyacetal* entsteht mit Phenylmagnesiumbromid oder mit Jodbenzol und Mg 1-Phenyl-1,2-diäthoxyäthan, daneben *Phenylvinyläthyläther* (Kp.₁₀ 98—99°). Beide Äther können, in ungetrenntem Gemisch, durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure in *Phenylacetaldehyd* übergeführt werden. — Das aus *Chloracetaldehyd* u. Phenylmagnesiumbromid gewonnene 1-Phenyl-1-oxy-2-chloräthan (C_8H_9OCl , Kp.₁₀ 112—114°) lieferte beim Behandeln mit Natriumäthylat in der Hauptsache Styroloxyd, $C_8H_8O = C_6H_5CHCH_2-O$ (Kp.₁₂ 77,5—78,5°), neben wenig 1-Phenyl-1-oxy-2-äthoxyäthan, $C_8H_9O(OC_2H_5)$. Der *polymerisierte Chloracetaldehyd* ist, wenn er von jeder Spur Schwefelsäure befreit ist, ohne Zers. flüchtig u. gibt eine bei 10 mm u. 142—144° sd. Fl., die beim Eintragen einer Spur festen polymeren Chloracetaldehyds sogleich erstarrt. — Wird *Äthoxyacetal* mit Mg u. o-Jodtoluol 18 Stunden lang auf 145—155° erhitzt, so erhält man beim Verarbeiten *o-Methylphenylvinyläthyläther*, $C_9H_9 \cdot OC_2H_5$ (Kp.₁₀ 103—106°) u. *1-o-Methylphenyl-1,2-diäthoxyäthan*, $C_9H_{10}(OC_2H_5)_2$ vom Kp.₉ 119—121°. Beide Äther liefern bei der Verseifung *o-Methylphenylacetaldehyd*, farblose, angenehm nach Blüten riechende Fl.; Kp.₁₀ 92°. — Oxim; Krystalle vom F. 102—103°. — Aus *Äthoxyacetal*, m-Jodtoluol und Mg entsteht bei 150—160° nach 16 Stunden ein Äthergemisch, welches bei der Verseifung den *m-Methylphenylacetaldehyd* als angenehm riechende Fl, vom Kp.₁₀ 94° liefert. Mit p-Bromtoluol wird bei 110—200° nach $3\frac{3}{4}$ Stdn. 1-[p-Methylphenyl]-1,2-diäthoxyäthan, $C_9H_{10}(OC_2H_5)_2$ vom Kp.₁₀ 120—122° erhalten, dessen Verseifung zum *p-Methylphenylacetaldehyd* (Kp.₁₀ 96°) führt.

Die Rk. von 1,2-Dimethyl-4-brombenzol mit Mg u. Chloracetaldehyd führt zu einem Chlorhydrin, welches bei der Umsetzung mit Natriummethylat auf dem Wasserbad ein Gemisch vom *m,p-Dimethylphenyläthylenoxyd*, $C_{10}H_{12}O$ (eigenartig riechende Fl., Kp.₁₀ 105—108°) mit 1-[m,p-Dimethylphenyl]-1-oxy-2-methoxyäthan, $C_{10}H_{12}(OH)(OCH_3)$ (Kp.₁₀ 144—149°) liefert. Die Verseifung dieses Äthers ergibt *m,p-Dimethylphenylacetaldehyd*, $C_{10}H_{12}O$; sehr angenehm riechende Fl.; Kp.₁₀ 112—114°. — Aus 1,3-Dimethyl-4-jodbenzol, Mg u. *Äthoxyacetal* erhält man nach 12stündigem Erhitzen auf 150—160° ein Gemisch (wahrscheinlich aus o,p-Dimethylphenylvinyläthyläther u. 1-[o,p-Dimethylphenyl]-1,2-diäthoxyäthan bestehend), aus welchem bei der Verseifung *o,p-Dimethylphenylacetaldehyd*, $C_{10}H_{12}O$, vom Kp.₁₀ 106—108° gewonnen wird. Wird ein Gemisch von *Äthoxyacetal* mit Mg u. p-Chlorbrombenzol $5\frac{1}{2}$ Stunden auf 150—160° erhitzt, so geht das meiste bei 9 mm und 126—129° über und ist 1-[p-Chlorphenyl]-1,2-diäthoxyäthan, $C_{12}H_{17}O_2Cl = C_6H_7Cl(OC_2H_5)_2$. Bei der Verseifung desselben wird *p-Chlorphenylacetaldehyd*,

C_8H_7OCl , erhalten; Kp.₁₀ 104—106°. — Mittels Chloracetaldehyd konnte der *p*-Chlorphenylacetaldehyd nicht gewonnen werden. Das zunächst hergestellte 1-[*p*-Chlorphenyl]-1-oxy-2-chloräthan wurde mit Natriummethylat umgesetzt und so in eine stark aromatisch riechende Fl. vom Kp.₁₀ 102—103° übergeführt, welche wahrscheinlich *p*-Chlorphenyläthylenoxyd ist. (Monatshefte f. Chemie 36. 1—12. 12/2. 1915. [9/7. 1914]. Wien, I. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

Ernst Späth, *Zur Bildung von Anhydriden der Monoester der ω,ω -Glykole aus Aldehyden*. Bei der Auffindung des kristallisierten Diacetats des Phenylacetaldehyds (I.) durch WEGSCHEIDER u. SPÄTH (Monatshefte f. Chemie 30. 825; C. 1910. I. 1421) lag der erste Fall der direkten B. eines Anhydrids des Monoesters eines ω,ω -Glykols aus einem Aldehyd vor. Der Vf. war bemüht, auch aus anderen Aldehyden solche Anhydride herzustellen. Die Verss. ergaben, daß nur wenige Aldehyde diese eigenartige Umsetzung mit Säureanhydriden zu geben vermögen, doch ließen sich wenigstens die wahrscheinlichen Bedingungen für die B. dieser Verbb. aus Aldehyden angeben. Die Verss. wurden mit verschiedenen Aldehydtypen meist so ausgeführt, daß auf 2 Mole Aldehyd 1 Mol. Säureanhydrid kam. Der Formaldehyd gab auf diese Weise in seiner polymeren Form Trioxymethylen zur Verwendung gebracht, mit Essigsäureanhydrid außer Methylendiacetat, $C_2H_2O_4$ (Kp.₁₁ 62—64°) noch die bereits bekannten Verbb. $C_8H_{10}O_8$ (II.) und $C_7H_{11}O_8$ (III.), (Kp.₁₁ 127—130°). Dieser Befund steht im Einklang mit der außerordentlichen Polymerisationsfähigkeit des Formaldehyds. — Die anderen untersuchten aliphatischen Aldehyde, Acetaldehyd, Chloracetaldehyd, Chloral u. Isobutyraldehyd lieferten keine Anhydride der Monoester ihrer Glykolform, sondern gaben zumeist Diacetat neben unverändertem oder polymerisiertem Aldehyd und Kondensationsprodd. Auch Benzaldehyd und Zimtaldehyd, die ja selten in der Glykolanhydridform reagieren, gaben nur Diacetat neben unverändertem Aldehyd. Ein ganz eigenartiges Verhalten zeigt der Phenylacetaldehyd. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid allein liefert er Phenylvinylacetat, was von SEMMLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 585; C. 1909. I. 999) durch die Anwesenheit des tautomeren Vinylalkohols im Aldehyd erklärt wird. WOHL und MAAG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3291; C. 1911. I. 9) sind der Ansicht, daß Aldehyde mit beweglichem Kohlenstoffatom mit Essigsäureanhydrid bei gelinder Wärme Diacetat, bei höherer Temperatur jedoch Enolacetate liefern, da die intermediär gebildeten Diacetate Essigsäure abspalten. Die Ansicht SEMMLERS scheint jedoch in den meisten Fällen zutreffend zu sein, da am Phenylacetaldehyd gezeigt werden konnte, daß sein Diacetat oberhalb der Einwirkungstemperatur bei der Bildung der Enolacetate unzersetzt siedet und auch bei 1-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid keine merkliche Umwandlung in das Enolacetat erfährt. — Läßt man auf Phenylacetaldehyd bei Anwesenheit von Schwefelsäure Essigsäureanhydrid einwirken, so entsteht bei Überschuß von Essigsäureanhydrid in guter Ausbeute Phenyläthylidendiacetat. Da WOHL u. MAAG bei ihren Verss. nur 15% erhielten, ist jedenfalls erwiesen, daß die von ihnen gegen WEGSCHEIDER u. SPÄTH geäußerte Ansicht, beim Anlagern von Säureanhydriden an Aldehyde mit nur wenig mehr als molekularen Mengen Säureanhydrid zu arbeiten, nicht immer zutreffend ist. — Bei geringem Überschuß von Essigsäureanhydrid, kürzerer Einwirkungsdauer und niederer Temp. wurde außerdem ein kristallisiertes Acetat $C_{20}H_{22}O_6$, Blättchen aus A. vom F. 126—127°, erhalten, für welches die Formel I. die wahrscheinlichste sein dürfte, da das Acetat bei weiterem Einwirken von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure Phenylacetaldehyddiacetat, $C_{12}H_{14}O_4 = C_8H_8O_1(COCH_3)_2$, ölige, schwach, aber angenehm riechende Fl. gab, ferner durch Phenylhydrazin und Hydroxylamin zum Phenylhydrazon und Oxim des Phenylacetaldehyds aufgespalten wurde.

Für die B. der Anhydride der ω, ω -Glykolmonoester aus *Aldehyden* spielt sicher die *Polymerisation derselben* eine bedeutende Rolle. Sie verläuft wahrscheinlich, da sie meist zum trimolekularen Aldehyd führt, stufenweise über den *dimolekularen*, den man als eine labile Verb. mit einer lockeren Sauerstoffbrücke (vgl. IV.) auffassen könnte. Findet in diesem Umwandlungsstadium die Anlagerung des Säureanhydrids genügend rasch statt, so ist dadurch die Weiterpolymerisation verhindert und eine beständigere Verb. gebildet. Tritt die Einw. des Säureanhydrids nur langsam ein, wie beim Arbeiten mit Chloressigsäure- und Benzoesäureanhydrid gezeigt werden konnte, so beobachtet man öfters keine Anlagerung, sondern nur



Kondensation oder weitere Polymerisation. Auch polymerisierte Aldehyde können in manchen Fällen durch Aufsprengen der Sauerstoffbrücke mittels Säureanhydriden solche Glykolmonoesteranhydride liefern.

Es ergibt sich also, daß nur dann durch direkte Acetylierung eines Aldehyds ein Monoesteranhydrid des ω, ω -Glykols zu erwarten sein wird, wenn der betreffende Aldehyd durch ein außerordentliches Polymerisationsvermögen ausgezeichnet ist. Die Verhältnisse liegen deshalb wohl am günstigsten bei Aldehyden mit kleinem Mol.-Gew. oder bei solchen, welche durch räumlich nicht hindernde Substituenten eine große Beweglichkeit der Aldehydgruppe erlangt haben.

Aus Paraldehyd, Essigsäureanhydrid u. konz. H_2SO_4 bilden sich *Äthylidendiacetat*, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$; Kp.₁₀ 65–67°, und wahrscheinlich Aldolmonoacetat, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_8 = \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2(\text{COCH}_3)$. — Aus Chloracetaldehyd: *Chloräthylidendiacetat*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}$; Kp.₁₀ 95–97°, und *Dichlorcrotonaldehyddiacetat*(?), $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cl}_2$, Kp.₁₃ 110 bis 113°. — Aus Chloral: *Trichloräthylidendiacetat*, Kp.₁₀ 111–113°, u. eine kleine Fraktion vom Kp.₁₀ 111–113°. — Aus Isobutyraldehyd: *Isobutylidendiacetat*, Kp.₁₁ 80–82°, und eine Verb. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ (?) vom Kp.₁₁ 111–114°. — Aus Benzaldehyd: Benzaldiacetat. — Aus Zimtaldehyd: Zimtaldehyddiacetat. (Monatshefte f. Chemie 36. 29–44. 12/2. 1915. [9/7. 1914.] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.)
BLOCH.

W. Swientoslawski und M. Popow, *Über die Calorimeterbombe und über die Verbrennungswärme der Benzoesäure*. Die Vff. schlagen vor, zwecks Vereinheitlichung des vorliegenden experimentellen Materials die Verss. in Zukunft nach einer einheitlichen Methode auszuführen. Dies kann erreicht werden durch Best. der Konstanten des calorimetrischen Systems mit Hilfe der Verbrennung eines einzigen Körpers. Bei der Unters. der bekannten Methoden zur Best. des Wasserwertes kamen die Vff. zu dem Schluß, daß als einzige zuverlässige Methode diejenige von STOHMANN gelten kann. Es wurde eine neue Methode zur Best. der *Konstante der calorimetrischen Bombe* ausgearbeitet. Sie beruht darauf, daß genau gleiche Gewichte der gleichen Verb. in zwei verschiedenen Calorimetern, deren Volumina verschieden sind, verbrannt werden. Es ist dann möglich, den Wasserwert nach einer Formel zu berechnen, welche den Wert der Verbrennungswärme der Verb. nicht enthält. Die grundlegenden Bestst. der *Verbrennungswärme der Benzoesäure* wurden mit einer Genauigkeit von $\pm 0,030\%$, $\pm 0,025\%$ ausgeführt, unter Benutzung eines Hg-Thermometers. Die Genauigkeit ist nicht geringer, als die Genauigkeit der Bestst. von FISCHER und WREDE, ausgeführt mit einem elektrischen Platinthermometer. Die Verbrennungswärme von 1 g Benzoesäure wurde zu 6310 cal. gefunden (bei 17°). Nach Einführung gewisser Korrekturen ergibt sich, daß die

von BERTHELOT und LUGININ berechneten Werte für die Verbrennungswärme der Benzoesäure um 0,07% kleiner sind, als die von Vf. gefundene Zahl; von den von FISCHER und WREDE angegebenen Werten weicht jedoch die Zahl noch mehr ab. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 935—75. 25/9. Thermisches Lab. Univ. Moskau.)

SCHÖNFELD.

Hamilton Mc Combie und **Harold Archibald Scarborough**, *Die Geschwindigkeit der Verseifung von Derivaten des Benzoesäureäthylesters*. Die Geschwindigkeit der bimolekular (Journ. Chem. Soc. London 105. 1304; C. 1914. II. 473) verlaufenden Hydrolyse von Substitutionsprodd. des Benzoesäureäthylesters durch alkoh. KOH wurde durch Titration mit HCl in Ggw. von Phenolphthalein bei $30 \pm 0,05^\circ$ gemessen. Aus den erhaltenen Resultaten: *Benzoesäureäthylester*, Kp.₁₃ 96,5°, $k = 0,00543$; *o-Toluylsäureäthylester*, $k = 0,00134$; *m-Toluylsäureäthylester*, $k = 0,00405$; *p-Toluylsäureäthylester*, $k = 0,00275$; *o-Chlorbenzoesäureäthylester*, Kp.₁₅ 122,5°, $k = 0,0157$; *m-Chlorbenzoesäureäthylester*, Kp.₁₃ 119°, $k = 0,0485$; *p-Chlorbenzoesäureäthylester*, Kp.₁₄ 118°, $k = 0,0208$; *o-Brombenzoesäureäthylester*, Kp.₁₃ 132°, $k = 0,0118$; *m-Brombenzoesäureäthylester*, Kp.₁₅ 133°, $k = 0,0445$; *p-Brombenzoesäureäthylester*, Kp.₁₃ 131°, $k = 0,0234$; *o-Jodbenzoesäureäthylester*, Kp.₁₅ 148°, $k = 0,00884$; *m-Jodbenzoesäureäthylester*, Kp.₁₅ 150,5°, $k = 0,0408$; *p-Jodbenzoesäureäthylester*, Kp.₁₄ 153,5°, $k = 0,0258$, geht hervor, daß Halogensubstituenten die Hydrolyse deutlich beschleunigen. Die größte Wrkg. hat das Halogen in der m-Stellung, die kleinste in der o-Stellung; in der o- u. m-Stellung nimmt die Wrkg. in der Reihe Cl-Br-J ab, in der p-Stellung ist die Reihenfolge umgekehrt. Die Methylgruppe verzögert die Rk. Durch rohe Verss. wurde festgestellt, daß die NH₂, CH₃O- und HO-Gruppe die Hydrolyse verzögern, während die NO₂-Gruppe die Rk. sehr stark beschleunigt. Beim Benzoesäureäthylester wird k durch Zusatz von W. erhöht. (Journ. Chem. Soc. London 107. 156—62. Februar 1915. [1/12. 1914.] Birmingham. Univ. Chem. Abt.)

FRANZ.

Ernst Philippi und **Emil Spenner**, *Über den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak und Harnstoff auf Ester ungesättigter Säuren*. (III. Mitteilung; vgl. PHILIPPI, UHL, Monatshefte f. Chemie 34. 101; PHILIPPI, Monatshefte f. Chemie 34. 559; C. 1913. I. 2110; II. 1466.) Aus dem bisher noch lückenhaften Material lassen sich doch wohl schon einige Regeln aufstellen, welche gegebenenfalls den Verlauf der Einw. von Ammoniak auf Ester mit doppelter Kohlenstoffbindung voraussagen sollen. Diese werden in folgenden Sätzen zusammengefaßt: I. Die Addition findet im allgemeinen leicht statt, und zwar in allen bisher bekannten Fällen derart, daß die Aminogruppe an das der Carbäthoxylgruppe entferntere Kohlenstoffatom tritt. Behindert scheint die Addition durch das Vorhandensein von sauren (negativierenden) Gruppen, sowie Phenylkernen, ganz aufgehoben wird dieselbe durch eine an dem betreffenden Kohlenstoffatom bereits vorhandene gleichartige (Amino- oder Harnstoff-)Gruppe. — II. Die Amidbildung aus der Estergruppe wird durch eine zu derselben in α - β -Stellung befindliche Doppelbindung verhindert, beziehungsweise dieselbe findet, wenn überhaupt, erst nach vorangegangener Anlagerung an die Doppelbindung statt.

Zu I. Untersucht wurden die *Äthylester der Acrylsäure, Crotonsäure, Uramidocrotonsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Zimtsäure, β (?)-Aminoizimtsäure u. Diphenylitaconsäure*. Beim Acryl-, Croton- und Uramidocrotonsäureester findet die Anlagerung von Ammoniak an die Doppelbindung in glatter Weise derartig statt, daß die entsprechenden β -Aminosäuren entstehen; weniger leicht vollzieht sich die *Addition von Harnstoff*. Letztere führt beim Acryl- u. Crotonsäureester zum *Dihydrouracil*, C₄H₈O₂N₂ (F. 276°), bezw. *Dihydromethyluracil*, C₅H₈O₂N₂; es findet also gleichzeitig Abspaltung der Äthoxylgruppe und Ringschluß statt, u. das End-

ergebnis ist dasselbe, wie wenn man statt von den Estern von den freien Säuren ausgeht. Die *Einw. von Harnstoff auf Uramidocrotonsäureester* bildet ein Gegenstück zu der früher beschriebenen *Einw. von Ammoniak auf Aminocrotonsäureester*: es kann, vermutlich deshalb, weil die β -Stellung bereits von einem Harnstoffrest besetzt ist, keine Harnstoffaddition stattfinden; bei Erhöhung der Temp. auf etwa 150° tritt aber Zerfall des Harnstoffs u. Anlagerung des daraus gebildeten Ammoniaks ein, u. es entsteht β -Amino- β -uramidobuttersäureester, $C_7H_{15}O_3N_3$; F. $130-131^\circ$. — Beim *Itacon- und Citraconsäureester* wurde ebenfalls *Ammoniak* an die Doppelbindung addiert, doch ließ sich die Stellung der eingetretenen NH_2 -Gruppe nicht bestimmen. Auch ließen die Ausbeuten viel zu wünschen übrig. Es scheint sich eben hier der Umstand in verzögernder Weise geltend zu machen, daß sich in der Nähe der Doppelbindung zwei Carbäthoxylgruppen befinden. Ganz versagte die Anlagerung von Ammoniak oder Harnstoff beim Zimtsäureester, β -Aminozimtsäureester und Diphenylitaconsäureester.

Für die Aufstellung des Satzes II. werden die in der Literatur beschriebenen Beispiele der Amidbildung bei in α, β -Stellung zur Carbäthoxylgruppe befindlichen Doppelbindungen herangezogen, sowie die eigenen Erfahrungen der Vff. am Croton-, Aminocroton- u. Uramidocrotonsäureester, sowie beim Zimtsäure-, Aminozimtsäure- u. Diphenylitaconsäureester, wobei in allen Fällen, trotz teilweise recht energischer *Einw. von Ammoniak*, nicht die geringste Spur eines Amides beobachtet wurde. Beim Citraconsäureester wurde der größte Teil des Esters unverändert zurück-erhalten, die *Einw. des Ammoniaks* verläuft hier offenbar deshalb sehr langsam, weil, um Umlagerung zu vermeiden, bei Zimmertemp. gearbeitet wurde; nur etwa $10-15\%$ lagerten Ammoniak an die Doppelbindung an, u. außerdem konnte eine sehr geringe Menge (etwa 3%) Citraconsäureamid isoliert werden. Beim Itaconsäureester mußte infolge schwierig zu überwindender experimenteller Verhältnisse auf die Klarlegung des Reaktionsverlaufes verzichtet werden. Es wurde ein Gemisch erhalten, dessen Trennung und Reindarst. der Bestandteile nicht möglich war, das aber nach Eigenschaften u. orientierenden Elementaranalysen der Hauptsache nach aus dem Halbamid eines Methylaminobersteinsäureesters bestehend erachtet werden kann. Außerdem scheinen auch geringe Mengen von Itaconsäureamid zu entstehen.

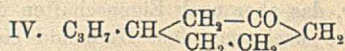
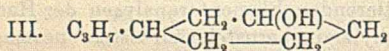
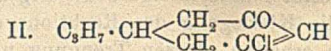
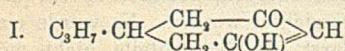
Als Ester mit dreifacher Bindung wurde *Phenylpropriolsäureester* geprüft. Die *Einw. von NH_3* auf diese Substanz verläuft grundverschieden, je nachdem man bei Zimmertemp. oder in der Hitze arbeitet. Bei Zimmertemp. entsteht in sehr guter Ausbeute das Phenylpropriolsäureamid, bei etwa 100° verläuft aber die Rk. derart, daß zum allergrößten Teil eine Molekel Ammoniak sich an die dreifache Bindung anlagert, u. daß daher, da nun eine Doppelbindung in α, β -Stellung zum Carbäthoxyl vorhanden ist, es zu keiner Amidierung der Estergruppe mehr kommt. Man erhält auf diese Art *Aminozimtsäureester*. Ein Stellungsbeweis für die Aminogruppe, die man nach Analogieschluß als in β -Stellung zum Carbäthoxyl annehmen muß, gelang in keiner Weise. Das Prod. ist nämlich gegen SS. äußerst empfindlich; durch solche wird sofort die Aminogruppe herausgespalten. Auch die Reduktion in neutraler Lsg. versagte, und ebensowenig lieferte die *Einw. von salpetriger S.*, bei welcher Phenylpropriolsäureester und Benzoesäure entstanden, einen zwingenden Strukturbeweis für die α - oder β -Stellung der Aminogruppe. Immerhin scheint das Auftreten von Benzoesäure ebenfalls ein Argument zugunsten der β -Stellung zu sein, da aus α -Aminozimtsäure wohl auch Phenylessigsäure entstanden wäre. Harnstoff an die dreifache Bindung von Phenylpropriolsäure anzulagern, gelang nicht, doch führte der vergebliche Versuch zu einer verbesserten *Reindarst. des Aminozimtsäureesters*. Statt des alkoh. Ammoniaks wird Harnstoff auf Phenylpropriolsäureester bei etwa 150° einwirken gelassen. Hierbei wird erst

bei höherer Temp. Ammoniak aus dem Harnstoff gebildet, und man erhält den Aminozimtsäureester frei von Phenylpropionsäureamid. Das hierbei ebenfalls entstehende Urethan ist leicht zu entfernen.

Die Anlagerung von Ammoniak an mehrfache Bindungen dürfte in vielen Fällen die beste Darstellungsweise für die sonst schwer zugänglichen β -Aminosäuren u. ihre Ester bilden, z. B. dürfte β -Aminobuttersäureester, $C_6H_{13}O_2N$, Kp.₁₄ 60–61°, so am besten u. ergiebigsten dargestellt werden. — Aminomethylbernsteinsäureester, $C_9H_{17}O_4N = C_2H_5O_2C \cdot C(NH_2)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ oder $C_2H_5O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2C_2H_5$; aus Citraconsäurediäthylester und fl. NH_3 bei Zimmertemp. dargestellt; Kp.₁₀ 225°. — Phenylpropionsäureester. Es werden die Daten angegeben, wie nach dem PERKINSchen Verf. aus Zimtsäureester in guter Ausbeute reinste Phenylpropionsäure erhalten wird. — β -Aminozimtsäureester, $C_{11}H_{13}O_2N$; farbloses, manchmal schwach gelbgrünes Öl von charakteristischem Geruch; Kp.₂₆ 193°; Kp.₁₄ 172°; Kp.₉ 168°. (Monatshfte f. Chemie 36. 97–112. 12/2. 1915. [15/10. 1914.] Wien. II. Chem. Lab. d. Univ.)

BLOCH.

Arthur William Crossley und Walter Byley Pratt, Hydroaromatische Ketone. Teil III. 1-Isopropylcyclohexan-3-on. (Teil II: Journ. Chem. Soc. London 99. 1101; C. 1911. II. 454.) Zur Darst. von Isopropylidihydroresorcin (I.) (vgl. Journ. Chem. Soc. London 81. 677; C. 1902. II. 115) erhitzt man 23 g Na, in 275 ccm A. gel., 170 g Malonester und 112 g Isobutyridenaceton 2 Stunden, kocht das Prod. nach Entfernung des A. 15 Min. mit 90 g KOH in ca. 10%ig. wss. Lsg., säuert mit H_2SO_4 an und kocht bis zum Aufhören der CO_2 -Entw. — Isopropylidihydroresorcinanilid, $C_{15}H_{19}ON$, aus den Komponenten beim Erhitzen in Bzl., farblose Nadeln aus wss. A., F. 175°. — 5-Chlor-1-isopropyl- Δ^4 -cyclohexen-3-on, $C_9H_{13}OCl$ (II.), aus

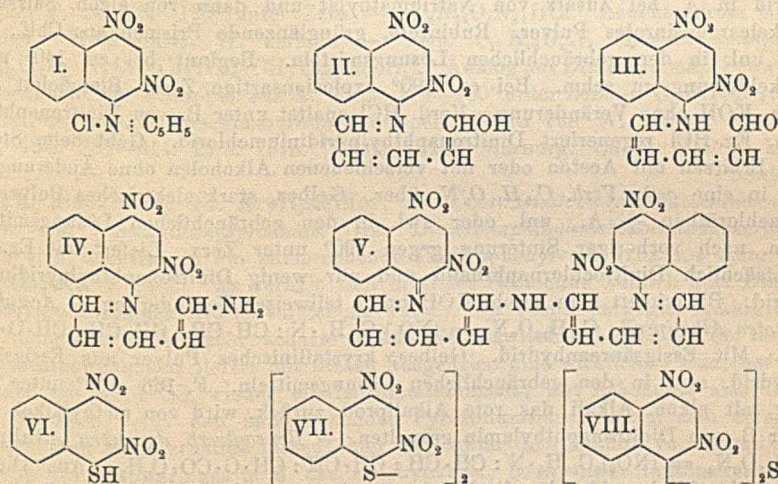


60 g Isopropylidihydroresorcin u. 27 g PCl_3 bei 3-stünd. Erhitzen in 120 ccm Chlf., farblose Fl., Kp.₃₁ 137°; wird durch Feuchtigkeit in Isopropylidihydroresorcinhydrochlorid verwandelt; seine Konstitution wird durch die Oxydation mit $KMnO_4$ zu β -Isopropylglutarsäure, $C_3H_7 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$, bewiesen; Semicarbazon, $C_{10}H_{16}ON_3Cl$, weiße Tafeln aus A., F. 193° (Zers.). — 1-Isopropylcyclohexan-3-ol, $C_9H_{18}O$ (III.), aus Chlorisopropylcyclohexanon in feuchtem A. u. Na, farblose, zähe Fl., Kp.₃₈ 114°; wird durch $KMnO_4$ langsam zu Bernsteinsäure u. β -Isopropyladipinsäure oxydiert. Benzoylderivat, $C_{16}H_{22}O_2$, fast farblose Fl., Kp.₃₉ 210°. o-Nitrobenzoylderivat, $C_{16}H_{21}O_4N$, mittels o-Nitrobenzoylchlorid und Pyridin dargestellt, Krystalle aus A., F. 48–49°; der etwa 20% betragende, nicht krystallisierende Anteil des Prod. dürfte zum größte Teil das Derivat der cis-Form des A. sein. — 1-Isopropylcyclohexan-3-on, $C_9H_{16}O$ (IV.), aus 1-Isopropylcyclohexan-3-ol und Chromsäuremischung, farblose Fl., Kp. 208°, Kp.₆₃ 119°; $KMnO_4$ oxydiert sehr langsam zu Aceton und β -Isopropyladipinsäure. Semicarbazon, $C_{10}H_{19}ON_3$, weiße Tafeln aus A., F. 186 bis 187°, wl. in Chlf., Bzl. Oxim, $C_9H_{17}ON$, farblose, zähe Fl., Kp.₃₇ 155°; Benzoylderivat, $C_{16}H_{21}O_2N$, Prismen aus A., F. 91–92°, ll. in organischen Fl. (Journ. Chem. Soc. London 107. 171–76. Februar. [21/1.] Pharmac. Soc. Unters.-Lab. 17. Bloomsbury Square. Strand. King's College. Unters.-Lab.)

FRANZ.

Th. Zincke und Fr. Krollpfeiffer, I. Über Dinitronaphthylpyridiniumchlorid und Umwandlungsprodukte. Das Dinitronaphthylpyridiniumchlorid (I.) zeigt, wie

zu erwarten war, in seinem Verhalten und in seinen Umwandlungsprodd. eine große Übereinstimmung mit dem Dinitrophenylpyridiniumchlorid (LIEBIGS Ann. 333. 296; C. 1904. II. 1145). Bei einigen Reaktionsprodd. treten aber doch bemerkenswerte Verschiedenheiten zutage, so namentlich bei dem Alkaliprod., welches viel reaktionsfähiger ist als die entsprechende Verb. der Dinitrophenylpyridiniumreihe. Für das rote Alkaliprod. nehmen die Vf. die Formeln II. und III. als gleichberechtigt an, indem diese Verb. einerseits wie ein Hydroxylderivat, andererseits wie ein Aldehyd reagiert. Sie liefert einerseits eine Acetyl-, Benzoyl- und Carbäthoxyverb., andererseits Oxim und Phenylhydrazon. Alle diese Verb. werden von Salzsäure unter Abspaltung von Dinitronaphthylamin zers. Abkömmlinge des dabei zu erwartenden Aldehydalkohols $C_5H_6O_2$ ließen sich nicht isolieren. Mit alkoh. NH_3 und mit Alkylaminen liefert das Dinitronaphthylpyridiniumchlorid Basen, die wahrscheinlich der Formel IV. entsprechen. Die Aminbase spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure Dinitronaphthylamin und Ammoniak ab, jedenfalls unter gleichzeitiger B. des Aldehydalkohols $C_5H_6O_2$, der aber nicht isoliert werden konnte. Organische SS. zers. dagegen das Amin unter B. von Dinitronaphtholderivaten, neben Pyridin, bezw. von Dinitronaphthylpyridiniumverb. Beim Kochen mit Bzl. oder beim Behandeln mit Eg. in der Kälte spaltet das Amin IV. Ammoniak ab und liefert die Verb. V.



Experimenteller Teil. *1,3-Dinitronaphthyl-4-pyridiniumchlorid*, $C_{15}H_{10}O_4N_3Cl$ (I.). Aus Dinitrochloronaphthalin beim Erhitzen mit Pyridin in A. Derbe, bräunliche Krystalle. Gelbliche, derbe Krystalle mit 1 Mol. Methylalkohol oder farblose Nadeln mit 1 Mol. Eg. aus diesen beiden Lösungsmitteln. Sil. in W., ll. in A. F. gegen 140° unter Zers. in seine Komponenten. Auch bei wiederholtem Eindampfen der salzsauren Lsg. oder beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zerfällt die Verb. in ihre Komponenten. Die wss. Lsg. gibt mit Alkali, Soda und Ammoniak blauviolette, aufgequollene Ndd., die sich beim Stehen zers., bei sofortigem Ansäuern aber das weiter unten beschriebene rote Alkaliprod. (Verb. $C_{15}H_{11}O_5N_3$) liefern. Mit alkoh. NH_3 gibt das Dinitronaphthylpyridiniumchlorid das ebenfalls unten beschriebene Ammoniakprod. (Verb. $C_{15}H_{12}O_4N_3$). Entsprechende Verb. entstehen mit Alkylaminen. Mit aromatischen, primären Aminen entstehen dagegen neben Dinitronaphthylamin die schon aus dem Dinitrophenylpyridiniumchlorid erhaltenen Pyridinfarbstoffe. — $(C_{15}H_{10}O_4N_3)_2PtCl_6$. Gelblichweißer, krystallinischer

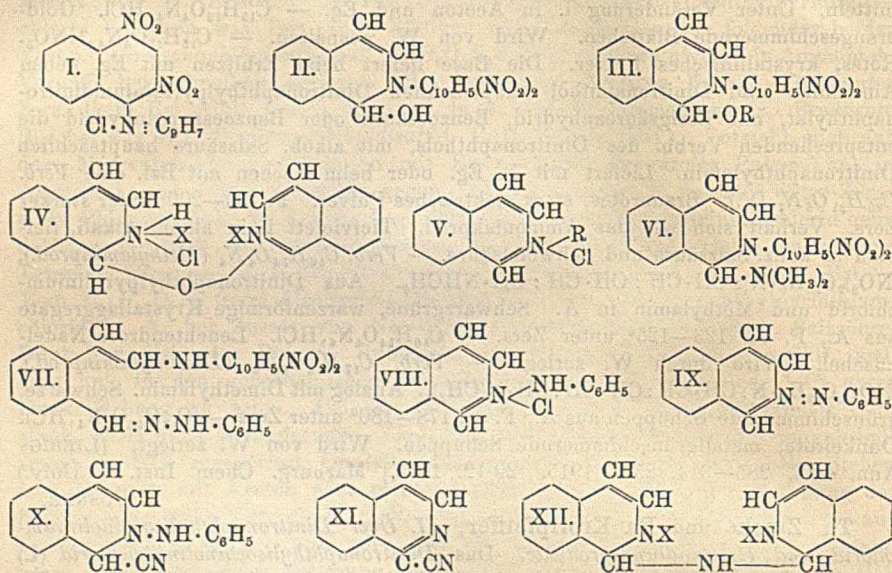
Nd. aus alkoh. Lsg., swl. in A. und W. Beginnt bei ca. 220° zu sintern. F. ca. 260° unter Zers. — *Dinitronaphthylpyridiniumdinitronaphthylat*, $C_{25}H_{15}O_9N_5 = C_{10}H_5(NO_2)_2NC_6H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_5(NO_2)_2$. Aus dem Dinitronaphthylpyridiniumchlorid in wss. Lsg. besonders bei Ggw. von Natriumacetat oder Natriumnitrit. Entsteht auch bei der Darst. des Dinitronaphthylpyridiniumchlorids als Nebenprod. Rote Blättchen oder Nadeln. F. ca. 210° unter heftiger Zers., unl. in W., A. und Ä., l. in h. Eg. unter Spaltung; beim Erkalten der Lsg. findet Rückbildung statt, bei Zusatz von W. Abscheidung von Dinitronaphthol. Dinitronaphthylpyridiniumchlorid liefert in wss. Lsg. beim Sättigen mit H_2S ein Gemisch folgender beider Verb. *Dinitronaphthylmercaptan*, $C_{10}H_5O_4N_2S$ (VI.). Gelbes Pulver, l. in Ammoniak. Verpufft bei schnellem Erhitzen. Bei langsamem Erhitzen F. 117—118° unter Zers., ll. in Bzl., Chlf. und h. Eg., zwl. in A. und Ä. Ammoniumsalz. Braunrote Büschel aus W. *Dinitronaphthyldisulfid*, $C_{20}H_{10}O_8N_4S_2$ (VII.). Entsteht auch aus dem Mercaptan durch Oxydation mit Eisenchlorid. Braunrotes Pulver, unl. in Ammoniak und Alkali. Beginnt gegen 115° zu sintern. F. ca. 145° unter Zers., ll. in Chlf. und Bzl. In alkoh. Lsg. liefert Dinitronaphthylpyridiniumchlorid beim Sättigen mit H_2S *Dinitronaphthylsulfid*, $C_{20}H_{10}O_8N_4S$ (VIII.). Gelbe Nadeln aus Tetrachloräthan + A., F. 273—274° unter Zers., swl. in A., Ä., Eg., Chlf., Bzl. — *Verb. $C_{15}H_{11}O_5N_3$ (rotes Alkaliprod.)* (II. oder III.). Aus Dinitronaphthylpyridiniumchlorid in A. bei Zusatz von Natriumäthylat und dann von alkoh. Salzsäure. Dunkelcarmoisinrotes Pulver. Rubinrote, grünglänzende Prismen aus Chlf., swl. oder unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Beginnt bei ca. 140° unter Dunkelfärbung zu schm. Bei ca. 190° explosionsartige Zers. Blauviolett l. in alkoh. KOH ohne Veränderung. Verd. HCl spaltet unter B. von Dinitronaphthylamin, Eg.-HCl regeneriert Dinitronaphthylpyridiniumchlorid. Geht beim Stehen oder Erhitzen mit Aceton oder mit verschiedenen Alkoholen ohne Änderung der Zus. in eine *gelbe Verb. $C_{15}H_{11}O_5N_3$* über. Gelbes, stark elektrisches Pulver aus Tetrachloräthan + A., unl. oder swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schm. nach vorheriger Sinterung gegen 190° unter Zers. Liefert mit Eg.-HCl hauptsächlich Dinitrochloronaphthalin und nur wenig Dinitronaphthylpyridiniumchlorid. Blauviolett l. in alkoh. KOH unter teilweiser Veränderung. — *Acetylverb. des roten Alkaliprod.*, $C_{17}H_{13}O_8N_3 = (NO_2)_2C_{10}H_5 \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Mit Essigsäureanhydrid. Gelbes, krystallinisches Pulver aus Essigsäureanhydrid, swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. F. 166—167° unter Zers. Gibt mit alkoh. Alkali das rote Alkaliprod. zurück, wird von methylalkoh. HCl unter B. von Dinitronaphthylamin gespalten. — *Benzoylverb. des roten Alkaliprod.*, $C_{22}H_{15}O_8N_3 = (NO_2)_2C_{10}H_5 \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Dinitronaphthylpyridiniumchlorid mit Natriumäthylat und Benzoylchlorid. Fahlgelbes Pulver, swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Carbäthoxyverb. des roten Alkaliprod.*, $C_{18}H_{16}O_7N_3 = (NO_2)_2C_{10}H_5 \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot OCOOC_2H_5$. Aus Dinitronaphthylpyridiniumchlorid mit alkoh. Natriumäthylat und Chlorkohlensäureester. Citronengelbe Prismen aus Aceton + Methylalkohol. F. gegen 180° unter plötzlicher Zers., wl. in A. und Aceton. In h. Eg. unter Zers. l. [Auch aus *Dinitrophenylpyridiniumchlorid* entsteht in gleicher Weise eine analoge *Carbäthoxyverb.*, $(NO_2)_2C_6H_5 \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot OCOOC_2H_5$. Gelbe Schuppen aus A., F. ca. 170° unter Zers.] — *Phenylhydrazinverb. des roten Alkaliprod.*, $C_{21}H_{17}O_4N_5 = (NO_2)_2C_{10}H_5 \cdot NH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus Dinitronaphthylpyridiniumchlorid und Phenylhydrazin in A. oder aus dem roten Alkaliprod. mit Phenylhydrazin. Schwarzes, krystallinisches Pulver. F. gegen 140° unter plötzlicher Zers., swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Wird von h. alkoh. Salzsäure zers. unter B. von Dinitronaphthylamin und Anilinopyridiniumchlorid. — *Oxim des roten Alkaliprod.*, $C_{15}H_{12}O_5N_4 = (NO_2)_2C_{10}H_5 \cdot NH \cdot CH : CH \cdot CH : CH$.

CH:NOH. Aus Dinitronaphthylpyridiniumchlorid mit Hydroxylaminchlorhydrat und Alkali in A. Braunrote, grünschimmernde Schuppen aus A. Beginnt gegen 164° zu sintern. F. 166—167° unter stürmischer Zers., swl. in Bzl., Chlf. und A. Unter Zers. l. in h. Eg. Braunrot l. in Alkali ohne Veränderung. — Verb. $C_{15}H_{12}O_4N_4$ (Ammoniakprod.), $(NH_2)_2C_{10}O_5 \cdot N : CH : CH : CH : CH : CH \cdot NH_2$. Aus Dinitronaphthylpyridiniumchlorid und Ammoniak in Methylalkohol. Braunvioletes, bronzeschimmerndes Pulver. F. 143—145° unter Zers., swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Unter Veränderung l. in Aceton und Eg. — $C_{15}H_{12}O_4N_4 \cdot HCl$. Goldorangeschimmernde Blättchen. Wird von W. gespalten. — $C_{15}H_{12}O_4N_4 \cdot HNO_3$. Rotes, krystallinisches Pulver. Die Base liefert beim Erhitzen mit Eg. neben Ammoniak und Dinitronaphthol hauptsächlich Dinitronaphthylpyridiniumdinitronaphthylat, mit Essigsäureanhydrid, Benzoesäure oder Benzoesäureanhydrid die entsprechenden Verb. des Dinitronaphthols, mit alkoh. Salzsäure hauptsächlich Dinitronaphthylamin. Liefert mit k. Eg. oder beim Kochen mit Bzl. eine Verb. $C_{30}H_{21}O_8N_7$ (V.). Braunrotes, stark elektrisches Pulver. F. 195—200° unter starker Zers. Verhält sich wie das Ammoniakprod. Tiefviolett l. in alkoh. Alkali, tiefblau in konz. Salzsäure und Schwefelsäure. — Verb. $C_{16}H_{14}O_4N_4$ (Methylaminprod.), $(NO_2)_2C_{10}H_5 \cdot N : CH : CH : CH : CH : CH \cdot NHCH_3$. Aus Dinitronaphthylpyridiniumchlorid und Methylamin in A. Schwarzgrüne, warzenförmige Krystallaggregate aus A., F. ca. 123—125° unter Zers. — $C_{16}H_{14}O_4N_4 \cdot HCl$. Leuchtendrote Nadelbüschel. Wird durch W. zerlegt. — Verb. $C_{17}H_{16}O_4N_4$ (Dimethylaminprod.), $(NO_2)_2C_{10}H_5 \cdot N : CH : CH : CH : CH : CH \cdot N(CH_3)_2$. Analog mit Dimethylamin. Schwarze, grünschimmernde Schuppen aus A., F. ca. 178—180° unter Zers. — $C_{17}H_{16}O_4N_4 \cdot HCl$. Dunkelrote, metallgrünschimmernde Schuppen. Wird von W. zerlegt. (LIEBIGS Ann. 408. 285—314. 25/3. 1915. [29/12. 1914.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Th. Zincke und Fr. Kröllpfeiffer, II. Über Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid und Umwandlungsprodukte. Das Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid (I.) bildet sich leichter als die entsprechende Dinitrophenylverb. (LIEBIGS Ann. 396. 103; C. 1913. I. 1435). Es verhält sich in vieler Beziehung ähnlich dem Dinitronaphthylpyridiniumchlorid (s. vorstehendes Ref.). Im Verhalten gegen Alkali, Soda und Ammoniak treten aber scharfe Unterschiede zwischen beiden Verb. hervor. Das Isochinoliniumsalz liefert mit diesen Reagenzien eine wirkliche Pseudobase (II.), aus der mit verd. SS. wieder ein Isochinoliniumsalz, mit Alkoholen aber Äther (III.) entstehen. Aus den entsprechenden Pyridiniumsalzen haben sich derartige Carbinolbasen nicht erhalten lassen; hier tritt unter dem Einfluß von Alkali Aufspaltung des Pyridinringes u. B. der Aldehydverb., bezw. ihrer tautomeren Form ein (s. vorstehendes Ref.). Carbinolbase und Aldehydverb. haben sich nebeneinander aus keiner der erwähnten Verb. darstellen lassen. Aus der Carbinolbase entsteht mit verd. Salzsäure oder mit Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid das Hydrochlorid einer Anhydrobase, das wahrscheinlich die Konstitution IV. besitzt. Diese Anhydrobase selbst läßt sich nicht isolieren; aus ihren Salzen entsteht mit Alkali die Carbinolbase zurück. Alkyl- und Arylamine wirken in wss. Lsg. auf das Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid nur wie Alkali. In alkoh. Lsg. wirken Anilin und Toluidin spaltend unter B. von Dinitronaphthylphenyl- oder -tolylamin. Die Alkylamine reagieren in alkoh. Lsg. verschieden. Methyl- und Äthylamin bewirken Spaltung unter B. von Dinitronaphthylamin und Alkylisochinoliniumsalz (V.). Dimethylamin liefert je nach der Menge entweder Äther der Pseudobase (III.) oder eine dimethylierte Pseudoammoniumbase (VI.), die beim Kochen mit Alkoholen ebenfalls in die Äther der Pseudobase übergeht, beim Kochen mit Dimethylamin in A. aber anscheinend in Dinitronaphthylamin und den Aldehydalkohol, $HO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, zerfällt. Mit Phenylhydrazin gibt sowohl das

Dinitronaphthylisocholiniumchlorid als auch die Pseudobase, ein *Phenylhydrazid* VII., das mit alkoh. Salzsäure Dinitronaphthylamin u. *Anilinoisocholiniumchlorid* (VIII.) liefert. Aus letzterem entsteht mit Alkali eine rote Verb., die anscheinend im wesentlichen aus der *Azoverb.* IX. besteht. Diese rote Verb. geht mit Cyanalkalium in das *Nitrid der Isochinaldinsäure* (XI.) über. Letzteres entsteht auch aus dem *Pseudoammoniumcyanid* (X.), das seinerseits aus dem Anilinoisocholiniumchlorid (VIII.) erhältlich ist.



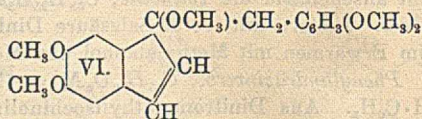
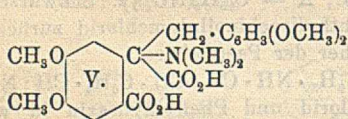
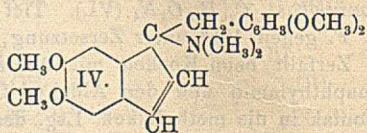
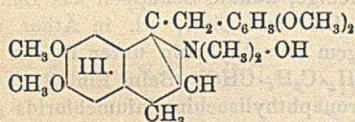
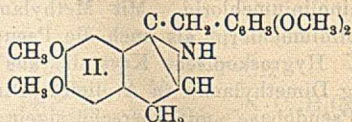
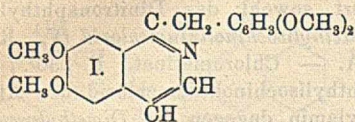
Experimenteller Teil. *1,3-Dinitronaphthyl-4-isocholiniumchlorid*, $C_{19}H_{12}O_4N_3Cl$ (I.). Aus Dinitrochlornaphthalin u. Isochinolin in sd. A. Gelbliche Prismen oder Spieße aus Methylalkohol-Ä. unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure; wl. in k. W., ll. in h., zwl. in A., sl. in Methylalkohol, unl. in Ä. Beginnt bei ca. 100° zu sintern. F. $160-165^\circ$ unter Zers. — Nitrat, $C_{19}H_{12}O_4N_3NO_3$. Farblose Nadelchen aus verd. Salpetersäure. F. gegen 170° unter Zers. — *Dinitronaphthylisocholiniumdinitronaphthylat*, $C_{29}H_{17}O_8N_5 = C_{10}H_5(NO_2)_2NC_9H_7 \cdot O \cdot C_{10}H_5(NO_2)_2$. Als Nebenprod. bei der Darst. des Dinitronaphthylisocholiniumchlorids oder aus diesem durch Hydrolyse oder Zusatz von Dinitronaphthol in A. Ziegelrote Nadelchen aus Eg. + A. F. gegen 205° unter stürmischer Zers. Zerfällt mit Salzsäure in Isochinoliniumsalz und Dinitronaphthol, mit Schwefelwasserstoff in alkoh., bezw. wss. Lsg. unter B. von Dinitronaphthylsulfid, bezw. Dinitronaphthylmercaptan. — *Pseudobase (Carbinolbase) des Dinitronaphthylisocholiniumhydroxyds*, $C_{19}H_{18}O_5N_3$ (II.). Aus Dinitronaphthylisocholiniumchlorid in W. bei Zusatz von Soda. Dunkelbraunes, amorphes Pulver. Beginnt bei ca. 165° zu sintern. F. ca. 200° unter stürmischer Zers.; ll. in Bzl. und Chlf., swl. in Ä. und Bzn. Geht beim Kochen mit Alkoholen in die betreffenden Äther über. — *Methyläther der Pseudobase*, $C_{20}H_{18}O_5N_3$ (III., R = CH_3). Beim Kochen mit Methylalkohol. Dunkelrote Nadelchen. F. 160° unter Zers.; l. in Methylalkohol, ll. in Chlf. und Bzl. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid *Isochinolindinitronaphthylat*, $C_9H_7N \cdot C_{10}H_5(NO_2)_2OH$. Entsteht auch aus Isochinolin und Dinitronaphthol. Gelbe Nadeln aus A. F. 190° unter Zers. — *Äthyläther der Pseudobase*, $C_{21}H_{17}O_5N_3$ (III., R = C_2H_5). Beim Kochen der Pseudobase mit A. Braun-

violette, schwach metallisch glänzende Blättchen. F. 150° unter Dunkelfärbung u. Zers. — *Isobutyläther der Pseudobase* (III., R = C₄H₉). Analog mit Isobutylalkohol. Orangefarbige Pulver oder glänzende, fast schwarze Krystalle. F. 118° unter Zers. — *Hydrochlorid der Anhydride*, C₃₈H₂₅O₉N₆Cl [IV., X = C₁₀H₅(NO₂)₂]. Aus Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid in W. durch abwechselnden Zusatz von Alkali u. Salzsäure oder in Methylalkohol durch Zusatz der oben beschriebenen Pseudobase. Leuchtend rotes Pulver. F. 110° unter Zers. Liefert mit methylalkoh. Salzsäure Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid, mit methylalkoh. Ammoniak den Methyläther der Pseudobase. Das Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid liefert mit Anilin, bezw. p-Toluidin in A. *Dinitronaphthylphenylamin* (orangefarbige, goldglänzende Blättchen aus Eg., F. 180°), bezw. *Dinitronaphthyl-p-tolylamin* (orangefarbige Nadeln, F. 201°). Die Pseudobase liefert mit Anilin, bezw. p-Toluidin Phenyl-, bezw. Tolyloisochinoliniumchlorid. Mit Methylamin liefert sowohl das Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid als auch die Pseudobase *Methylisochinoliniumchlorid* (V., R = CH₃). Hygroskopische Krystalle aus A. + Ä. — Chloroplatinat. F. 230°. Mit wenig Dimethylamin in A. liefert Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid den Äther der Pseudobase, mit überschüssigem Dimethylamin dagegen die *Dimethylpseudomoniumbase*, C₂₁H₁₈O₄N₄ (VI.). Tief blauschichtige, dunkle Schuppen aus Bzl. + Bzn. F. gegen 155° unter Zersetzung, ll. in Bzl. und Chlf., wl. in Äther und Bzn. Zerfällt beim Kochen mit überschüssigem Dimethylamin unter B. von Dinitronaphthylamin und den Aldehyd OHC·CH₂·C₆H₄·CHO. Beim Einleiten von Ammoniak in die methylalkoh. Lsg. des Dinitronaphthylisochinoliniumchlorids entsteht anscheinend die *Iminbase*, C₃₈H₂₅O₈N₇ [XII., X = C₁₀H₅(NO₂)₂]. Schwarzes Pulver. Liefert mit verd. Salzsäure Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid zurück, beim Erwärmen mit Methylalkohol den Methyläther der Pseudobase.

Phenylhydrazinverb., C₂₅H₁₀O₄N₆ = (NO₂)₂C₁₀H₅·NH·CH : CH·C₆H₄·CH : N·NH·C₆H₅. Aus Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid und Phenylhydrazin in w. A. Braunrote, goldglänzende Schuppen aus Aceton. F. ca. 145° unter plötzlicher Zers.; swl. in A., wl. in Bzl., zll. in h. Chlf. Zerfällt mit alkoh. Salzsäure in Dinitronaphthylamin und *Anilinoisochinoliniumchlorid* (VIII.), das schon aus der entsprechenden Dinitrophenylverb. erhalten worden ist (l. c.). Liefert mit Alkali eine rote Verb. die wahrscheinlich im wesentlichen aus der Azoverb. IX. besteht. Diese geht beim Stehen mit Cyankaliumlsg. in das unten beschriebene *Nitril der Isochinaldinsäure* (XI.) über. — *Anilinoisochinoliniumpseudocyanid*, C₁₆H₁₃N₃ (X). Aus dem Anilinoisochinoliniumchlorid und Cyankalium in W. Schwach rosa gefärbte Nadeln aus Methylalkohol. F. 110° unter Dunkelfärbung; zll. in h. A. unter Rotfärbung und teilweise Zerfall. Gelbrot l. in Ä., Chlf. und Bzl. Liefert beim Erhitzen mit Cyankalium in Methylalkohol das *Nitril der Isochinaldinsäure*, C₁₀H₈N₂ (XI.). Farblose Nadelchen aus verd. Methylalkohol. F. 93°; ll. in A., swl. in k. W. Ist gegen starke Salzsäure recht beständig. Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure *Isochinaldinsäureamid* und beim Kochen mit starker Kalilauge *Isochinaldinsäure*. (LIEBIGS Ann. 408. 314—39. 25/3. 1915. [29/12. 1914.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Frank Lee Pyman, *Isochinolinderivate*. Teil VIII. *Die Konstitution der Reduktionsprodukte des Papaverins*. (Fortsetzung). *Die Konstitution des Pavins*. (Teil VII: Journ. Chem. Soc. London 101. 1595; C. 1912. II. 1827.) Von den beiden bei der Reduktion des Papaverins (I) zu Pavin (Journ. Chem. Soc. London 97. 1320; C. 1910. II. 744) angelagerten H steht das eine am N in der 2-Stellung, da Pavin eine sekundäre Base ist. In 1 kann nun das zweite H nicht stehen, denn sonst müßte Pavin leicht zu reduzieren und oxydieren sein, was nicht der Fall ist. Da nun N-Methylpavinmethoxyd das Methin, C₂₂H₂₇O₄N, liefert, das

durch KMnO_4 in guter Ausbeute und ohne C-Verlust zu einer zweibasischen S., $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{N}$, oxydiert wird, so muß Pavin die Konstitution II. haben, das zweite H also in 4 stehen; denn wenn es die Stellung 3 inne hätte, würde die Doppelbindung im Methin außerhalb des Ringes zu liegen kommen, was eine Abspaltung von C bei der Oxydation zur Folge hätte. Aus II. folgt aber III. für das N-Methylpavinmethoxyd, IV. für das Methin und V. für die zweibasische Säure. Die Formel IV. findet noch darin eine Stütze, daß das Methinjodmethylat beim Kochen mit W. oder Methylalkohol Trimethylaminhydrojodid verliert, indem die Gruppe $\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ durch $\cdot\text{OH}$ oder $\cdot\text{OCH}_3$ ersetzt wird; dieses Verhalten deutet auf eine Schwächung der CN-Bindung durch eine benachbarte negative Gruppe, die in diesem Falle ein Benzolkern ist. Die für Pavin angenommene Formel II. erlaubt auch einfache Erklärungen für die B. aus Tetrahydropapaverin oder Papaverin.



Experimentelles. *N*-Methylpavinmethin (1-Homoveratryl-1-dimethylamino-5,6-dimethoxyinden), $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}$ (IV.), aus *N*-Methylpavinmethoxyd bei 3-stdg. Kochen mit starkem, wss. KOH, amorpher, kristallinisch werdender Nd., aus HCl durch NH_3 gefällt, verwandelt sich beim Trocknen an der Luft in eine körnige M., wird bei 50–95° (korr.) fl. und enthält dann $2\text{H}_2\text{O}$, swl. in W., PAe., wl. in Ä., ll. in anderen Fll.; $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{HCl}$, Nadeln mit $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ aus A., F. 205–206° (korr.) nach dem Trocknen bei 100°, ll. in k. W., h. A.; $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{HAuCl}_4$, rostbraune Krystalle aus Aceton + A., zers. sich bei 156° (korr.), swl. in W., zl. in Aceton; Pikrat, $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 195–196° (korr.); Jodmethylat, $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{CH}_3\text{J}$, aus dem Methin und CH_3J in Methylalkohol, gelbe Tafeln mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ aus Methylalkohol, F. 174–175° (korr.) (korr.), oder Krystalle mit $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, F. 165–167° (korr.), wl. in W., A., zwl. in Aceton, ll. in Chlf. — *Zweibasische Säure*, $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{N}$ (V.), aus *N*-Methylpavinmethin u. KMnO_4 in Ggw. von Eis, farblose Nadeln mit $5\text{H}_2\text{O}$, sintert bei 80–100° und schm. unter Aufschäumen bei 205–206° (korr.), nach dem Trocknen bei 100° F. ca. 150°, wl. in k. W., A.; $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{N}\cdot\text{HCl}$, Nadeln mit $1\text{H}_2\text{O}$ aus W., schäumt bei 178° und dann wieder bei 212° (korr.) auf, sl. in W., A., wl. in k. Aceton; $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{N}\cdot\text{HAuCl}_4$, gelbe Prismen aus Aceton + A., zers. sich bei 240° (korr.), swl. in W., A., ll. in Aceton; Pikrat, $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, gelbe Tafeln aus A., F. 137° (korr., unter Aufschäumen), swl. in W., wl. in A.

1-Homoveratryl-1,5,6-trimethoxyinden, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_5$ (VI.), aus 30 g *N*-Methylpavinmethinjodmethylat bei 1-sdg. Kochen mit 60 ccm Methylalkohol, Nadeln aus Methylalkohol, F. 130–131° (korr.) nach vorherigem Erweichen, unl. in W., swl. in Ä., PAe., ll. in anderen Fll.; entfärbt Brom oder KMnO_4 ; bei der Oxydation mit

KMnO_4 in wss. Aceton werden folgende Stoffe isoliert: *Verb.* $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_7$ (Oxyketon oder Dialdehyd?), gelbliche Nadeln aus Methylalkohol, F. 141—142° (korr.); *Verb.* $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_7$ (Diketon?), gelbliche Stäbchen aus A., F. 170—172° (korr.) unter B. einer gelben Fl.; *Monocarbonsäure*, $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_8$ (Aldehydsäure?), farblose Prismen aus Eg., F. 220—222° (korr.) nach dem Erweichen bei 210°; *Dicarbonsäure*, $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_9$, Nadeln aus Eg. oder Tafeln aus Methylalkohol, F. 206—207° (korr.), verliert dann Gas, erstarrt und schm. wieder bei ca. 270°, unl. in W., wl. in k. A., Eg., h. Bzl., die wahrscheinlich verschiedene Oxydationsstufen der Doppelbindung des Fünfringes sind. — *1-Oxy-1-homoveratryl-5,6-dimethoxyinden*, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$, aus 20 g N-Methylpavinmethinjodmethylat bei 2-stdg. Erhitzen mit 200 g W., farblose Nadeln aus A., F. 147—148° (korr.), unl. in W., wl. in Ä., k. A., Bzl., liefert bei kurzem Erhitzen mit 3 Teilen Acetylchlorid *1-Chlor-1-homoveratryl-5,6-dimethoxyinden*, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Cl}$, Nadeln aus Eg., F. 218—220° (korr.), unl. in W., swl. in Ä., A., zu 4% in sd. Eg. l. (Journ. Chem. Soc. London 107. 176—87. Februar. [21/1.] Dartford. Kent. The WELLCOME Chem. Works.) FRANZ.

Physiologische Chemie.

K. v. Körösy, *Die Wirkung des Chloroforms auf die Chlorophyllassimilation.* Die zur Lsg. der Frage, ob das Chloroform seine assimilationshemmende Wrkg. bei ähnlicher Konzentration ausübt, wie seine übrigen narkotischen Wrkgg., unternehmenen Verss. an Sprossen von *Elodea canadensis* mittels der Blasenählmethode ergaben, daß Lsgg. von Chlf. von 0,004—0,009-n., im Mittel 0,0062-n. (0,074%) die Chlorophyllassimilation reversibel herabsetzen; also dieselbe Konzentration, in der nach LOEB u. WASTENEYS (vgl. Journ. of Biol. Chem. 14. 521 u. Biochem. Ztschr. 56. 302; C. 1914. I. 64) Chlf. auf die Zellteilung (0,07%) und auf Fischembryonen (0,07%) narkotisierend wirkt. Der für die Verss. gebrauchte App. ist im Original abgebildet. Außerdem wurde festgestellt, daß die Wrkg. von Alkoholen auf die Assimilation von *Elodea* wegen der merklichen Veränderung der Oberflächenspannung in konzentrierteren Lsgg. mit der Blasenählmethode sich nicht bestimmen läßt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 93. 145—53. 10/12. [17/7.] 1914. Biolog. Abt. des ROCKEFELLER Inst. f. Med. Unters.) PFLÜCKE.

Oskar Loew, *Über die Form des Kalks im Blute.* Aus Verss., sowie biologischen Tatsachen wird gefolgert, daß der Kalkgehalt des Serums als Bicarbonat vorhanden ist. Aus diesem kann sekundäres und tertiäres Calciumphosphat entstehen. (Münch. med. Wehschr. 61. 983—85. 5/5. 1914. München.) BORINSKI.

B. Stuber und R. Heim, *Über Fettsäuren und Blutgerinnung.* Es wurde der Einfluß von einigen Fermenten (Steapsin, Trypsin, Pepsin, Thrombokinese) auf die Blutgerinnung beobachtet und gefunden, daß die Steapsinsolution, die das größte Fettspaltungsvermögen besitzt, den Gerinnungsvorgang am stärksten beschleunigte. Die Wirksamkeit der Thrombokinese wird zum größten Teil durch die beigemengten ätherlöslichen Substanzen bewirkt, welche die Blutgerinnung in demselben Maße beeinflussen, wie der Organsaft. Dieselbe Wrkg. wie die Thrombokinese besitzt chemisch reine Stearinsäure und Tristearin. Die Wirksamkeit der Fettsäuren auf die Blutgerinnung nimmt mit der steigenden Kohlenstoffatomzahl im Molekül zu. (Münch. med. Wehschr. 61. 1661—64. 28/7. 1914. Freiburg i. Br. Lab. d. mediz. Klinik.) BORINSKI.

L. Flatow, *Über Abbau von Casein durch Blutserum.* Reines Casein wird von jedem Normalserum deutlich, von Gravidenserum meist verstärkt abgebaut. Der

Einwand von ABDERHALDEN (Münch. med. Wchschr. 61. 913), daß die vom Vf. und anderen Forschern in allen normalen Sera gefundenen proteolytischen Fermente auf einen Blutgehalt der verwendeten Organe zurückzuführen seien, wird damit hinfällig. Um zu vergleichbaren Werten zu gelangen, wird vorgeschlagen, mit Hilfe von Casein den „proteolytischen Index“ eines Serums zu bestimmen und als diesen den prozentuellen N-Zuwachs zu bezeichnen, den gegenüber der Kontrolle „Serum allein“ nach 15 stündiger Dialyse des Dialysat von Serum + Caseinlsg. aufweist. Für die Ermittlung des N wird die Mikrokjeldahlmethode von PREGL empfohlen. (Münch. med. Wchschr. 61. 1500—1. 7/7. 1914. München. Med.-klin. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

I. Traube, *Physikalisch-chemische Untersuchungen von Blutseris*. In einer großen Anzahl von tierischen und menschlichen Seris wurde mit Hilfe des Viscostagonometers die Reibungskonstante und die Konstante der Oberflächenspannung bestimmt und ferner die Alkalität und Acidität nach folgendem Prinzip untersucht. Verd. Lsgg. von Alkaloidsalzen besitzen annähernd dieselbe Oberflächenspannung wie W., d. h. sie ergeben bei Messungen mittels Stalagmometer dieselbe Tropfenzahl. Bei Zusatz von geringsten Mengen von Alkali wird dieselbe durch B. des freien Alkaloids stark beeinflusst. Zur Best. der Acidität dient eine Lösung von Natriumisovalerianat. Wird diese mit einer stärkeren S. versetzt, so wird durch die stark capillaraktive Valerinsäure die Oberflächenspannung des W. erheblich vermindert. Die schwachen capillaraktiven SS. werden im Serum in der Weise bestimmt, daß man das verd. Serum mit bestimmten Mengen einer capillarinaktiven stärkeren S. versetzt und die Tropfendifferenz feststellt. Mit Hilfe dieser Methoden wurde gefunden, daß das Serum ausgesprochen amphoter reagiert. Bei kachektischen Zuständen, wo die Kohlensäure durch Zerfallsprodukte des Eiweiß verdrängt wird, nimmt die Alkalität stark ab. (Münch. med. Wchschr. 61. 1713—15. 4/8. 1914. Charlottenburg. Technische Hochschule)

BORINSKI.

K. v. Körösy, *Über Muskelschwellung*. Die Gewichtsänderungen des Froschgastrocnemius zeigen nach einstündigem Verweilen der Muskeln in Reihen verschieden konz. Lsgg. von *Glucose*, *Saccharose*, *NaCl*, *KCl*, *CaCl*, einen nahezu identischen Verlauf. Das AVOGADROSche Gesetz gilt demnach nicht nur für den Isotoniepunkt, sondern für alle Konzentrationen. Die bedeutendste scheinbare Abweichung von der Gültigkeit des AVOGADROSchen Gesetzes bildet der Umstand, daß die Volumänderung des Muskels in verd. Lsgg. relativ stärker ist als in konz. Lsgg. Diese Abweichung ist geringer bei viertelstündiger als bei einstündiger Versuchsdauer. Außerdem sind bei kurzer Versuchsdauer die Gewichtsänderungen des Muskels nicht von dem osmotischen Druckunterschiede, sondern von der Geschwindigkeit des osmotischen Wasserübertrittes abhängig; dieselbe ist dem osmotischen Druckunterschiede nicht proportional, sondern nimmt langsamer zu als der letztere. Es zeigt sich ein gewisser Grad von Übereinstimmung zwischen der Volumänderung des Muskels bei kurzer Versuchsdauer und der Geschwindigkeit des osmotischen Wasserübertrittes im osmometrischen Vers. Verweilen die Muskeln 17 Stdn. in den Lsgg., so zeigt sich gar keine Übereinstimmung mehr mit dem AVOGADROSchen Gesetze. Ähnlich verhalten sich in denselben Lsgg. nach derselben Zeit die Gewichtsänderungen von Leimplatten; daraus geht hervor, daß es sich bei den langdauernden Vers. teilweise um kolloidale Schwellung handelt. Herausgeschnittene Muskelstücke zeigen bei viertelstündiger Dauer des Vers. ein dem AVOGADROSchen Gesetze entsprechendes Verhalten, das sich aber schneller als beim intakten Muskel verändert. Die äußere Muskelumhüllung schützt das Muskelgewebe vor der Beeinträchtigung durch die umgebende Lsg. (Ztschr. f.

physiol. Ch. 93. 154—74. 10/12. [17/7.] 1914. Biolog. Abteilung des ROCKEFELLER Inst. f. Med. Unters., New York.) PFLÜCKE.

A. E. Porter, *Die Verbreitung der fett-, lecithin- und wachsspaltenden Fermente in den Organen*. Es wurde die Einw. von Glycerinorganextrakten auf 20%ig. Lsgg. oder Emulsionen von Fetten und Lipoiden in Bzl., Xylol, A. u. W. geprüft. Als Aktivierungsmittel wurde CaCl_2 verwendet. Ohne dieses waren die Organextrakte fast unwirksam. Alkohol wirkt besonders auf Glyceride beschleunigend. Olivenöl wurde von folgenden Organen gespalten: Pankreas von Ochs, Schaf, Schwein und Mensch; Leber von Ochs, Schaf, Schwein, Kaninchen, Meerschweinchen und Mensch; Thymus von Ochs, Schaf und Schwein. Auf Tristearin wirkten zerlegend: Pankreas von Ochs, Schaf, Schwein u. Mensch; Menschenhaut; Leber von Kaninchen; Thymus von Ochs, Schaf und Schwein; Lymphdrüsen von Ochs und Schaf; Nebennieren, Schilddrüsen und Knochenmark von Ochs. Butyrylase war reichlich vorhanden in Pankreas von Ochs, Schaf, Schwein u. Mensch; Leber von Ochs, Schaf, Schwein, Kaninchen, Meerschweinchen u. Mensch; Thymus von Ochs, Schaf und Schwein; Menschenhaut; Lymphdrüsen von Ochs u. Schaf; Schilddrüsen von Ochs, Schaf und Schwein; Knochenmark von Ochs; verfettete Nieren von Mensch; Nieren von Ochs u. Schaf; Lunge von Ochs, Schaf, Schwein und Mensch; Nebennieren von Ochs, Milz von Ochs, Schaf und Schwein; Hirnanhang von Schaf. Nebst Butyrylase war Lecithase am verbreitetsten. Wachsspaltende Fermente wurden in einer großen Zahl von Organen gefunden. (Münch. med. Wchschr. 61. 1775—76. 11/8. 1914. Edinburgh. Bakteriolog. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

P. Waentig und W. Gierisch, *Über die chemische Natur der Katalase*. Da die Inaktivierung durch proteolytische Fermente nicht als sicherer Beweis für die Eiweißnatur der Katalase angesehen werden kann, wurde die Gewinnung möglichst reiner Präparate und ihre Unters. vorgenommen. Als Ausgangsmaterial diente Rinderleber. Die wss. Extrakte oder direkt der Organbrei wurden zunächst mit A. gefällt. Aus der Fällung läßt sich die Katalase nur schwer vollständig extrahieren, was teils auf die Adsorptionswrkg. beigemengter unl. Verunreinigungen, teils auf Denaturierung der Katalase selbst zurückgeführt wird. Bei der Extraktion der Fällung gehen ferner noch sehr große Mengen Verunreinigungen in Lsg. Zur weiteren Reinigung der Extrakte dienten: 1. Fraktionierte Extraktion (die mittleren Extrakte sind am reinsten). — 2. Selbstreinigung durch langes Stehen der Extrakte bei tiefer Temp. mit indifferentem Konservierungsmittel, wobei ein beträchtlicher Teil der Nichtkatalase ausfällt. — 3. Wiederholung der Fällung mit A., wobei ein großer Teil der wss. Extraktivstoffe in Lsg. bleibt. — 4. Dialyse, allerdings häufig mit Aktivitätsverlust verbunden. — 5. Adsorption an fein verteilte Substanzen.

Nach der Reinigung erwies sich die Katalase als koagulierbarer Eiweißkörper, fällbar in Kälte durch Mineralsäuren, besonders HNO_3 , nicht durch Essigsäure. Der Hitzeokoagulation geht eine Inaktivierung voraus, das Koagulum ist von mucinartiger Beschaffenheit. Die Fällungen durch A. und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sind aktive reversible Gele, die nur langsam denaturieren; die Grenzkonzentrationen hängen von den beigemengten Verunreinigungen ab. Fällungsmittel sind ferner die Alkaloidreagenzien und Br-W. in essigsaurer Lsg. Die bekannten Eiweißreaktionen sind sämtlich positiv, die Biuretprobe mit blauvioletter Farbe. Der N-Gehalt der Trockensubstanz der Extrakte steigt mit wachsendem Reinheitsgrad auf mindestens 14%. Der Gehalt an Mineralstoffen kann außerordentlich verringert werden, die hinterbleibenden enthielten stets noch Fe und P, doch ist es fraglich, ob als integrierende Bestandteile. Sicher ist die Katalase kein Nukleo-

proteid. — Der intensive Ausfall der MOLISCHSchen Probe ließ an eine Zuckergruppe denken. In einem Nachtrage ist aber von einem noch weiter gereinigten Präparat angegeben, daß es diese Rk. nur noch schwach ergab; der N-Gehalt dieses Präparates betrug 15,45%, die Asche war wiederum stark Fe- und P-haltig. (Fermentforschung 1. 165—95. 16/3. [12/1. u. 22/2.] 1915. Leipzig. Lab. f. angew. Chemie der Univ.) SPIEGEL.

Georg Landmann, *Über den oxydativen Abbau der Nahrungsstoffe im Tierkörper*. Zusammenfassender Bericht über die neueren Unterss. betreffend den Abbau der Fette, Eiweißkörper und Kohlenhydrate im tierischen Organismus. (Die Naturwissenschaften 3. 45—50. 22/1. Berlin.) PFLÜCKE.

Gustav Embden, Walter Griesbach und Ernst Schmitz, *Über Milchsäurebildung und Phosphorsäurebildung im Muskelpreßsaft* (vgl. auch EMBDEN, KALBERLAH und ENGEL, Biochem. Ztschr. 45. 45; C. 1912. II. 1831). Bei 1—2stündigem Stehen frischen Muskelpreßsaftes, der aus quergestreifter Hundemuskelatur unter bestimmten Bedingungen gewonnen wurde, bei 40° entstand neben Milchsäure auch Phosphorsäure und zwar in der der Milchsäure entsprechenden äquimolekularen Menge. Die Verf. führen diese Erscheinung auf die fermentative Spaltung eines im Muskelpreßsaft enthaltenen Körpers zurück, den sie den Namen *Lactacidogen* geben und dessen chem. Struktur der Hexosephosphorsäure wohl ähnlich aber nicht identisch auf Grund der angegebenen Versuchsergebnisse anzunehmen ist. Das Lactacidogen muß mindestens einen Kohlenhydratphosphorsäurekomplex enthalten. Zum Muskelpreßsaft zugesetzte Hexosephosphorsäure vermag als einzige von allen bisher untersuchten Substanzen — einschließlich Traubenzucker und Glykogen — die Milchsäurebildg. zu steigern. Das Vorkommen von Lactacidogen wurde bisher ausschließlich in der Muskulatur beobachtet. Es ist daher wahrscheinlich, daß das Lactacidogen bei der raschen Produktion von Milchsäure, falls die Muskelverkürzung durch Säuerung überhaupt bedingt ist, eine wichtige Rolle bei der Auslösung der Muskelkontraktion spielt und daß die Steigerung des H-ionengehaltes bestimmter Muskelemente vor jeder Muskelverkürzung sowohl durch die Milchsäure als auch durch Freiwerden saurer Valenzen der Phosphorsäure bedingt ist. Die Verss. dieser Arbeit sprechen außerdem dafür, daß der Kohlenhydratabbau im Muskel ebenso wie derjenige durch Hefe mit einer synthetischen Anlagerung des Kohlenhydrates an Phosphorsäure oder doch an einen phosphorsäurehaltigen organischen Komplex beginnt. Es wäre dann die Lactacidogenspaltung als *Dissimilation*, die Neubildung an Lactacidogen aus Kohlenhydrat u. Phosphorsäure als *Assimilation* zu bezeichnen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 93. 1—45. 10/12. [22/9. 1914]. Chem. physiolog. Inst. der Univ. Frankfurt a/M.) PFLÜCKE.

Martha Cohn und Rudolf Meyer, *Über das Verhalten der Milchsäure und Phosphorsäure im Uteruspreßsaft*. Das Verhalten des Preßsaftes aus quergestreifter Skelettmuskulatur (vgl. vorstehendes Referat!) und aus glatter Uterusmuskulatur bezüglich Milchsäure- und Phosphorsäurebildung zeigt einen sehr charakteristischen Unterschied. Der Preßsaft aus Uterusmuskulatur läßt nur ganz geringe Mengen Milchsäure und Phosphorsäure beim Stehen bei 40° sich bilden ganz im Gegensatz zu dem aus Skelettmuskulatur. Diese Tatsache dürfte wiederum dafür sprechen, daß das Lactacidogen gerade bei der rasch verlaufenden Muskelkontraktion von Bedeutung ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 93. 46—53. 10/12. [22/9.] 1914. Chem.-physiol. Inst. der Univ. Frankfurt a/M.) PFLÜCKE.

Kurt Winkler, *Verdauungsversuche an Katalaselösungen mit proteolytischen und peptolytischen Fermenten*. WAENTIG und STECHE (Ztschr. f. physiol. Ch. 83.

315; C. 1913. I. 1704) haben eine ihrer Meinung nach spezifische Trypsinempfindlichkeit der Katalase festgestellt, die ihnen deren Eiweißnatur wahrscheinlich machte. Es hatte sich dabei aber auch verschiedenartige Angriffsfähigkeit von Trypsin und Krebsmagensaft gegenüber Blutkatalase und andererseits unterschiedliche Resistenz von Katalasen verschiedener Herkunft ergeben. Vf. hat die Frage weiter untersucht. Als Katalaselösungen wurden meist ungereinigte Extrakte aus den Geweben der verschiedensten Tiergruppen, mehrmals auch gereinigte Katalase aus Rinderblut benutzt. Von den Katalasen der wirbellosen Tiere gelang es nur bei der Weinbergschnecke (*Helix pomatia*) und der Wegschnecke (*Arion empiricorum*), durch Fällungen mit A. gereinigte, aktive Extrakte zu erhalten. Als tryptische Fermente kamen Lsgg. von Trypsin MERCK und Trypsin KAHLBAUM zur Verwendung, von anderen Verdauungsfermenten außer Krebsmagensaft noch Darm- und Leberextrakte verschiedener wirbelloser Tiere. Zum Vergleich der Aktivität der Fermentlösungen wird die Fibrinmethode vor der FULDSchen Edestinmethode bevorzugt. Die Anordnung der einzelnen Verss. entsprach der von WAENTIG und STECHE.

Es ergab sich nun, daß Darmauszüge der verschiedensten Tiere wirksam sind mit erheblichen quantitativen Unterschieden nach der Herkunft sowohl des Fermentes als der Katalase. Die Wrkg. auf die Katalase läuft nicht der auf Fibrin parallel. Ferner zeigte sich die Wirksamkeit von Erepsin und, daß die Wrkg. des Darmsaftes wesentlich auf dieser peptolytischen Komponente beruht. Da diese Komplexe aufspaltet, die nach dem Angreifen der genuinen Proteine durch Pepsin und Trypsin entstehen, scheint die Vermutung berechtigt, daß Katalase kein genuines Eiweiß ist, vielmehr eine Substanz, die zwar eiweißartiger Natur ist, nicht aber der Gruppe der lediglich durch Trypsin angreifbaren zugerechnet werden kann. Die Unterschiede von Krebs- und Trypsin erklären sich daraus, daß beide aus einer ereptischen und einer proteolytischen Komponente bestehen, beide aber verschiedene Temperaturempfindlichkeit besitzen und daß ferner im Krebs- saft die ereptische, im Trypsin des Handels aber die proteolytische Komponente überwiegt. Für die festgestellte Verschiedenheit der Angriffsfähigkeit verschiedener Katalasen, auch von nahe verwandten Tierarten, durch Krebs- saft kann bisher keine Erklärung gegeben werden. (Fermentforschung 1. 105—30. 16/3. [5/1.] 1915. Leipzig, Zoologisches Inst. der Univ.)

SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Bechhold, *Halbspezifische Desinfektion*. Außer den vom Organismus erzeugten streng spezifischen Stoffen, wie sie die Lysine, Agglutinine u. s. w. darstellen und den meisten chemischen Desinfektionsmitteln, denen eine allgemein baktericide Wrkg. zukommt, gibt es noch chemische Prodd., deren Desinfektionskraft gegen verschiedene Bakteriengruppen außerordentlich verschieden ist u. die als „halbspezifische Desinfizienten“ bezeichnet werden. Zu diesen gehören besonders die Chlor- und Bromderivate des β -Naphthols. Am auffallendsten tritt die Halbspezifität bei Tri- und Tetrabromnaphthol zutage; hier werden Diphtheriebacillen bereits durch den 250. Teil der Substanzmenge geschädigt, die für Paratyphus N erforderlich ist. Außer gegen Diphtheriebacillen äußert sich die Halbspezifität dieser Stoffe noch gegen Staphylokokken und Streptokokken. Dibrom- β -naphthol besitzt eine solche gegen *Bacterium coli*. Eine vollkommen gleichmäßige Wrkg. gegen alle Bakterien besitzt kein chemisches Desinfektionsmittel, so daß bei allen von einer Zehntel- oder Hundertstelspezifität gesprochen werden kann. Besonders charakteristisch ist das Verhalten von Monochlornaphthol

und Tribrom- β -naphthol. Ersteres wirkt auf *Pyozyaneus* noch 1 : 2000 verd. entwicklungs-hemmend, letzteres hat schon bei 1 : 1000 keine Wrkg. mehr. Monochlornaphthol wirkt fast gleichmäßig auf alle untersuchten Organismen, Tribromnaphthol auf Tuberkelbacillen fast gar nicht, auf Staphylokokken noch in einviertelmillionenfacher Verdünnung. Das Tribromnaphthol ist praktisch ungiftig und wirkt im Gegensatz zu Mono- und Dibromnaphthol nicht hämolytisch, so daß durch die hämolytische Methode noch 0,5% Dibromnaphthol nachgewiesen werden kann. Da das Tribromnaphthol Leukocyten nicht verändert u. die Phagocytose nicht beeinträchtigt, ist es als Wundantiseptikum sehr geeignet. (Münch. med. Wchschr. 61. 1929—30. 15/9. 1914. Frankfurt a/M. Kgl. Inst. f. exp. Therapie.)

BORINSKI.

J. S. Jamieson, *Bemerkung über Essig*. Die Unters. dreier nach dem üblichen Verf. hergestellter Essige ergab (%):

	1.	2.	3.
D.	1,019	1,020	1,013
Trockenrückstand	3,66	3,28	1,64
Asche	0,36	0,34	0,36
N	0,009	0,014	0,06
Phosphorsäure	0,02	0,02	0,05
Essigsäure	4,20	4,50	4,59
Ursprünglicher Trockenrückstand	9,96	10,03	8,52

Die Essige 1. und 2. sind aus gemälztem Mais bereitet, ersterer ist nach, der zweite vor der Pasteurisation untersucht worden; der Essig 3. ist gewöhnlicher Gerstenmalzessig. Es zeigt sich, daß Proteine und Phosphate aus gemälztem Mais nicht so leicht durch W. ausgezogen werden, als aus Gerstenmalz. (The Analyst 40. 106—7. März 1915. [4/11.* 1914.]

RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Erwin Schiff, *Über die Verwertbarkeit der Abderhaldenschen Reaktion in der Diagnose der Schwangerschaft*. Verf. kommt auf Grund einer umfangreichen Versuchsreihe zu folgenden Ergebnissen: Während der Gravidität kreisen im Blute Fermente, die auf Placentagewebe eingestellt sind. Diese Fermente sind spezifisch. Sie bauen nur Placentagewebe ab und lassen sich nur im Blute Schwangerer auffinden. (Münch. med. Wchschr. 61. 768—69. 7/4. 1914. Pest. II. Univ. Frauenklinik.)

BORINSKI.

Emil Abderhalden, *Die theoretischen Grundlagen der Verwendung spezifisch eingestellter Fermente als therapeutische Maßnahme*. Wie es bei jeder Zellerkrankung zur B. blut- und zellfremder Stoffe kommen kann, die, wenn sie im Organismus kreisen, die Möglichkeit zur Hervorrufung von allgemeinen oder speziellen Störungen haben, so wird es auch bei Ggw. fremdartiger Zellen, seien es Mikroorganismen oder Karzinom- oder Sarkomzellen, ebenfalls zur B. von fremdartigen Stoffen zusammengesetzter Natur kommen. Darauf weist schon die Tatsache hin, daß man im Blute von Tumorträgern und Individuen, die sonstige fremdartige Lebewesen beherbergen, Fermente findet, die einen Abbau der aus den betreffenden Zellarten stammenden Substanzen bewirken können. Der Nachweis solcher Fermente im Blute beweist aber nicht, daß sie dort wirksam waren; es können Bedingungen bestehen, unter denen sie ungenügend produziert werden oder ihre Wrkg.

nicht voll entfalten können. Es könnte möglich sein, dem durch Zufuhr der entsprechenden Fermente abzuhelpfen. Vf. hat schon in einer vorläufigen Mitteilung (Medizinische Klinik 1914. Nr. 5) berichtet, daß bei Ratten Tumoren zuweilen zum Verschwinden gebracht werden können durch Injektion des Serums von Tieren, denen vorher das entsprechende Tumorgewebe parenteral beigebracht war. Um diese Behandlung auf den Menschen anzuwenden, ist es zur Gewinnung spezifisch eingestellter Fermente am zweckmäßigsten, einen Teil des zu behandelnden Tumors, fein zerrieben, den zur Serumgewinnung bestimmten Tieren einzuverleiben. Da die Entnahme eines solchen Stückes Tumor aber nicht immer oder nicht wiederholt, wie es zur Gewinnung stark wirksamen Serums meist notwendig wäre, erfolgen kann, so wurde eine Reihe verschiedenartiger Tiere mit ganz bestimmten Tumorarten, deren Struktur mikroskopisch genau festgestellt war, behandelt und beobachtet, wann sich das Maximum der Fermentwirkung zeigte. Das Serum wurde dann gleichzeitig mit Serum des zu behandelnden Tumorpatienten mit der entsprechenden Tumorart zur Dialyse angesetzt; wenn die spezielle Art des Tumors nicht bekannt ist, wird eine ganze Reihe von Tumoren für diese Verss. herangezogen und zur Behandlung dasjenige Serum gewählt, das das gleiche Tumorgewebe wie das Patientenserum abzubauen vermag.

Aus Beobachtungen von KOHLHARDT und BENEKE (vgl. folgende Ref.) geht hervor, daß entschieden ein Einfluß solcher Behandlung auf das Tumorgewebe nachweisbar ist. Außer den Verss. zur Behandlung von Tumoren sind auch solche im Gange, die Therapie der Infektionskrankheiten und mancher Störungen der Organe mit innerer Sekretion auf analoge Weise auszubauen. (Fermentforschung 1. 99—104. 16/3. 1915. [1/10. 1914.] Halle a. S. Physiolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Heinrich Kohlhardt, *Über die Wirkung des Abderhaldenschen Krebsserums. I. Klinischer Teil.* Das Serum (vgl. vorstehendes Ref.) wurde in 4 inoperablen Karzinomfällen verwendet. In allen wurde nicht nur keine Schädigung der Kranken, sondern sogar Befreiung von einer Reihe sehr lästiger Symptome durch die Behandlung beobachtet, so daß die Möglichkeit, in weniger vorgeschrittenen Fällen dauernde Besserung, vielleicht sogar Heilung herbeizuführen, anerkannt wird. Besonderes Gewicht wird auf den Befund der pathologisch-anatomischen Unters. durch BENEKE (vgl. folgendes Ref.) in zwei tödlich geendeten Fällen gelegt, da durch ihn auch objektiv die Beeinflussung der Karzinome erwiesen wird. (Fermentforschung 1. 76—87. 5/11. [13/10.] 1914. Halle a. S.) SPIEGEL.

Rudolf Beneke, *Über die Wirkung des Abderhaldenschen Krebsserums. II. Pathologisch-anatomischer Teil.* Die Unters. von Präparaten aus zwei von KOHLHARDT (vgl. vorsteh. Ref.) behandelten Fällen ergab Befunde, die an verschiedenen Kennzeichen eine Hemmung des Krebswachstums erkennen lassen. Sie ermöglichen die Behauptung, daß die anhaltende Behandlung mit ABDERHALDENSCHEM Serum starke Spuren im Sinne einer Verlangsamung, stellenweise vielleicht einer völligen Aufhebung der malignen Wucherung hinterlassen hat. (Fermentforschung 1. 89 bis 98. 16/3. 1915. [26/10. 1914.] Halle a/S. Pathol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

E. Bassani, *Untersuchungen mittels der optischen Methode zum Studium des Auftretens von Abwehrfermenten nach erfolgter parenteraler Zufuhr von aus Nierengewebe bereitetem Pepton.* Die Verss., die als Vorstudien zum Verhalten des Blutsersums bei verschiedenen Formen der Nephritis, bzw. Nephropathien gegenüber Nierengewebe und daraus gewonnenem Pepton dienen sollen, ergaben den Abbau von aus sorgfältig entbluteter Niere gewonnenem Pepton durch Serum von Tieren (Kaninchen) einige Zeit, nachdem ihnen Lsg. dieses Peptons subkutan injiziert

war. Serum von n. Tieren baute niemals ab, Serum von Menschen mit Nierenleiden in einigen Fällen. Wurde Kaninchen ein Stück Niere unter die Haut gepflanzt, so zeigte auch das Serum nach einiger Zeit Abbaufähigkeit gegen Nierensepton und auch gegen koaguliertes Nierengewebe, nicht gegen andere Organe. Für die letzten Verss. wurde neben der optischen Methode auch das Dialysierverfahren benutzt. (Fermentforschung 1. 131—50. 16/3. 1915. [1/8. 1914.] Halle a/S. Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

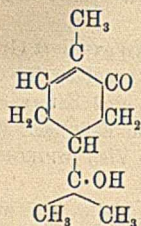
Analytische Chemie.

Hans Freund, *Mikroskopische Studie über das Verhalten von Samen Kakao und Samen Myristicacae zu einigen unbekannteren Reagenzien*. Nach einigen einleitenden Bemerkungen über die Herkunft und Gewinnung dieser Samen, sowie über ihr durch Reagenzien nicht beeinflusstes mkr. Bild berichtet Vf. über das Verhalten von entfetteten und nicht entfetteten Schnitten gegen Nelkenöl, Jodjodkaliumlsg., Chlorzinkjodlsg., Pikrinnigrosinlsg. und Carbolfuchsinlsg. Die erhaltenen mkr. Bilder der beiden Samen waren durch folgende Unterscheidungsmerkmale gekennzeichnet. Zunächst fällt die Kleinheit der Zellen beim Kakaopräparat gegenüber dem Myristicapräparat auf. Dann machen sich wesentliche Unterschiede in der Form und Größe der Stärkekörner geltend. Sie treten am deutlichsten gelegentlich der Färbung der Schnitte mit der ZIEHL'schen Carbolfuchsinlsg. bei Myristica hervor. Den dritten bemerkenswerten Unterschied bilden die beim Kakao auftretenden und durch die Behandlung mit der Carbolfuchsinlsg. aufleuchtenden MITSCHERLICH'schen Körperchen. Als letztes Hauptunterscheidungsmerkmal ergab sich die Kontrastwrkg. mit Pikrinnigrosin an Schnitten der Myristica. Wegen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Pharm. Zentralhalle 56. 83—85. 4/3. 91—93. 11/3. Radebeul.) DÜSTERBEHN.

W. B. Schoeller, *Allgemeine Grundlagen für die vollständige Analyse von Mineralien und Erzen*. Vf. gibt eine zusammenfassende Besprechung der auf diesem Gebiete gebräuchlichen Untersuchungsverf. von allgemeiner Anwendbarkeit. Analytische Einzelheiten sind unberücksichtigt geblieben, da solche in technisch-analytischen Werken, auf die verwiesen wird, ausreichend behandelt werden, während darin über die vollständige Analyse wenig oder nichts zu finden ist. (The Analyst 40. 90—106. März. [3/2.*].) RÜHLE.

L. Brandt, *Über die Bestimmung des Arsens in Hartblei und Bleischrot mittels unterphosphoriger Säure*. Vf. bespricht ausführlich die Grundlagen und die Ausführungsformen u. -möglichkeiten dieses Verf. und zeigt an zwei besonderen, der Praxis entnommenen Beispielen, dem Hartblei und Bleischrot seine praktische Verwendbarkeit (vgl. Vf. Chem.-Ztg. 38. 461; C. 1914. I. 1778). Pb gehört zu den wenigen Metallen, die der Anwendung dieses Fällungsverf. Schwierigkeiten bereiten, da die Ausscheidung des swl. $PbCl_2$ der Verarbeitung größerer Einwagen widerstrebt. Für kleine Pb-Mengen (1 g) hat Vf. bereits (l. c.) die Anwendbarkeit des Verf. nachgewiesen. Für größere Einwagen ist eine unmittelbare Scheidung des Pb und As mit unterphosphoriger S. nicht zugänglich, hier bietet aber die Unlöslichkeit des $PbSO_4$ die Möglichkeit zu einer glatten Scheidung großer Pb-Mengen von den meisten Verunreinigungen. Hiernach ist Vf. bei der Best. des As im Bleischrot verfahren, während er bei Hartblei unmittelbar mit dem Fällungsverf. auskommen konnte. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 66—71. 15/3. [4/3.] Breslau.) RÜHLE.

L. Balbiano, *Über die Verwendung wässriger Mercuriacetatlösung zur Untersuchung des Terpenanteils der ätherischen Öle*. Gesättigte wss. Mercuriacetatlsg. ist indifferent gegenüber aromatischen KW-stoffen, Paraffinen und gesättigten cyclischen KW-stoffen (Naphthenen), wirkt dagegen oxydierend auf Olefine. Von den Terpenen wird *Pinen* teils in Dioxypinen, $C_{10}H_{16}O_2$ (s. nebenstehende Formel)



übergeführt, teils verharzt, wogegen *Camphen* quantitativ in die unl. Mercuriacetatverb. eines Oxycamphens $C_{10}H_{16}O$ ($HgO_2C_2H_3$)₂, verwandelt wird. Auf Grund dieses verschiedenartigen Verhaltens hat Vf. ein analytisches Verfahren ausgearbeitet, welches gestattet, in einem KW-stoffgemisch Paraffine, aromatische KW-stoffe, Cycloparaffine, Olefine und Terpene nachzuweisen und annähernd zu bestimmen. Im Original sind zahlreiche Einzelversuche über das Verhalten von Pinen, Pinan und Camphen, sowie von Gemischen dieser KW-stoffe untereinander und mit Bzl.

oder Cymol gegenüber Mercuriacetat beschrieben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 394—400. 20/3. [Februar.]; Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 165—71. 7/2. Turin. Polytechnikum.) PRAGER.

J. F. Briggs, *Neue Fortschritte in der Analyse von Cellulose und Celluloseabkömmlingen*. Zusammenfassende kritische Besprechung neuer Arbeiten auf genanntem Gebiete. (The Analyst 40. 107—20. März.) RÜHLE.

W. Autenrieth und Wilhelm Montigny, *Über colorimetrische Bestimmungsmethoden: Die Bestimmung des Zuckers im Blute*. Die von AUTENRIETH und A. TESDORPF angegebene Methode zur Best. des Harnzuckers mit Hilfe der blauen LANGSchen Lsg. läßt sich unter Verwendung des AUTHENRIETH-KÖNIGSBERGERschen Colorimeters mit entsprechenden Abänderungen auch zur Best. des Blutzuckers verwenden. Die bestimmbaren Zuckermengen betragen 0,5—4,5 mg Traubenzucker, die erforderliche Blutmenge 2,5 g. Das Blut wird zunächst durch Eingießen in eine kochend heiße ca. $\frac{1}{100}$ -n. Essigs. enteiweißt. Zuweilen ist ein Zusatz von NaCl notwendig, um die B. kolloidaler Lsgg. zu verhindern. Das Filtrat von dem Eiweiß-Hämatingoagulum wird eingedampft, der Traubenzucker mit heißem A. aufgenommen, wiederum abgedampft u. der Rückstand in 20 cem W. gelöst. Zu der Zuckerlsg. werden 5 cem LANGSche Lsg., 2 g reinstes Kaliumrhodanid und 2,5 g Kaliumcarbonat gefügt u. in einem Erlenmeyerkolben 3—4 Min. gekocht. Darauf wird rasch abgekühlt, die Fl. in einen 25 cem Kolben gebracht und mit Rhodankaliumlsg. bis zur Marke aufgefüllt. Diese Lsg. wird zum Vergleich im Colorimeter verwendet. Geeichte Vergleichsteile mit der Blutzuckerkurve können von Fr. HELIGE & Co. Freiburg, bezogen werden. (Münch. med. Wchschr. 61. 1671—74. 28/7. 1914. Freiburg i. Br., mediz.-chem. Univ.-Lab.) BORINSKI.

Stephanie Lichtenstein und Hage, *Über den Nachweis von spezifischen Fermenten mit Hilfe des Dialysierverfahrens*. Durch Verss. mit tuberkulös infizierten Meerschweinchen, konnten Beweise für die Spezifität der sogen. Abwehrfermente nicht gewonnen werden. (Münch. med. Wchschr. 61. 915—16. 28/4. 1914. Berlin, physiol. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

A. Bach, *Schneller Nachweis und quantitative Bestimmung geringer Esterasemengen*. Die Methode knüpft an die bei Aufklärung der Wrkg. von Tyrosinase gemachte Beobachtung an, daß erst nach Spaltung des Phenolesters durch Aminoacidase die in Tyrosinase zugleich enthaltene Phenolase Oxydation zu Farbstoffen

bewirkt (Biochem. Ztschr. 60. 221; C. 1914. I. 1357). Da Phenolase oder Peroxydase + Hydroperoxyd ungespaltene Phenolester nicht angreifen, so lag die Möglichkeit vor, durch Vermittelung dieser Oxydationssysteme die geringste Spaltung von solchen, mithin die Ggw. selbst von Spuren Esterase nachzuweisen. Von Phenolestern eignet sich hierzu und zu einer kolorimetrischen Best. besonders Guajacocarboxylat. Für die Darst. der Peroxydase-Lösung wird als leicht zugängliches Material Weizenkleie empfohlen.

Frischer, stark oxydasehaltiger Pilzsaft (von *Lactarius vellereus*) oxydiert Guajacocarboxylat direkt, die daraus durch Fällung mit A. erhaltene Phenolase ist ohne jede Einw. darauf. Der frische Saft enthält also neben dieser eine Esterase. — Von den Organen des Kaninchens ist die Leber am reichsten an Esterase. (Fermentforschung 1. 151—54. 16/3. [6/1.] 1915. Genf, Privatlab. des Vfs.) SPIEGEL.

M. Rhein, *Zur Technik der Indikanprobe nach Jaffé*. An Stelle der wenig haltbaren Chlorkalklösung bei der Anstellung der Indikanrk. wird der Zusatz von Antiformin zu dem mit gleichen Teilen konz. HCl gemischtem Harn empfohlen. (Münch. med. Wehschr. 61. 1503. 7/7. 1914. Straßburg i. E., med. Univ.-Klinik.)

BORINSKI.

Hans Lipp, *Eine einfache Probe zum Nachweis von Gallenfarbstoff und Hämoglobin im Harn*. In Anlehnung an die GMELINSche Probe wird folgendes Verf. empfohlen. Auf eine ca. 3—4 cm Dicke. auf einem Teller ausgebreitete Schicht möglichst weißen Sandes wird etwas von dem zu untersuchenden Urin gebracht. War im Harn Farbstoff so bleibt in dem Sande ein Fleck zurück, der bei Hämoglobingehalt braun, bei Anwesenheit von Gallenfarbstoff einen Stich ins grünliche besitzt. (Münch. med. Wehschr. 61. 1965. 22/9. 1914. Ichenhausen, Invaliden und Genesungsheim der Landesversicherungsanstalt Schwaben.)

BORINSKI.

Emil Abderhalden und Andor Fodor, *Weitere Untersuchungen über das Auftreten blutfremder proteolytischer Fermente im Blute Schwangerer. Untersuchung des Dialysates mittels Ninhydrin und gleichzeitiger Feststellung seines Stickstoffgehaltes mittels Mikroanalyse*. Der Nachweis der Eiweißabbauprodukte im Dialysat kann außer durch die Biuret- u. Ninhydrinrk. auch durch Mikro-N-Best. geführt werden. Es wurde nach dem von O. FOLIN angegebenen und für den speziellen Zweck abgeänderten Verf. gearbeitet. (Vgl. 4. Aufl. d. Abwehrfermente 1914.) Die Ergebnisse der Ninhydrinrk. stimmten mit denen der Mikrostickstoffbest. sehr gut überein. Die Zunahme der N-haltigen Substanzen im Dialysat zeigt ohne Zweifel an, daß das Serum das zugesetzte Eiweiß abzubauen vermochte. Durch N-Best. des Kochwassers der Organe und des Dialysates von solchen, im Kontrollvers. Organ + W. wird die Zuverlässigkeit des Organes geprüft. Die Mikrostickstoffbest. ist der Ninhydrinrk. dann vorzuziehen, wenn ein Serum Stoffe wie NH_3 oder SS. enthält, welche die Farbenrk. stören. Die angestellten Verss. haben ergeben, daß die Angabe FLATOWS, wonach jedes Serum Placentaeiweiß abbaut, nicht zutreffen. (Münch. med. Wehschr. 61. 765—67. 7/4. 1914. Halle. Physiol. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

Piero Boveri, *Eine neue Reaktion der Cerebrospinalflüssigkeit*. In ein kleines Reagensglas bringt man 1 ccm der zu untersuchenden Cerebrospinalfl. und überschiebtet mit 1 ccm 0,1% übermangansaurem Kaliumlg. In pathologischen Fällen färbt sich die Grenzlinie der beiden Fl. mehr oder weniger stark gelb, bei normalem Zustand bleibt sie farblos. Werden die Fl. gemischt, so bewirkt eine pathologische Cerebrospinalfl. eine Entfärbung der Permanganatlg., eine normale läßt sie unbeeinflusst. Das Wesen der Rk. ist nicht aufgeklärt. (Münch. med. Wehschr. 61. 1215—16. 2/6. 1914. Mailand. Ospedale Maggiore.)

BORINSKI.

R. Freund und C. Brahm, *Weitere Erfahrungen mit der Abderhaldenschen Reaktion allein und im Vergleich mit der Antitrypsinmethode*. In 150 untersuchten Fällen wurden mit der Dialysiermethode 26,7% Fehlresultate erhalten. Die Verdialyse ist besonders bei Sera angezeigt, welche mit Stoffen angereichert sind, die mit Ninhydrin reagieren. Das MICHAELISSEsche Enteiweißungsverf. hat sich gut bewährt, wenn auch die Rk. an Stärke einbüßt. Praktischer als die ABDERHALDENSEsche Methode ist das von E. ROSENTHAL (Ztschr. f. klin. Med. 72. 505) ausgearbeitete Antitrypsinverf., das auf dem Nachweis des antitryptischen Serumtiters beruht. Bei vergleichenden Unterss. mit beiden Verf. wurden mit der Antitrypsinmethode bessere Ergebnisse erzielt. (Münch. med. Wchschr. 61. 1664—67. 28/7. 1914. Berlin. Frauenklinik. d. Kgl. Charité u. tierphysiolog. Inst. d. landwirtschaftl. Hochschule.)

BORNSKI.

Fetzer und Nippe, *Zum Nachweis der Blutfreiheit der zur Abderhaldenschen Reaktion verwendeten Substrate und Seren*. Für den richtigen Ausfall der ABDERHALDENSEschen Rk. ist die absolute Blutfreiheit des Serums und der verwendeten Substrate eine wichtige Vorbedingung. Als besonders geeignet zum Blutnachweis hat sich die von F. MICHEL (Chem.-Ztg. 35. 389; C. 1911. II. 1380) angegebene Rk. mittels der Leukobase des Malachitgrüns erwiesen. Zur Herst. des Reagenses wird 0,1 g der Grundsubstanz in 25 cem 30%ig. Essigsäure bei Zimmertemp. gelöst und 100 cem Aq. dest. hinzugefügt. Zur Prüfung der Organe werden 10 cem der möglichst konz. Waschfl. mit 2 cem Reagens versetzt und 1 cem 3%ige H_2O_2 -Lsg. hinzugefügt. Bei Anwesenheit von Hämoglobin wird das H_2O_2 katalytisch zers. und führt die Leukobase in den grünen Farbstoff über. Im Serum ist der Ausfall der Rk. nicht so scharf, aber immerhin der spektroskopischen Prüfung noch überlegen. (Münch. med. Wchschr. 61. 2093—95. 20/10. 1914. Königsberg i. Pr. Univ.-Frauenklinik.)

BORNSKI.

W. Moeller, *Zum Nachweis von Sulfitcellulose im Leder*. (Vgl. Vf. Collegium 1914. 382; C. 1914. II. 591.) Die von LAUFFMANN (Ledertechnische Rundschau 1914. 51/52) erhaltenen abweichenden Ergebnisse mit dem vom Vf. ausgearbeiteten Verf. sind auf unzumutbare Ausführungsart der Verss. (zu starke Zerkleinerung der Lederproben) zurückzuführen. Da diejenigen Bestandteile der Sulfitcelluloseablauge, die in erster Linie vom Hautpulver aufgenommen werden, ll. in A. sind, so extrahiert Vf. die groben Lederstücke statt mit wss. NaOH mit alkoh. NaOH (ein Gemisch von absol. A. mit 10% Normallauge). Da die Hautsubstanz selbst in h. A. so gut wie unl. ist, so kann man hiernach auch mit h. Lsg. arbeiten und somit die Dauer der Verss. erheblich abkürzen. Der Extrakt wird dann eingedampft, mit W. aufgenommen, angesäuert, filtriert und mit dem klaren Filtrate wie üblich die PROCTER-HIRSTSche Rk. angestellt. Es ist nicht mit LAUFFMANN anzunehmen, daß bei längerem Lagern des Leders eine Änderung der chemischen Eigenschaften der Sulfitcellulose eintritt, sondern lediglich eine festere Bindung der geringen Mengen absorbierter Cellulosebestandteile (vgl. auch APPELIUS und SCHMIDT, S. 712). (Collegium 1915. 99—101. 6/3. [20/2.] Hamburg.)

RÜHLE.

Technische Chemie.

Niederstadt, *Das Moorwasser von Schwartau, seine Zusammensetzung und Anwendung*. Das W. ist tiefbraun gefärbt, vollständig klar und setzt keinen Nd. ab. Es eignet sich für Moorbäder leichterer Art; durch Zusatz von Soole kann seine Wrkg. verstärkt werden. Das W. ist weich, D. 1,0030; in einem Liter sind

1,7592 g Rückstand folgender Zus. (in g) enthalten: SiO_2 0,0245, Fe_2O_3 0,0154, CaSO_4 0,0812, K_2SO_4 0,0256, Na_2SO_4 0,0208, KCl 0,0444, NaCl 0,0348, MgCO_3 0,0268, K_2CO_3 0,6350, Na_2CO_3 0,4870, Humussäure 0,3637. Die Schwartauer Soole enthält nach WETZEL in einem Liter: NaCl 29,1661, MgCl_2 2,3940, CaCl_2 2,2060, NaJ 0,0043, NH_4Cl 0,0535, SiO_2 0,0370, Al_2O_3 0,0035, Ferridicarbonat 0,0260, Na_2SO_4 0,0058, Calciumdicarbonat 0,5700. 1 Liter der Soole enthält 0,4243 g Gesamt- CO_2 , die freie bis halbgebundene beträgt 0,2171 g. Zum Vergleiche werden Analysen der Soolen der Hauptsoolbäder Deutschlands angefügt. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 71—73. 15/3. [4/3.] Hamburg.) RÜHLE.

P. Oberhoffer, *Metallographie*. (Vgl. S. 462.) Fortschrittsbericht vom Juli bis September 1914. (Stahl u. Eisen 34. 1853—55. 17/12. 1888—90. 24/12. 1914) PFLÜCKE.

Metallographische Untersuchung einiger Granatsplitter. Dem metallographischen Laboratorium der Charlottenburger Hochschule übersandte Stücke von englischen, französischen und russischen Granaten und Schrapnells wurden auf ihre chemische Zus. und ihr Gefüge untersucht. Eine Tabelle und Schlibfbilder geben die Ergebnisse der Untersuchung wieder. (Stahl u. Eisen 35. 170—71. 11/2.) PFLÜCKE.

E. Schrödter, *Die Eisenindustrie unter dem Kriege*. Vortrag, gehalten in der Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute in Düsseldorf am 31. Januar 1915. (Stahl u. Eisen 35. 125—40. 4/2. Düsseldorf.) PFLÜCKE.

Franz Juretzka, *Aus der Metallurgie des Zinks*. (Vortrag auf der Hauptvers. der Gesellschaft deutscher Metallhütten- und Bergleute. 5/7. 1914. Goslar.) Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der nassen mechanischen, nassen chemischen und trockenen pyrochemischen Verff. der Verarbeitung der Hüttennebenprodd. des Zinkhüttenbetriebes auf Zink, Blei und andere Metalle, der Muffelfabrikation, des heutigen Verf. der praktischen Rohzinkdarst. aus den Zinkhüttenerzen, teilt Verblaseverss. von Zinkmuffelräumaschen im Schachtofen auf der Bleihütte Binsfeldhammer mit. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 12. 63—69. 22/2. 94 bis 102. 8/3. Breslau.) GROSCHEFF.

Louis Reutter, *Analyse einer römischen Pomade*. Es handelt sich um den Inhalt einer in den Ausgrabungen von Locämo aufgefundenen gläsernen, römischen Amphora. Aus den Untersuchungsergebnissen läßt sich folgern, daß die Pomade durch Maceration von Terpentin und Styrax mit Wein und Versetzen der Maceration mit einem öligen Extrakt der Hennapflanze, möglicherweise auch anderer aromatischer Pflanzen, sowie mit Wachs und tierischen Fetten hergestellt worden ist. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 53. 130—32. 4/3.) DÜSTEBEHN.

Lehr- und Versuchsgasanstalt des Deutschen Vereins von Gas- u. Wasserfachmännern an der Technischen Hochschule Karlsruhe, *Berichte über Gas-kohlen*. (Vgl. auch C. 1914. I. 1612.) Untersuchungsergebnisse über die Ruhrkohle: AUGUSTE VIKTORIA. (Journ. f. Gasbeleuchtung 57. 380. 18/4. 1914.) PFLÜCKE.

Patente.

Kl. 8 m. Nr. 283356 vom 17/12. 1911. [10/4. 1915].

B. Wedekind & Co., m. b. H., Uerdingen, *Verfahren zum Färben mit Küpenfarbstoffen*. Küpenfarbstoffe, wie Indigo und seine Derivate, Farbstoffe der Thio-

indigrotreihe, Algoldfarben, sind in stande, in Ggw. von Magnesiumhydroxyd aus wss. Suspensionen ihrer in W. nur wl. Magnesiumleukoverbb. gleichmäßig auf die Faser zu ziehen. Die Aufnahme des Farbstoffes erfolgt viel vollständiger als bei von l. Alkalileukoverbb., wobei bekanntlich stets mit überschüssigem Farbstoff in der Küpe gearbeitet werden muß. Die Magnesiaküpen eignen sich besonders für Wolle und Seide, welche bekanntlich Alkali schlecht vertragen. Da die Bindung der Magnesiumleukoverb. der Küpenfarbstoffe mit der Faser zuerst nur lose ist, läßt sich der Farbstoff durch leichtes Umziehen oder Klotzen des Gutes, bezw. durch mechanische Zirkulation der Flotte gut egalisieren, bevor die festere Farbstoffverb. zustande kommt. Wichtig ist auch, daß bei den für die Methode charakteristischen kurzen Flotten die Dimensionen der Kufen sich klein gestalten.

Kl. 12_q. Nr. 283271 vom 6/4. 1913. [9/4. 1915].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von 4-Aminodiphenyl-3-sulfosäure und deren in 4'-Stellung substituierten Derivaten, darin bestehend, daß man die Benzidin-3-monosulfosäure, zweckmäßig in fein verteilter Form, mit 1 Äquivalent Nitrit und schwacher, verd. S. in die Monodiazoverb. überführt und in dieser die Diazogruppe nach bekannten Methoden durch Wasserstoff, Halogen, Hydroxyl oder andere Atomgruppen ersetzt. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von 4-Amino-4'-chloridiphenyl-3-sulfosäure (weißes Pulver), von 4-Aminodiphenyl-3-sulfosäure (weißes Pulver), von 4-Amino-4'-oxydiphenyl-3-sulfosäure (weißes Pulver, wl. in W.), von 4-Amino-4'-cyandiphenyl-3-sulfosäure (gelblichweißes Pulver) und von 4'-Äthylthio-4-aminodiphenyl-3-sulfosäure (weißes Pulver, färbt sich an der Luft leicht dunkel). Die Diazoverb. sowohl der 4-Aminodiphenyl-3-sulfosäure als auch der in der 4'-Stellung substituierten Derivate sind gelblichbraun gefärbt. Die Aminodiphenylsulfosäure, bezw. ihre Derivate, sowie auch die Monodiazoverb. der Benzidin-3-sulfosäure selbst sollen zur Darst. von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Kl. 16. Nr. 283253 vom 18/3. 1913. [7/4. 1915].

Heinrich Stein, Berlin-Schöneberg, Düngemittel, bestehend aus zerkleinerter und gemahlener Schlacke der Mangan-, Ferromangan- und Spiegeleisenverhüttung.

Kl. 16. Nr. 283284 vom 28/9. 1913. [10/4. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 277705; C. 1914. II. 901.)

Chemische Fabrik Rhenania, Aachen, und Anton Messerschmitt, Stolberg, Rhld., Verfahren zur Herstellung von Kali und Phosphorsäure in aufgeschlossener Form enthaltenden Düngemitteln. Es wurde gefunden, daß man nicht notwendig an die in dem Hauptpatent angegebenen Kalkmengen gebunden ist, sondern daß man mit geringeren Kalkmengen auskommen kann, wenn man den Kalk zum Teil durch geringe Mengen von Alkali, vorzugsweise Soda, ersetzt. Das zugesetzte Alkali wirkt erleichternd auf den Reaktionsverlauf ein.

Kl. 22_e. Nr. 283365 vom 25/11. 1913. [10/4. 1915].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus peri-Naphthindandion, darin bestehend, daß man *peri-Naphthindandion*, seine Substitutionsprodd. oder Derivate mit alkal. Kondensationsmitteln behandelt. Das Kondensationsprod. aus *peri-Naphthindandion* (das auch durch Einw. von Malonylchlorid auf Naphthalin bei Ggw. von Aluminiumchlorid dargestellt werden kann) stellt im trockenen Zustand ein violett-schwarzes Pulver dar, das beim Reiben starken Metallglanz annimmt und in den üblichen organischen Lösungsmitteln unl. ist; in siedendem Chinolin etwas l. mit

rotvioletter Farbe. Es wird von verd. Sodalsg. mit intensiv rotvioletter Farbe aufgenommen; aus dieser Lsg. fällt Salzsäure den Körper in Form eines violetten Nd. wieder aus. Die alkal. Lsgg. geben auf Zusatz von Hydrosulfit eine leuchtend carminrote Küpe mit sehr starker orangefarbener Fluorescenz. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist rein blau. Die h. alkal. Lsgg., z. B. die Lsg. in Schwefelnatrium, liefern auf Baumwolle violette Färbungen.

Kl. 28a. Nr. 283285 vom 20/9. 1913. [12/4. 1915].

Elektro-Osmose, Akt.-Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft), Frankfurt a/M., *Verfahren zur Gerbung, Imprägnierung usw. von Stoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die zu behandelnden Stoffe aufnehmende und die wirksamen Substanzen enthaltende Fl. zwischen Diaphragmen der Einw. des elektrischen Stromes unterwirft, wobei man den Umlauf der Fl. durch Rühren o. dgl. unterstützen kann.

Kl. 30i. Nr. 283340 vom 13/3. 1913. [13/4. 1915].

F. & M. Lautenschläger, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zum Desinfizieren mittels Formaldehyds in geschlossenen Vorrichtungen*. Es wird der Formaldehyd mit dem eine größere Dichte als Luft besitzenden Dampf von Aceton, Methylalkohol oder einer ähnlichen, unter 100° bei Atmosphärendruck sd. Fl. gemischt und die Mischung durch die Desinfektionsvorrichtung geleitet, wobei sie die in der benutzten Vorrichtung u. den zu desinfizierenden Gegenständen befindliche, spezifisch leichtere Luft verdrängt.

Kl. 30i. Nr. 283341 vom 17/12. 1913. [12/4. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 283340; s. vorst. Ref.)

F. & M. Lautenschläger, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zum Desinfizieren mittels Formaldehyds*, dadurch gekennzeichnet, daß das formaldehydhaltige Dampf-gemisch durch Erhitzen acetonischer oder alkoh. Lsgg. des Formaldehyds erzeugt wird.

Kl. 42i. Nr. 283458 vom 7/7. 1914. [16/4. 1915].

Leo Ubbelohde, Karlsruhe i. B., *Verfahren und Apparat zur kontinuierlichen Bestimmung des spezifischen Gewichts von Gasen*, dadurch gekennzeichnet, daß das zu prüfende Gas durch eine Gasuhr und eine Düse, ein Vergleichsgas, z. B. atmosphärische Luft, durch eine zweite Gasuhr und eine zweite Düse gesaugt wird, in beiden Fällen durch die gleiche Druckdifferenz, u. daß der Gangunterschied beider Uhren durch ein Differentialgetriebe aufgezeichnet wird.

Kl. 53c. Nr. 283346 vom 4/9. 1912. [10/4. 1915].

(Die Priorität der norwegischen Anmeldung vom 4/9. 1911 ist anerkannt.)

Andreas Quale, Narvik, *Verfahren zur Konservierung von Nahrungsmitteln, insbesondere von Fischen, durch Verpacken in Torf*. Es wird Rohtorf aus den tieferen Schichten des Moores verwendet.

Kl. 53i. Nr. 283347 vom 31/8. 1912. [14/4. 1915].

Eduard Rudolf Besemfelder, Charlottenburg, *Verfahren zum Eindampfen oder zum Trocknen von Flüssigkeiten*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fl. der Einw. eines Dampfstromes einer anderen Fl. aussetzt, welcher die Feuchtigkeit der einzudampfenden oder zu trocknenden Fl. bei einer unter dem Kp. der letzteren liegenden Temp. mit sich führt. Dieses Verf. kommt insbesondere dort vorteilhaft zur Anwendung, wo es sich um das Trocknen, bezw. Eindicken wärmeempfindlicher, bezw. zersetzlicher Fl. oder Lsgg., beispielsweise Eiweiß, Milch, Malzextrakt usw., handelt.

Kl. 55a. Nr. 283461 vom 2/12. 1913. [14/4. 1915].

A. Gasser, Neumühle, Gemeinde Ratzenried, Württemberg, *Verfahren zur Herstellung einer bildsamen Masse aus Torf und Holz*. Der Torf wird mit dem Holz zusammen gleichzeitig geschliffen u. die so gewonnene M. hierauf in derselben Weise wie Holzstoff weiter verarbeitet.

Kl. 55b. Nr. 283290 vom 17/9. 1913. [10/4. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 279517; C. 1914. II. 1215.)

Carl Braun, München, *Verfahren zur Erzeugung von hellfarbigem und leicht bleichbarem Zellstoff aus Rotbuchenholz*. Es wird das zerkleinerte Holz im Kocheer unter Druck, bei bis zu 150° ansteigender Temp. mit Laugen von Calcium- oder Magnesium- oder Alkalibisulfit gekocht, wobei die Alkalimenge so groß gewählt wird, daß eine genügende Bindung der beim Kochprozeß entstehenden sauren Abbauprodukt. erfolgt.

Kl. 78c. Nr. 283330 vom 10/10. 1912. [10/4. 1915].

Dynamit-Akt.-Ges. vormals Alfred Nobel & Co., Hamburg, *Verfahren zur Abkürzung der Scheidung des Nitroglycerins von der Abfallsäure*. Es kann eine außerordentlich weitgehende Abkürzung des Scheidungsvorganges des Nitroglycerins ohne lästige Nebenerscheinungen dadurch erreicht werden, daß man durch geeignete Zusätze dafür sorgt, daß zu Beginn der Scheidungsoperation sich Kieselgas in feinsten Verteilung in der Abfallsäure entwickelt. Die feinen Gasbläschen lockern gewissermaßen das Nitriergemisch auf, bringen durch ihren Auftrieb Bewegung in dasselbe u. bewirken ein rascheres Aufsteigen der durch die Rührung in der S. emulgierten Nitroglycerintröpfchen nach der Oberfläche. Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, Fluornatrium mit etwa 8–10% seines Gewichtes an fein geschlemmter leichter Kieselgur zu vermischen und von dieser Mischung etwa 20 g für 100 kg Glycerin einige Minuten (etwa 5–6 Min.) vor Beendigung der Operation der Charge zuzusetzen. Auf diese Weise wird die Scheidung auf etwa ein Drittel der normalen Dauer abgekürzt. Dieselbe Wrkg. wie Gemische von flußsauren Salzen mit Kieselsäure bringen ebenso auch einheitliche Stoffe hervor, die mit konz. SS. direkt Kieselfluor zu bilden imstande sind, z. B. kieselfluorwasserstoffsäure Salze.

Kl. 85a. Nr. 283468 vom 20/3. 1914. [17/4. 1915].

Reinhard Wolfert, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von destilliertem Wasser*, dadurch gekennzeichnet, daß das zu destillierende W. mittels Dampfstrahles, Düse und Diffusors unter Vakuum zur Verdampfung gebracht wird u. die erforderliche Verdampfungswärme durch ein Rohrsystem zugeführt wird, und daß die bei der Verdampfung sich bildenden Wasserdämpfe mittels Dampfstrahlpumpe in einen Kondensator, etwa den Kondensator einer Kraftmaschine, gedrückt werden, wobei die Wärme des Betriebsdampfes zu Heizzwecken fast vollständig ausgenutzt und gleichzeitig das durch die Verdunstung abgekühlte Wasser zu verschiedenen Kühlzwecken benutzt werden kann.

Bibliographie.

Arbeiten des Laboratoriums für die technische Moorverwertung an der K. Technischen Hochschule zu Hannover. Herausgegeben von G. Keppeler. Band I.

Heft 1. Braunschweig 1914. Lex. 8. XVI und 102 SS. mit 5 Tafeln und 13 Figuren. Mark 8.

Inhalt: **KEPPELER**, G., Aufgaben der technischen Moorverwertung. — **BIRK**, C., Das Tote Moor am Steinhuder Meer (mit 5 Tafeln).

Enzyklopädie der Technischen Chemie. Herausgegeben von **F. Ullmann**. (Etwa 10 Bände.) Wien 1914. gr. 8 mit Figuren. Lieferung 8—10: SS. I—VIII u. 321—800 (von Bd. II). Jede Liefg. Mark 5,50.

Band II (Äthyläther—Braunkohle), jetzt vollständig, 808 SS. mit 330 Fig. — Bd. I: 824 SS. mit 295 Fig. Jeder Band in Halbleder gebunden Mark 32.
Erdmann-König, Grundriß der allgemeinen Warenkunde, unter Berücksichtigung der Technologie u. Mikroskopie. 15. Auflage, neubearbeitet von **E. Remenovskij**. Leipzig 1915. gr. 8. XXXII u. 954 SS. Mark 20.

Gardiner, G. G., Chemical Analysis, qualitative and quantitative. London 1914. 8. 504 pg. cloth. Mark 7,80.

Handbuch der Biochemischen Arbeitsmethoden. Herausgegeben von **E. Abderhalden**. (10 Bände.) Bd. VIII. Wien 1915. gr. 8. XIII und 684 SS. mit 298 Figuren. Mark 30.

Band I—VII. 1909—1913. 5298 SS. mit 1 farbigen Karte und 1853 Fig. Mark 290; mit Bd. X erscheint ein Generalregister über das ganze Handbuch.

Kühl, H., und **Knothe**, W., Die Chemie der hydraulischen Bindemittel. Wesen und Herstellung der hydraulischen Bindemittel. gr. 8. Leipzig 1915. XVI und 349 SS. mit 51 Figuren. Mark 12.

Liebreich, E., Rost und Rostschutz. Braunschweig 1914. 8. IV u. 112 SS. mit 22 Figuren. Mark 3,20.

Meigen, W., Übungsbeispiele zur quantitativen Analyse. 2. Auflage. Freiburg 1915. 8. VIII u. 103 SS. Halbleinenband. Mark 3.

Meyer, V., und **Jacobson**, P., Lehrbuch der Organischen Chemie. Herausgegeben von **Jacobson**. Bd. II. Tl. 3: Heterocyclische Verbindungen, bearbeitet von **Jacobson**. (1. und 2. Aufl.) Abteilung 1. Leipzig 1915. gr. 8. SS. 1—352. Mark 10.

Band II. Teil 1 u. 2 (Isocyclische Verbindungen). 1902—1903. 1096 u. 678 SS. Mark 44,50. — Bd. I (Allgemeiner Teil; Verbindungen der Fettsreihe.) 2. Aufl., 2 Teile. 1907—1913. 1076 u. 1546 SS. Mark 70.

Treadwell, J. P., Trattato di Chimica Analitica. 2. edizione. Volume II: Analisi quantitativa. Milano 1914. 8. XX e 750 pg. c. 1 tavola e figure. Mark 15.

Tschermak, G., Lehrbuch der Mineralogie. 7., vermehrte Auflage, bearbeitet von **F. Becke**. Wien 1914. gr. 8. XII u. 738 SS. mit 2 Farbendrucktafeln und 900 Figuren. Mark 20.

Tschirch, A., Handbuch der Pharmakognosie. (2 Bände in etwa 40 Lieferungen.) Leipzig 1914. gr. 8 mit Tafeln u. Figuren. — Liefg. 37 u. 38: SS. 1161—1209 (von Bd. II) mit 7 Tafeln. Jede Liefg. Mark 2.

Band I (Allgemeine Pharmakognosie). 1910. 1082 SS. mit 42 Tafeln und Figuren. Mark 36.

Valentiner, S., Die Grundlagen der Quantentheorie in elementarer Darstellung. Braunschweig 1914. 8. VII u. 67 SS. mit 8 Figuren. Mark 2,60.

— Anwendung der Quantenhypothese in der kinetischen Theorie der festen Körper und der Gase; in elementarer Darstellung. Braunschweig 1914. 8. V und 72 SS. mit 4 Figuren. Mark 2,60.

Vogt, J. G., Die Relativitätstheorie der Physik. Brackwede 1914. 8. 74 SS. Mark 1.