

Anorganische Chemie.

C. Stasescu, *Dispersion der Luft und des Sauerstoffs im Ultrarot*. Die Methode war die des Minimums der Ablenkung. Bei Luft ist der auf 0° u. 760 mm reduzierte Brechungsexponent für $\lambda = 10000$ Angströmeinheiten $n = 1,000290$, für $20000-40000$ A.-E. $n = 1,000289$. Bei O_2 ist für $10000-30000$ A.-E. $n = 1,000265$. (Bulletin de la Section scientifique de l'Académie romaine 3. 211—16. 13/2. [22/1.] Tübingen. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Louis Ancel, *Über eine besonders lichtempfindliche Form des Selen. Anwendung zur Herstellung von Selenzellen für die Photometrie*. Wird glasiges Se bei 220° geschmolzen, darauf rasch unter Druck abgekühlt, so verwandelt es sich plötzlich in eine neue, aus feinen, grauen, sehr schwach violett schimmernden Krystallen bestehende Form, welche in photoelektrischer Beziehung äußerst empfindlich, aber leider auch sehr unbeständig ist. Um diese außerordentlich lichtempfindliche Form des Se benutzen und aufbewahren zu können, ist es zu empfehlen, die grauen Krystalle in eine Art von fester Lsg. aus glasigem Se einzubetten. — Im Anschluß hieran wird die Herst. von Selenzellen für photometrische Zwecke genau beschrieben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 10—14. 5/1.) DÜSTERBEHN.

Eugen Deiß, *Bemerkung zu der „Vorläufigen Notiz über kolloide Arseniate“ von G. Klemp und J. Gyulai*. (Vgl. S. 726.) Vf. weist darauf hin, daß von ihm (Kolloid-Zeitschrift 14. 139; C. 1914. I. 1877) durchsichtige *Manganoarsenatgallerten* bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen u. Essigsäure u. Verwendung von KH_2AsO_4 statt Na_2AsO_4 -Lsg. erhalten wurden. (Kolloid-Zeitschrift 16. 16. Jan. 1915. [17/12. 1914.] Berlin-Steglitz.) GROSCHUFF.

E. Rengade und N. Costeanu, *Über die wasserfreien Sulfide der Alkalimetalle*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1913. I. 2093; 1914. I. 1735.) Nachzutragen ist folgendes. Lösungswärme des *Kaliumsulfids* in W. = 22,5 Cal., des *Caesiumsulfids* = 27,3 Cal. — Bildungswärmen: K_2 fest + S fest = K_2S fest = +87,3 Cal., Cs_2 fest + S fest = Cs_2S fest = +86,9 Cal. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 717—23. 5/8. 1914.) DÜSTERBEHN.

A. Johnsen, *Optisches Drehungsvermögen von Lithiumsulfatmonohydrat*. Bei der Fortsetzung begonnener Arbeiten (S. 78) kam es darauf an, *große, homogene Krystalle zu züchten*. Vf. beschreibt den benutzten, für alle zwischen $+20$ u. 65° nicht zu swl. Krystallarten bei beliebigen Tempp. verwendbaren App., der im wesentlichen darin besteht, daß ein Krystall mit Akkumulatorenvergußmasse (Akkumulatorenengesellschaft m. b. H. „Varta“, Hamburg 5, Hansaplatz 2) unten an einen horizontalen, durch einen Heißluftmotor gedrehten Rührer gekittet wird, während ein anderer Rührer für die Bewegung des W. von unten nach oben sorgt. Mit diesem App. wurden in 3 Wochen bis zu 1 cm dicke Krystalle erhalten. Vorzügliche Spaltbar-

keit nach {101}. Optisch negativ. $2E_{Na} = 137^{\circ} 54' \pm 2,7 \cdot 2V_{Na} = 78^{\circ} 24' \pm 2'$. Wegen der Methode zur Best. der Drehung muß auf das Original verwiesen werden. Als Mittel des Drehungsvermögens pro 1 mm ergab sich $\alpha_{Na} = 1^{\circ} 48' \pm 39'$. Die Drehung ist in der Richtung beider Achsen gleichsinnig u. gleichgroß. Diejenigen Krystalle, die den analogen Pol der Pyroelektrizität rechts haben, sind rechtsdrehend, die anderen linksdrehend. Der absolute Drehungsbetrag ist für die Längeneinheit in allen Krystallen gleich. Macht man den Analysator zirkularpolarisierend, so zeigen im Na-Licht die Rechtser eine rechte, die Linkser eine linke Spirale. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1915. 233—43. 15/4. Kiel.) ETZOLD.

N. Puschin, E. Dischler und M. Maximenko, *Darstellung von Aluminium aus russischen Mineralien*. Die Vf. versuchten, aus dem im Uralgebirge vorkommenden Mineral *Sojmonit* (Al_2O_3 63%, SiO_2 13%, Fe_2O_3 18%, CaO 3%, MgO 1%) *Al* zu gewinnen. Das fein gepulverte Mineral wurde bei ca. 1200° mit Soda verschmolzen; die Schmelze wurde mit h. W. extrahiert. Das so gewonnene Aluminat wurde mittels CO_2 in Oxyd übergeführt. Zwecks Überführung des Aluminiumoxyds in Al_2OF_4 (das Oxyd enthält 1% SiO_2) wurde zum Al_2O_3 in einem Bleieimer HF portionsweise zugesetzt. Das Gemisch des Al_2OF_4 (3 g-Mol.) mit NaF (6 g-Mol.) erwies sich als ein ausgezeichnete Elektrolyt. Bei einer Stromstärke von 2 bis 3 Amp. auf 1 ccm der Anodenoberfläche war es möglich, aus diesem Gemisch das *Al* kontinuierlich darzustellen, mit einer Ausbeute, wie sie in der Großindustrie erreicht wird. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1347—65. 28/11. 1914.)

SCHÖNFELD.

A. Villiers, *Über das Mangansulfid und die Bestimmung dieses Metalles*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 758—62. 20/8.—20/10. 1914. — C. 1914. II. 862.)

DÜSTERBEHN.

W. Fischer, *Über Mangansulfide*. Zwecks Darst. des grünen Mangansulfids wurde die Fällungsrk. in folgender Weise ausgeführt. Zu einer sd. Lsg. von frisch dargestelltem NH_4SH u. 3 g NH_4Cl in 50 ccm *W.* wurde unter starkem Umrühren (mittels eines Propellers) eine verd. $MnCl_2$ -Lsg. tropfenweise zugesetzt; das verdampfende NH_4SH wurde durch frisches ersetzt. Zunächst bildet sich ein grauweißer Nd., der nach weiterem $MnCl_2$ -Zusatz dunkler und schließlich intensiv grün wird. Durch Erhöhung der Fällungsgeschwindigkeit kann man *rosafarbenes MnS* erhalten, welch letzteres manchmal bei längerem Kochen in die grüne Modifikation übergeht. Starkes Umrühren und langsame Fällung sind also wesentliche Faktoren bei der Darst. des grünen *MnS*. $MnSO_4$, $Mn(NO_3)_2$, $Mn(CH_3 \cdot COO)_2$ und $Mn(ClO_4)_2$ verhalten sich genau so, wie $MnCl_2$. Bei Abwesenheit von NH_4Cl unter sonst gleichen Bedingungen bildete sich immer das grüne Sulfid. Ein intensiv grünes Sulfid erhält man durch Versetzen der $NH_4SH \cdot NH_3$ -Lsg. mit einer Lsg. von $MnCl_2$ in NH_3 (+ NH_4Cl). Der Nd. bildet sich bei dieser Areitsweise nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit; ähnlich wirkt NH_4 -Oxalat. NH_3 und NH_4 -Oxalat begünstigen, danach die B. des grünen Sulfids, während NH_4Cl einen verzögernden Einfluß ausübt. Bei einer genügenden NH_3 -Konzentration bildet sich grünes *MnS* auch bei Zimmertemp. Das grüne *MnS* besteht aus kleinen isotropen Krystallen. Große Krystalle können auf folgendem Wege dargestellt werden: Zu einer k. Lsg. von 75 ccm NH_3 (0,895), 125 NH_4SH (aus 2,5% ig. NH_3) und 5 g NH_4Cl gibt man unter Umrühren eine Lsg. von $MnCl_2$ und NH_4Cl in NH_3 . Nach Zusatz einer gewissen Menge $MnCl_2$ wird die über dem Nd. befindliche Lsg. vorsichtig abgossen; dann gibt man frisches NH_3 , NH_4SH usw.; es resultieren schwarze Krystalle mit grünem Strich (Oktaeder und Ikositetraeder); das krystallisierte Sulfid entspricht genau der Formel *MnS*. Die verzögernde Wrkg. des NH_4Cl und sämtlicher NH_4 -

Salze (mit Ausnahme des Oxalats) auf den Übergang des roten MnS in die grüne Form macht sich nur dann bemerkbar, wenn diese Salze vor der Fällung mit NH_4SH zugesetzt wurden; gibt man NH_4Cl usw. nach der Fällung hinzu, so verhält es sich ganz indifferent. NaCl , Na_2SO_4 , MgCl_2 , Na-Acetat, Na_3PO_4 , Hydrazinsulfat usw. sind ohne Einfluß auf die Umwandlung des MnS. Von einer bestimmten NH_3 - u. Mangansalzkonzentration angefangen, ist die Umwandlung des roten MnS von der Fällungsgeschwindigkeit mit NH_4SH abhängig. Je größer die Konzentration, desto langsamer muß die Fällung vorgenommen werden, um eine schnelle Umwandlung zu erreichen. In verd. Lsgg. ist das Umgekehrte der Fall: das grüne Sulfid resultiert bei rascher Fällung. Bei der Darst. von grünem MnS mittels $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ verhält sich NH_4Cl etwas anders, als bei der Fällung mit NH_4SH ; NH_4Cl verzögert auch hier die Umwandlung, ohne sie jedoch bei hohen Konzentrationen zu verhindern (was bei NH_4SH der Fall ist). Verwendet man bei der Darst. von MnS NaOH und NaSH oder Na_2S statt NH_4SH , so kann die grüne Modifikation in keinem Falle dargestellt werden, auch nicht in Ggw. von Oxalaten. Zur Aufklärung dieses Verhaltens unters. Vf. die Gleichgewichtsreakk.:



Bei der Rk. bildet sich eine bas. Verb. $\text{MnS} \cdot \text{Mn}(\text{OH})_2$. Das grüne Sulfid kann nicht dargestellt werden, weil nicht das ganze Mn als MnS abgeschieden wird. Bei hohen NaOH-Konzentrationen bildet sich ein weißer bas. Nd.; dieser geht unter der Einw. von NH_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ restlos in grünes MnS über. Nimmt man die Fällung des Mn mit Na_2S in Ggw. von NH_3 , NH_4SH oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ vor, so verhindert NaOH nicht die B. des grünen Sulfids. *Hydroxylamin-HCl* wirkt stark lösend auf MnS ein; die Löslichkeit des grünen Sulfids ist geringer in Ggw. von NH_3 . Wird das in Ggw. von NH_3OH erhaltene rote Sulfid mit W. gründlich ausgewaschen u. darauf mit NH_3 und NH_4SH oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ behandelt, so geht es schnell in die grüne Form über. Bei Ggw. des Luft-O übt NH_2OH eine stark oxydierende Wirkung aus auf MnS, selbst in Ggw. eines $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Überschusses. Im H-Strom findet keine Oxydation statt. — Versetzt man die festen Mangansalze mit viel NH_3 und NH_4SH oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, so bildet sich zunächst rotes Sulfid, welches schnell in das grüne umgewandelt wird. Gibt man zuerst $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ und dann NH_3 , so findet der Übergang nicht statt. Abweichend verhält sich MnCO_3 : das im H-Strome getrocknete Salz geht unter Einw. von NH_3 u. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ schnell in grünes Sulfid über. Wird jedoch das frisch gefällte und im H-Strome gewaschene Carbonat mit NH_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ behandelt, so bildet sich ausschließlich die rote Modifikation. — Von größtem Einfluß auf die Zus. des grünen Sulfids ist 1. die Konzentration des NH_3 , 2. Ggw. von NH_4Cl , 3. die Zeit, während welches der Nd. mit der Mutterlauge in Berührung war. Das Sulfid bildet folgende Verb.: $\text{MnS} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $3\text{MnS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und die anhydrische Verb. MnS . Bei Fällung des MnS unter Luftzutritt erhält man S-haltige Ndd. (bis 2% S). D. der MnS-Krystalle 4,03 (im Mittel).

Die Zus. des mit NH_4SH erhaltenen amorphen roten MnS ist unkonstant; die Ndd. enthalten mehr S als dem MnS entspricht, sie enthalten wahrscheinlich einen Teil des S in Form von $\text{Mn}(\text{SH})_2$. Die mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ erhaltenen Ndd. entsprechen der Zus. $\text{MnS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Mit Na_2S gefällte Ndd. enthalten weniger S; es resultierte ein Gemisch $\text{MnS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Durch starkes Zerreiben geht das rote Sulfid in das grüne Sulfid über, ebenso beim Erwärmen im H-Strome. — Darst. von MnS in saurer Lösung. Beim Einleiten von H_2S in die konz. Lsg. des Mangansalzes in Ggw. von $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ bildet sich rotes MnS; der Nd. ist *krystallinisch*. Aus saurer Lsg. dargestelltes Sulfid unterscheidet sich von dem aus alkal. Mitteln gewonnenen Sulfide durch Luftbeständigkeit. Die orangefarbenen und roten Sulfide verlieren beim Trocknen an der Luft

den ganzen H_2O -Gehalt. Das rote, aus saurer Lsg. gewonnene Sulfid gelatiniert nicht beim Waschen mit W. (Unterschied vom in alkal. Lsg. dargestellten Sulfid). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1481—1519. 28/11. Chem. Lab. Techn. Hochschule, Riga.) SCHÖNFELD.

W. Fischer, *Trennung des Mangans in Form des Sulfids von Alkali- und Erdalkalimetallen.* (Vgl. vorst. Ref.) Man versetzt 100—200 ccm der zu unters. Lsg. mit 5—15 g NH_4Cl und 50—60 ccm NH_3 (0,895). Aus einem Tropftrichter läßt man 50—100 ccm NH_4SH (aus 2,5%ig. NH_3) zufließen im Laufe von 10 bis 15 Min. Der Übergang des MnS in die grüne Form vollzieht sich meistens während der Fällung. Andernfalls läßt man den verschlossenen Kolben einige Zeit stehen. Nachdem das ganze Sulfid in die grüne Form übergegangen ist, verd. man mit 500—700 ccm ausgekochtem und abgekühltem W. und filtriert. Nach Waschen mit verd. NH_4Cl -haltigen NH_4SH wird das Mn im H-Strom als Sulfid best., oder man löst den Nd. in verd. HCl und fällt als Phosphat. Bei Ggw. von viel NH_3 ist das zunächst entstehende körperfarbene MnS so dicht, daß es sofort (vor der Umwandlung in die grüne Form) filtriert und weiterbearbeitet werden kann. Will man die B. des grünen Sulfids vermeiden, so gibt man vor der Fällung 0,5—1 g $NH_2OH \cdot HCl$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1519—26. 28/11. Chem. Lab. Techn. Hochschule, Riga.) SCHÖNFELD.

F. Ducelliez und A. Raynaud, *Über die Darstellung des wasserfreien Nickelbromids und eine seiner Verbindungen mit Äther.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 727—28. 5/8. 1914. — C. 1914. II. 609.) DÜSTERBEHN.

J. B. Senderens und Jean Aboulenc, *Über die Verwendung des Nickels und seiner Oxyde in der Katalyse.* Vf. erörtern, zum Teil an der Hand eigener Verss., die Streitfrage, ob bei der katalytischen Reduktion dem metallischen Ni oder einem Oxyd desselben die katalysierende Wrkg. zuzuschreiben sei, wobei sie zu folgenden Ergebnissen gelangen. Das fein verteilte metallische Ni ist ein hydrierender Katalysator, welcher sich sowohl für das nasse, als auch für das trockene Verf. der katalytischen Reduktion eignet. Die Nickeloxyde scheinen für die Reduktionen auf trockenem Wege ungeeignet zu sein; bei den Hydrierungen auf nassem Wege besitzen sie dagegen eine ausgesprochene Wirksamkeit, welche man nicht der Ggw. von reduziertem Ni zuschreiben kann, und welche sich äußert, gleichviel welche Oxydationsstufe sie einnehmen.

Aus den Verss. der Vf. ergibt sich, daß für die Nickeloxyde, wie für das metallische Ni die katalytische Wirksamkeit von der Art ihrer Herst. abhängt, so daß die Oxyde sich bald dem Metall überlegen, bald unterlegen zeigen. Mit dem von ihnen benutzten Oxyd konnten Vf. leicht cyclische Verbb. mit Äthylverbindungen anderer Art als die Phenole reduzieren, und zwar unter Bedingungen, wo das Metall nur eine unwesentliche oder gar keine Reduktion bewirkte. Es ist jedoch möglich, daß ein noch aktiveres Metall gleichfalls diese Reduktion ermöglichen würde. Es erscheint daher schwierig, einen Unterschied in der katalytischen Wirksamkeit des Ni und seiner Oxyde aufzustellen. Das Oxyd besitzt jedoch ohne Zweifel den Vorzug der leichten und einfachen Anwendbarkeit. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 14—19. 5/1.) DÜSTERBEHN.

Fonzes-Diacon, *Über die basischen Kupfersulfate.* Das von SMITH beschriebene blaue Sulfat, $CuSO_4 \cdot 3CuO \cdot 5H_2O$, hat Vf. in folgender Weise erhalten. Gibt man Sodalsg. in wss. $CuSO_4$ -Lsg., so bildet sich unter CO_2 -Entw. zuerst das grüne Tetrahydrat, $CuSO_4 \cdot 3CuO \cdot 4H_2O$. Das Gas löst sich zum Teil und hält eine geringe Menge

von Kupfercarbonat in Lsg.; filtriert man die Fl. und läßt das Filtrat an der Luft stehen, so scheidet sich ein leichter, hellblauer, in der Mutterlauge beständiger Nd. ab, der nach dem Trocknen über H_2SO_4 oder bei 100° der Zus. $CuSO_4 \cdot 3CuO \cdot 5H_2O$ entspricht. Erfolgt die Abscheidung des Nd. sehr langsam, so bildet er zu Büscheln vereinigte, blaue Blättchen. Die übrigen basischen Sulfate können als Derivate des Tetracuprisulfats betrachtet werden. Wenn sich letzteres unter gewissen Versuchsbedingungen in Ggw. eines Überschusses von $CuSO_4$ bildet, so fixiert es eine mehr oder weniger große Menge des letzteren unter B. der basischen Sulfate $2CuSO_4 \cdot 3CuO \cdot 5H_2O$ und $3CuSO_4 \cdot 5CuO \cdot 10H_2O$, die aber bei der Behandlung mit W. in das beständigste Sulfat, $CuSO_4 \cdot 3CuO \cdot 4H_2O$, übergehen. — Das gleichfalls von SMITH beschriebene Sulfat, $CuSO_4 \cdot 4CuO \cdot 6H_2O$, scheint in der Bordeauxkupferbrühe enthalten zu sein. Gibt man vorsichtig unter Rühren Sodalsg. in $CuSO_4$ -Lsg., so bildet sich, wenn die Lsg. reich an $CuSO_4$ ist, zuerst das grüne Sulfat, $CuSO_4 \cdot 3CuO \cdot 4H_2O$, sodann bei abnehmender Konzentration das blaue Pentacuprisulfat. Schließlich, wenn die Sodalsg. im Überschuß zugegeben wird, zers. sich diese basischen Sulfate unter B. von malachitgrünem Hydrocarbonat, $CuCO_3 \cdot CuO \cdot 2H_2O$. Die überstehende Fl. scheidet an der Luft in dem Maße, wie sich gel. CO_2 entwickelt, in Ggw. von überschüssigem $CuSO_4$, je nach den Umständen blaues Tetracuprisulfat mit 5 Mol. oder grünes Tetracuprisulfat mit 4 Mol. Hydratwasser ab. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 723—27. 5/8. 1914.)
DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

R. Ciusa und A. Milani, *Über die Reduktion der Aldehyde zu α -Glykolen*. Nach MOUREU (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 473; C. 1902. I. 743) entsteht durch Reduktion von Acetaldehyd mit Magnesiumamalgam entsprechend der Pinakonbildung aus den Ketonen das entsprechende α -Glykol, während TISCHTSCHENKO (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 540. 547; C. 1906. II. 1555. 1556) und andere dies nicht bestätigt fanden, sondern nur das durch Reduktion des Aldols entstehende β -Glykol und dessen Derivate erhalten konnten. Die Vff. haben diese Vers. wiederholt und haben in der Tat durch Reduktion von Acetaldehyd das Butylen- α -glykol in geringer Ausbeute erhalten. Als Hauptprod. entsteht allerdings Butylen- β -glykol neben A. und Aldol. Ebenso konnte durch Reduktion von Propionaldehyd in geringer Menge Hexylen-3,4-glykol neben viel 2-Methylpentylen-1,3-glykol gewonnen werden.

Acetaldehyd liefert mit Magnesiumamalgam in Ä. neben viel Butylen-2,4-glykol, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ (Kp. 203—204°), in geringer Menge Butylen-2,3-glykol, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, Kp. 184—186°, das durch Oxydation zu Dimethylglyoxal und Überführung in das Phenylurethan identifiziert wurde. Propionaldehyd liefert bei gleicher Behandlung neben viel 2-Methylpentylen-1,3-glykol, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2OH$ (Kp. 214°) in geringer Ausbeute Hexylen-3,4-glykol, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Kp. 233—234°. Farblose, ölige Fl. Liefert bei der Oxydation mit Brom im Sonnenlicht Dipropionyl. Benzaldehyd liefert bei der Reduktion mit Magnesiumamalgam in Ä. Hydrobenzoin, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot C_6H_5$ (F. 138°), neben Isohydrobenzoin, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot C_6H_5$ (F. 120—121°). (Gazz. chim. ital. 45. I. 80—85. 18/1. 1915. [5/10. 1914.] Bologna. Chem. Inst. d. Univ.)
POSNER.

E. E. Blaise, *Synthesen mit Hilfe der Organozinkverbindungen. Polyhalogenketone*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1913. I. 510. 1499.) Nachzutragen ist folgendes. Für die Darst. der Cycloacetale eignete sich auch

hier von den 3 SS. — Milchsäure, α -Oxycaprinsäure und α -Oxyisobuttersäure — die letztere am besten. — α -Dichloracetoxypionsäure, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$, F. 67°, Kp.₁₇ 164—167°, Chlorid, Kp.₂₁ 116°. — Chlorid der α -Dichloracetoxycaprinsäure, Kp.₂₈ 147—149° unter geringer Zers. — α -Dichloracetoxisobuttersäure, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$, große Krystalle aus Bzl., F. 95°, ll. in Bzl. u. PAe., all. in A. und Ä., wl. in k. W., schm. unter W. bedeutend unterhalb seines F., ziemlich leicht durch W. verseifbar. — *Oxyisobuttersäurecycloacetal des Dichlormethyläthylketons*, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$, große Krystalle, aus PAe., F. 51°, Kp.₁₆ 124,5—125°, Kp. 236—239° unter geringer Zers., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — α -Dichlormethyläthylketon, $\text{C}_4\text{H}_8\text{OCl}_2 = \text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, kaum stechend riechende Fl., Kp.₃₀ 43—43,5°, Kp.₃₈ 56,5°, Kp.₇₇ 138,5—139°, in völlig reinem Zustande sicher farblos, in der Regel aber, vermutlich infolge der Ggw. einer Spur α -Diketon, hellgelb gefärbt. — *Keton*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$, Kp. 114 bis 115°, Kp.₃₀ 33—34°. — *Keton*, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Kp. 137—138°, Kp.₃₀ 55—56°. — α, β -Dichlormethyläthylketon, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$, Kp.₁₇ 65°. — β -Dichlormethyläthylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$, Kp.₃₀ 30°, Kp. 111—112°.

Trichlormethylmethylketon, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Synthese. α -Trichloracetoxisobuttersäure, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{Cl}_3 = \text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$, aus Trichlorätylchlorid und α -Oxyisobuttersäure bei 75—80°, später bei 100°, Krystalle aus Bzl., F. 117°, zll. in k., ll. in h. Bzl. Chlorid, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3\text{Cl}_4$, Kp.₁₃ 107°, Kp.₁₈ 113°. Anilid, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Prismen aus A., F. 100°, fast unl. in PAe., ll. in Bzl. — *Oxyisobuttersäurecycloacetal des α -Trichlormethylmethylketons*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}_3 = \text{CCl}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$, aus dem vorhergehenden Chlorid u. CH_3ZnJ , farblose Krystalle aus PAe., F. 98—99°, leicht sublimierbar. — α -Trichlormethylmethylketon, $\text{C}_3\text{H}_5\text{OCl}_3 = \text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, durch Verseifen des Cycloacetals mit Essigsäure + HCl bei 100°, farblose, bewegliche, lichtbrechende, etwas campherartig, nicht stechend riechende Fl., Kp.₄₃ 57°, Kp.₅₄ 60°, Kp. 134°. Semicarbazon, Nadeln, F. 140° (Hg-Bad), zers. sich gleich darauf. Unter dem Einfluß von Alkalien zers. sich das α -Trichlormethylmethylketon quantitativ in Chlf. u. Essigsäure. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 728—37. 5/8. 1914.) DÜSTERBEHN.

B. Ciusa und A. Piergallini, *Oxydationen mit Brom unter der Einwirkung des Lichts*. (Gazz. chim. ital. 45. I. 59—64. — C. 1914. II. 1099.) POSNER.

Antonino Clementi, *Einführung des Guanidinkerns in das Molekül der Poly-peptide. Synthese des Guanidoglycylglycins*. Mit Rücksicht auf die physiologisch-chemische Wichtigkeit des Arginins, das als α -Amino- δ -guanidoveraliansäure erkannt worden ist, für den Aufbau der Eiweißkörper, insbesondere der Protamine, hat Vf. die Synthese der einfacheren *Guanidopolypeptide* unternommen.

Glycylglycin liefert mit Cyanamid in wss. Lsg. bei Ggw. von etwas Ammoniak bei gewöhnlicher Temp. *Guanidoglycylglycin*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4 = \text{NH}_2(\text{NH} : \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Weiße Krystalle. Bräunt sich bei 218—220°. Bei ca. 235° Schwärzung und Zers. Unl. in A. und Ä., wl. in W. Biuretprobe und Nitroprussidnatriumprobe verlaufen negativ. (Gazz. chim. ital. 45. I. 56—58. 18/1.; Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. 55—57. 21/1. 1915. [15/10. 1914.] Heidelberg. Physiolog. Inst. d. Univ. von Prof. KOSSEL.) POSNER.

N. Kishner, *Über einige Hydrazone des Cyclohexylhydrazins*. Die Fähigkeit, mit Kohlenhydraten *Hydrazone* zu bilden, ist beim *Cyclohexylhydrazin* viel weniger entwickelt, als beim *Phenylhydrazin*. Von den untersuchten Monosen (*Glucose*, *Fructose*, *Mannose*, *Arabinose*, *Rhamnose*) gaben nur *Arabinose* und *Rhamnose* kry-

stallisierte Hydrazone mit Cyclohexylhydrazin. — *Cyclohexylhydrazon der Mannose* (aus der wss. Lsg. der Mannose mit Cyclohexylhydrazin bei Zimmertemp.); farblose Nadeln, F. 143°, $[\alpha]_D$ (0,5273 g in 10 ccm W. im 10 cm-Rohr: $\alpha_D = +0,14^\circ = +2,65^\circ$. — *Cyclohexylhydrazon der Rhamnose*, Nadeln, F. 123–124°; $\alpha_D = +0,30^\circ$ (0,4071 g in 10 ccm W. in 10 cm-Rohr); $[\alpha]_D = +7,37^\circ$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1409–11. 28/11. 1914. Moskau.) SCHÖNFELD.

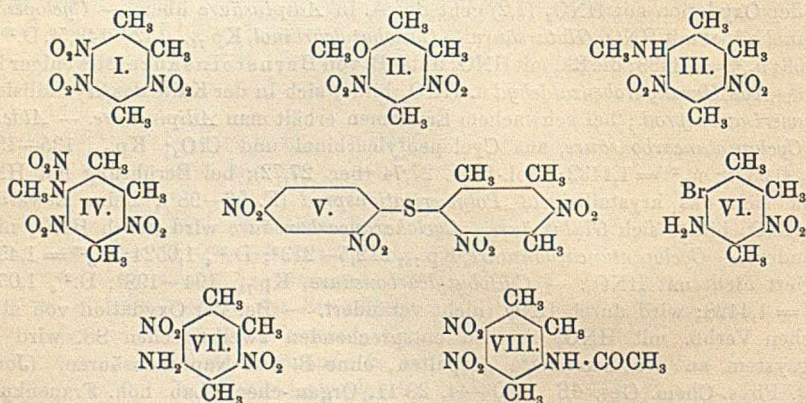
Raphael Ed. Liesegang, *Verteilungsformen des Coffein-Natrium salicylicum*. Bei der Verarbeitung von Coffein-Natrium salicylicum beobachtete Vf. wiederholt Erscheinungen, welche auffallend an „rhythmische Krystallisation“ erinnerten, besonders beim Eintrocknen von Lsgg. auf Glasplatten; jedoch lagen keine kristalline, sondern glasig-gallertige Ausscheidungen (wahrscheinlich Schrumpfungsvorgänge) vor. Ähnliche Schichtungen treten beim Erwärmen einer mit W. versetzten konz. Lsg. auf, sowie bei der Herst. von Lsgg. unter Erwärmen.

Nachtrag bei der Korrektur. Ähnliche Schichtungserscheinungen wie beim Coffein-Natrium salicylicum, wenn auch weniger ausgeprägt, konnte Vf. bei anorganischen Salzlsgg. (z. B. NaCl, MgCl₂, Wasserglas), sowie bei Gelatinelsgg. wahrnehmen. Überträgt man diese Beobachtungen auf geologische Schmelzflüsse, die sich von oben abkühlen, so ergibt sich eine neue Hypothese für scheinbare Schieferung mancher Tiefengesteine. Auch die in der Meteorologie bekannten sprunghaften Übergänge in der Atmosphäre können hier eine neue Erklärung finden. (Kolloid-Zeitschrift 16. 13–16. Jan. 1915. [11/12. u. 26/12. 1914.] Frankfurt a. M.) GROSCHUFF.

S. Nametkin und A. Rushenzowa, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf gesättigte Verbindungen*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 696; C. 1910. II. 1376.) *Cyclohexylcarbinol*, Kp.₇₆₀ 181–183°; D.₄²⁰ = 0,9280; n_D²⁰ = 1,4649. Bei der Oxydation mit HNO₃ (1,2) geht der A. in *Adipinsäure* über. — *Cyclopentylcarbinol* bildet mit HNO₃ *Glutarsäure*. — *Cyclobutylcarbinol*, Kp._{758,5} 142–143,5°, D.₄²⁰ = 0,9156; n_D²⁰ = 1,4438; die Rk. mit HNO₃ unter B. von Bernsteinsäure ist weniger lebhaft. — Aus *Hexahydrobenzaldehyd* u. HNO₃ bildet sich in der Kälte das kristallisierte *Polymerisationsprod.*; bei schwachem Erwärmen erhält man *Adipinsäure*. — *Aldehyd der Cyclopentancarbonsäure*, aus Cyclopentylcarbinol und CrO₃; Kp.₇₄₈ 135–136°; D.₄²⁰ 0,9371; n_D²⁰ = 1,4432; Mol.-Refr. 27,74 (ber. 27,72); bei Berührung mit HNO₃ bildet sich das kristallisierte *Polymerisationsprod.* (F. 96–98°); beim Erwärmen mit HNO₃ bildet sich *Glutarsäure*. *Cyclohexancarbonsäure* wird durch HNO₃ nicht verändert. — *Cyclopentancarbonsäure*, Kp.₇₅₂ 212,5–213°; D.₄²⁰ 1,0524; n_D²⁰ = 1,4532; reagiert nicht mit HNO₃. — *Cyclobutylcarbonsäure*, Kp.₇₅₈ 194–198°; D.₄²⁰ 1,0553; n_D²⁰ = 1,4428; wird durch HNO₃ nicht verändert. — Bei der Oxydation von alicyclischen Verb. mit HNO₃ zu den entsprechenden zweibasischen SS. wird das Ringsystem an der Setenkette gespalten, ohne B. von Naphthensäuren. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1540–44. 28/11. Organ.-chem. Lab. höh. Frauenkurse. Moskau.) SCHÖNFELD.

F. Ducelliez, L. Gay und A. Raynaud, *Über die Bromierung des Benzols, Toluols und Xylols*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 273; C. 1914. I. 1332.) Durch systematische Verss. wurde festgestellt, daß fein pulverisiertes metallisches Mn, ohne sich selbst an der Rk. zu beteiligen, die Bromierung des Bzl. günstig beeinflusst, aber die bereits bekannten Katalysatoren nicht mit Vorteil ersetzen kann. Andererseits bilden die Homologen des Bzl. sehr leicht kernsubstituierte Bromderivate, ohne daß es notwendig ist, sich eines Katalysators zu bedienen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 737–43. 5/8. 1914.) DÜSTERBEHN.

A. Huender, *Untersuchungen über einige Nitro- und Chloridivate des Pseudocumols*. *Trinitropseudocumol* (I.) erhalten durch Nitrieren von Pseudocumol mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$; ll. in Eg., F. 185°. — *Methoxydinitropseudocumol* (II.), aus der Verb. I. in absol. CH_3OH und Na; F. 80°; farblose Krystalle aus A. Bei der Behandlung von Trinitropseudocumol mit Na-Äthylat wird ebenfalls eine NO_2 -Gruppe durch OC_2H_5 ersetzt; die Äthoxyverb. konnte aber nicht isoliert werden. — *Dinitropseudocumidin* ($\text{NH}_2 = 6$), durch Erhitzen der Verb. I. mit methylalkoh. NH_3 auf 120–130°; wl. in konz. HCl ; glänzende Nadeln aus Eg.; F. 183°. — Mit Methylamin erhält man analog die *Verbindung* III.; gelbe Krystalle (aus A.); F. 140°. — *6-Methylnitramino-3,5-dinitropseudocumol* (IV.), aus der Verb. III. mit HNO_3 ; kleine, farblose Krystalle (aus A.), F. 113°. — Vers., die NO_2 -Gruppe der Verb. I. durch S oder S_2 zu ersetzen nach BLANKSMA (Rec. trav. chim. Pays-Bas 20. 121; C. 1901. I. 1363) führten nicht zum Ziele. — *2,3,5-Trimethyl-4,6,2',4'-tetranitrodiphenylsulfid* (V.), erhalten durch Zugabe von Na_2S zu *Chlordinitrobenzol* in A. und behandeln der filtrierten Lsg. mit Trinitropseudocumol; F. 215°, wl. in k. A., l. in h. A. — *5-Brompseudocumol*, erhalten durch Diazotieren von 5-Pseudocumidinbromhydrat und Behandeln der Diazoverb. mit CuBr in HBr , bezw. durch Behandeln von Pseudocumol mit Br und Eisenpulver; F. 72°. — *3-Brompseudocumol*, erhalten aus 3-Pseudocumidin nach SANDMEYER. *Dinitropseudocumidinsulfosäure*, aus Trinitropseudocumol und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. — *3-Nitro-5-pseudocumidin*, aus der Sulfoverb. mit W. bei 130° im Einschmelzrohr; F. 136°. Geht bei der Diazotierung u. Behandlung mit A. in *3-Nitropseudocumol* über, F. 30°. Letztere geht bei der Reduktion mit Fe und H_2SO_4 in *3-Aminopseudocumol* über, Kp_{760} 235°. Aus letzterem erhält man nach SANDMEYER *3-Brompseudocumol*; Öl. — *6-Brompseudocumol*, aus 6-Pseudocumidin (vgl. AUWERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2661) nach SANDMEYER; Öl, Kp_{760} 223°. — *6-Brom-5-pseudocumidin*, aus 5-Pseudocumidin in HCl u. Br; F. 72°.



— *Acetylverbindung*, F. 204°, liefert mit HNO_3 (1,52) *6-Bromnitroacetpseudocumidid*, F. 235°, geht durch Verseifung in *6-Brom-3-nitro-5-pseudocumidin* (VI.) über; F. 150°. — Durch Diazotieren von 6-Brom-5-pseudocumidin erhält man *6-Brompseudocumol* [Kp_{760} 238° (?)]. — *5-Nitropseudocumol*, aus 5-Pseudocumidinnitrat mit NaNO_2 und Cu_2O nach SANDMEYER; F. 70° (vgl. BEILSTEIN, II. 102. 3. Aufl.). Bei der Nitrierung von 5-Nitropseudocumol bildet sich nicht *3,6-Dinitropseudocumol* (SCHULTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3602; C. 1909. II. 1845), sondern *Trinitropseudocumol*. *5-Acetpseudocumidid*, aus Pseudocumidin u. Eg.; F. 162°. — *Dinitropseudocumidin* (VII.), aus der Acetylverb. mit H_2SO_4 ; gelbe Krystalle aus A., F. 180°. — *Acetylverb.*, aus Acetpseudocumidid mit $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$; F. 162°; wl. in Bzl. und A., ll. in

Aceton. — 3,6-Dinitropseudocumol, durch Diazotieren der Verb. VII., F. 96°. — 3,5-Dinitropseudocumol, durch Diazotieren von Dinitropseudocumidin; F. 72°. — 5-Amino-3-nitropseudocumol, durch Behandeln von 3,5-Dinitropseudocumol mit alkoh. NH_3 und H_2S ; F. 136°. — 3-Nitro-6-aminopseudocumol, aus der Dinitroverb. mit Ammoniumsulfhydrat; die Reduktion verläuft schwieriger, als bei der 3,5-Verb.; F. 92°; krystallinisch. — Dinitroacetpseudocumidid (VIII.), erhalten durch Nitrieren von 3-Acetpseudocumidid mit $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$; gelbe Krystalle aus A., F. 221°. — 5,6-Dinitropseudocumidin, F. 206°. — 5,6-Dinitropseudocumol, durch Diazotieren von 5,6-Dinitropseudocumidin; gelbe Krystalle, F. 90°. — 3,6-Dinitro-5-brompseudocumol, aus 5-Brompseudocumol u. HNO_3 (1,52); hellgelbe Krystalle aus Eg., F. 218°. — 5,6-Dinitro-3-pseudocumol, analog aus 3-Brompseudocumol, F. 180°. — 3,5-Dinitro-6-brompseudocumol, aus 6-Brompseudocumol mit HNO_3 ; farblose Krystalle aus A., F. 179°; wl. in A., ll. in Bzl. und Eg. — 6-Chlorpseudocumol, aus 6-Pseudocumidin nach SANDMEYER; Öl, Kp. $_{760}$ 210°. — 3,5-Dinitro-6-chlorpseudocumol, aus Chlorpseudocumol und HNO_3 ; farblose Krystalle, F. 162°. Das Halogen läßt sich in den Halogendinitropseudocumolen weit schwieriger durch NH_3 etc. substituieren, als die NO_2 -Gruppe in den entsprechenden Trinitroverb. — Dinitro-5-brompseudocumolnitrat, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{Br} + \text{ONO}_2$, aus 5-Brompseudocumol mit $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, weiße Nadeln aus A., F. 150°; ll. in Aceton und Bzl., l. in Eg., wl. in CH_3OH , swl. in Ä. und Pae., unl. in W. Die Verb. kann auch dargestellt werden durch Behandeln von 5-Brom-3,6-dinitropseudocumol mit HNO_3 und H_2SO_4 ; explodiert beim Erhitzen auf dem Platinblech; die eine NO_2 -Gruppe reagiert sehr leicht mit NaOCH_3 etc. — 6-Bromdinitropseudocumol vom F. 179° gibt mit $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ eine analoge Verb. vom F. 185°; farblose, glänzende Platten, wl. in A.; reagiert leicht mit NaOCH_3 . — 3-Brom-5,6-dinitropseudocumol reagiert nicht mit $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$. — Verb. $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$, aus Dinitrobrompseudocumolnitrat mit Aceton u. W. bei 170°, bezw. durch Erhitzen des Nitrats mit verd. H_2SO_4 oder mit W., F. 202°, l. in k. W. u. in Eg. — Durch Behandeln des Nitrats mit NaOC_2H_5 oder NaOCH_3 , bezw. mit methylalkoh. NH_3 erhält man ebenfalls eine Verb. $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$, F. 190°, unl. in W., wl. in A., ll. in Bzl. und Eg. — Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{O}_4\text{Br}$, aus dem Nitrat in CH_3OH und Methylamin; glänzende Nadeln, F. 185°. — Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_4\text{Br}$, analog mit Äthylamin, F. 130°. Durch Nitrieren der mit Methylamin erhaltenen Verb. bildet sich, unter N-Entw., die Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_4\text{Br}$; farblos, F. 190°. — Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_4\text{Br}$, aus dem Nitrat mit Anilin; goldgelbe Krystalle, F. 168° (aus A.). (Rec. trav. chim. Pays-Bas 34. 1—33. [15/7. 1913.] Organ.-chem. Lab. Univ. Amsterdam.)

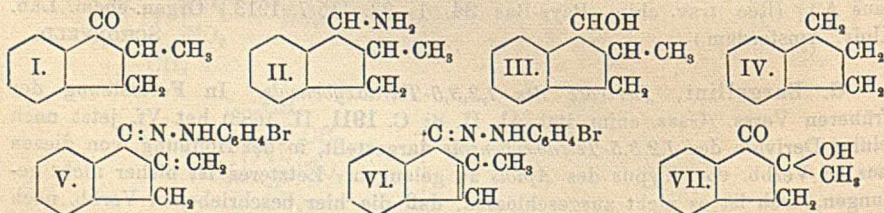
SCHÖNFELD.

G. Bargellini, *Derivate des 1,2,3,5-Tetraoxybenzols*. In Fortsetzung der früheren Verss. (Gazz. chim. ital. 41. II. 8; C. 1911. II. 1683) hat Vf. jetzt noch einige Derivate des 1,2,3,5-Tetraoxybenzols dargestellt, in der Hoffnung, von diesen aus zu Verb. vom Typus des *Apiols* zu gelangen. Letzteres ist bisher nicht gelungen, doch ist es nicht ausgeschlossen, daß die hier beschriebenen Verb. noch in Pflanzen aufgefunden werden.

Experimenteller Teil. 1,2,3,5-Tetramethoxybenzol (l. c.), Kp. 270—271°, F. 47°. Liefert mit Propionylechlorid und AlCl_3 in CS_2 nebeneinander folgende beide Verb. Trimethyläther des 2,3,4,6-Tetraoxypropiophenons, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$. Gelbe, prismatische Krystalle aus verd. A., F. 124—126°; l. in Alkali, unl. in W., ll. in A. und Bzl. FeCl_3 gibt gelbbraune Färbung, l. in konz. H_2SO_4 mit gelber, beim Erwärmen dunkelvioletter Farbe. 2,3,4,6-Tetramethoxypropiophenon, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$. Weiße Krystalle aus verd. A., F. 55—56°. Entsteht auch aus vorstehender Verb. mit Dimethylsulfat. Unl. in W. und Alkali, ll. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, l. in konz. H_2SO_4 mit gelber, beim Erwärmen dunkelvioletter Farbe.

— *Acetylverb. des Trimethyläthers des 2,3,4,6-Tetraoxypropiophenons*. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 73—74°; unl. in W., ll. in A., Bzl. und Chlf. Mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ liefert 1,2,3,5-Tetramethoxybenzol nebeneinander folgende beide Verbb. *Trimethyläther des 2,3,4,6-Tetraoxybenzophenons*, $C_{16}H_{16}O_6$. Farblose Nadeln aus verd. A. oder Lg., F. 87—89°; unl. in W., l. in Alkali, ll. in A., Chlf., Bzl. $FeCl_3$ gibt rotbraune Färbung. Konz. H_2SO_4 färbt rot und gibt dann eine grüne Lsg., die beim Erwärmen erst grün und dann dunkelviolet wird. *2,3,4,6-Tetramethoxybenzophenon*, $C_{17}H_{18}O_6$. Weiße Krystalle aus Lg. oder verd. A., F. 125—126°; unl. in W. und Alkali, ll. in Bzl. und A. Konz. H_2SO_4 färbt rot und gibt eine gelbe, beim Erwärmen dunkelviolet Lsg. — *Acetylverb. des Trimethyläthers des 2,3,4,6-Tetraoxybenzophenons*, $C_{18}H_{18}O_6$. Krystalle aus verd. A.; unl. in W., ll. in A., Chlf. und Bzl. F. 130—132°. (Gazz. chim. ital. 45. I. 85—90. 18/1. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

N. Kishner, *Synthese des β -Methyl- α -chinhydrons durch Einwirkung von α -Bromisobutyrylbromid auf Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$* . Bei Einw. von α -Bromisobutyrylbromid auf Bzl. in Ggw. von $AlCl_3$ bildet sich statt des erwarteten Ketons $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3) : CH_2$ β -Methyl- α -chinhydron (I); zum eisgekühlten Gemisch von 500 g $AlCl_3$ u. 1 l Bzl. gibt man portionsweise 400 g Bromisobutyrylbromid; sobald die HBr-Entw. schwächer geworden ist, erhitzt man das Gemisch auf 40°; das Reaktionsprod. wird mit W. zers. und mit alkoh. KOH behandelt; farblose Fl. von aromatischem Geruch; Kp.₇₅₀ 249°; Kp.₄₅ 153°; Kp.₃₈ 149°; Kp.₃₄ 144°; Kp.₂₂ 136°; D.₂₀ 1,0640; $n_D^{20} = 1,5543$; Mol.-Refr. $\overline{f}_3 = 43,92$ (ber. 42,93); l. in W.; verhält sich passiv gegen $KMnO_4$; bei der Oxydation bildet sich *Phthalsäure*. — Als Nebenprod. bildet sich bei der obenerwähnten Rk. das ungesättigte Keton $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3) : CH_2$. Bei Einw. von HBr auf Methylchinhydron bildet sich ein unbeständiges Bromadditionsprod. $\left[C_{10}H_{10}O \begin{matrix} \text{H} \\ \text{Br} \end{matrix} \right]$; wird durch W. in die Komponenten gespalten. — *Semicarbazon des Methylchinhydrons*, Nadeln aus CH_3OH , F. 198°. — *Oxim*, $C_{10}H_{10} : NOH$; Oktaeder (aus Lg.), F. 105—106°. Sehr beständig. — *Amin* (II); aus dem Oxim mit Na-Alkoholat; Kp.₇₆₀ 231,5°; D.₂₀ 0,9939; $n_D^{20} = 1,5410$; Mol.-Refr. \overline{f}_3 , ber. 46,24, gef. 46,48. — *Hydrazon des Methylchinhydrons*, F. 72°. — β -Methyl- α -chinhydrol (III), aus dem Keton mit Na-Alkoholat; Kp.₇₆₀ 243°; erstarrt teilweise zu einer krystallinischen M.; enthält 2 asym. C-Atome. — *Methylchin-*



hydran, $C_{10}H_{18}$ (IV.), durch Reduktion der Verb. III. mit HJ bei 210°; Kp.₇₄₇ 183 bis 185°; D.₁₇ 0,9034; $n_D = 1,5070$; Mol.-Refr. \overline{f}_3 , ber. 42,74, gef. 43,48; verhält sich passiv gegen $KMnO_4$; wird durch rauch. HNO_3 nitriert. — β, β -Brommethylchinhydron, $C_{10}H_{17}BrO$, aus der äth. Lsg. des Methylchinhydrons mit Br; Tafeln aus CH_3OH , F. 71—72°; beim Versetzen der alkoh. Lsg. mit KOH u. Verdampfen auf dem Wasserbade bleibt ein schwarzer Rückstand zurück, l. in W. mit indigo-blauer Farbe; beim Ansäuern verschwindet die Färbung; aus der sauren Lsg. läßt sich mit Ä. eine fettartige M. extrahieren, l. in Laugen mit blauer Farbe; an der Luft wird die Lsg. oxydiert, die blaue Farbe geht über Grün in Gelb über; das

Absorptionsspektrum der blauen alkal. Lsg. ist dem Spektrum der wss. Lsg. von Indigosulfosäure sehr ähnlich; die Struktur des indigoiden Körpers ist noch nicht festgestellt. Das Bromid wird durch KMnO_4 zu *Phthalsäure* oxydiert. — Durch Einw. von *p*-Bromphenylhydrazin in Eg. auf Brommethylchinhydron entsteht die Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_8 : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4\text{Br}$ (V. oder VI.); Prismen (mit der Farbe des roten Blutlaugensalzes), F. 122—123°.

β, β -Methyloxy- α -chinhydron (VII.), erhalten durch Erwärmen von Methylbromchinhydron mit K_2CO_3 ; farblose, rhombische Platten (aus Bzl. + PAe.), Rhomboeder aus Ä., F. 57°; l. in Laugen unter B. von Salzen; beim Eindampfen mit alkoh. KOH erhält man das früher erwähnte, mit blauer Farbe l. Salz. — *Semicarbazon*, Tafeln, F. 169°. — Verb. $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{CH}_2(\text{CH}_3)$ (?) (VIII.), entsteht in geringen Mengen bei der Darst. des Methylchinhydrons; die Fraktion vom Kp. 240—244° wird in Ä. gel. und mit Br behandelt; nach Zusatz von KOH u. Ansäuern bildete sich ein erheblicher Nd. der *Benzoessäure*; außerdem bildete sich *Bromoforn* u. eine Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Die B. von Bromoforn und Benzoessäure sprechen zugunsten der Formel VIII. — Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3$, gebildet durch Einw. von HBr auf das Keton; sechsseitige Tafeln aus Bzl., F. 190°; wird durch Essigsäureanhydrid nicht verändert; reagiert nicht mit Phenylhydrazin; gesättigt gegen Br. — Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (NO_2)₂, aus vorst. Verb. mit rauch. HNO_3 ; F. 64°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1411—27. 28/11. 1914. Moskau.)

SCHÖNFELD.

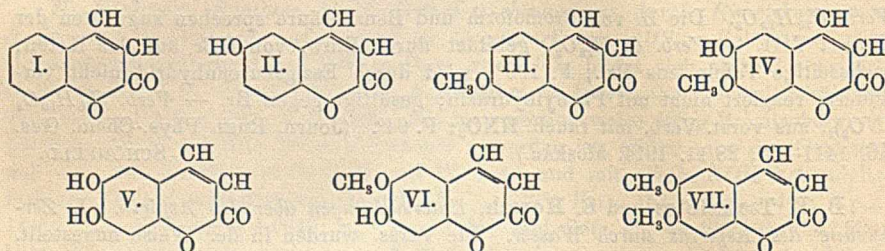
D. E. Tsakalotos und S. Horsch, *Untersuchungen über das Aspirin. I. Zersetzung des Aspirins durch Wasser*. Die Verss. wurden in der Weise angestellt, daß 5 g Aspirin in 2500 ccm k. W., gel. und je 500 ccm der Lsg. mit 500 ccm W., 500 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl, $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 , $\frac{1}{10}$ -n. Essigsäure und $\frac{1}{10}$ -n. Citronensäure vermischt wurden. Die Hydrolyse dieser Lsgg. wurde durch Best. der Zunahme der Acidität mit Hilfe von $\frac{1}{50}$ -n. NaOH in Ggw. von Phenolphthalein verfolgt. Es wurde gefunden, daß die Zers. des Aspirins durch reines W. bei gewöhnlicher Temp. sehr langsam verläuft und erst nach etwa 100 Tagen nahezu beendet ist. SS. wirken auf diese Zers. als Katalysatoren. Die Zers. wird durch HCl u. H_2SO_4 beschleunigt, und zwar ist die Beschleunigung am größten in Ggw. von HCl. Essigsäure beschleunigt die Zers. gleichfalls bis zum 8. Tage, worauf eine Verminderung der Zersetzungsgeschwindigkeit eintritt. Die Citronensäure verhält sich ähnlich wie die Essigsäure, nur ist hier die Verzögerung der Zersetzungsgeschwindigkeit im zweiten Zeitabschnitt noch eine größere. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 743—47. 5/8. 1914. Athen. Chem. Lab. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

J. Bougault und R. Hemmerlé, *Tautomerie der Phenylbrenztraubensäure*. Nach den Beobachtungen von BOUGAULT (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 529) existiert die Phenylbrenztraubensäure in 2 tautomeren Formen und zwar besitzt die freie S. die Enolform, während die neutralen Salze die Ketoform zeigen. Diese Ansicht wird durch die verschiedene Löslichkeit der beiden tautomeren Formen in W., durch ihr verschiedenes Verhalten gegen KMnO_4 und Semicarbazid bestätigt. Die Enolform ist in W. nahezu unl., die Ketoform l. Letztere reduziert KMnO_4 weit langsamer, als die Enolform, die wiederum mit Semicarbazid nicht reagiert. Es zeigte sich nun, daß beim Ansäuern einer 10%ig. wss. Lsg. des Na-Salzes (Ketoform) mit HCl eine allmähliche Umwandlung der in Freiheit gesetzten S. in die Enolform eintritt. Der umgekehrte Fall ergibt sich, wenn eine wss. Lsg. der freien S. (Enolform) mit Hilfe von NaHCO_3 oder Na-Acetat in das Na-Salz verwandelt wird. Wärme beschleunigt diese Umwandlungen. Wie die SS. und zwar noch rascher als diese, rufen auch Ätzalkalien eine Umwandlung der Keto- in die Enolform hervor. Essigsäureanhydrid bildet in der Siedehitze sowohl mit

der freien S., als auch mit dem Na-Salz derselben ein Acetat, $C_8H_5CH : C(OCOCH_3) \cdot COOH$, F. 168°, isomerisiert also zur die Ketoform des Na-Salzes. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 100—2. [18/1*.])
DÜSTERBEHN.

G. Bargellini und Lydia Monti, *Untersuchungen über das Cumarin*. Es ist bekannt, daß bei der Oxydation von Phenolen mit Persulfaten in alkal. Lsg. ein neues Hydroxyl in p-Stellung zu dem schon vorhandenen oder, wenn diese p-Stellung schon besetzt ist, in o-Stellung zu dem ersten Hydroxyl tritt. Die Vf. haben jetzt die Einw. von Persulfaten auf *Cumarine*, oder vielmehr, da die Rk. in alkal. Lsg. vor sich geht, auf *o-Oxyzimsäuren* studiert. Diese Oxydation verläuft analog, indem das gewöhnliche *Cumarin* (I.) *5-Oxycumarin* (II.) und *4-Methoxyoxycumarin* (III.) *4-Methoxy-5-oxycumarin* (IV.) liefert. Letztere Verb. ist identisch mit dem Monomethyläther des *Äsculetins* (V.), der aus letzterem durch partielle Methylierung



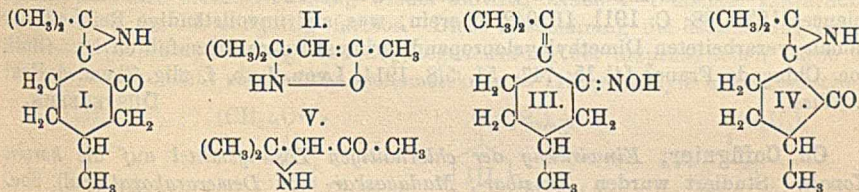
entsteht. Da das *Scopoletin* ebenfalls als Monomethyläther des *Äsculetins* erwiesen, mit dem *4-Methoxy-5-oxycumarin* aber nicht identisch ist, so muß es das *4-Oxy-5-methoxyxycumarin* von der Formel VI. sein.

Experimenteller Teil. *Cumarin* liefert in alkalischer Lsg. bei Ggw. von etwas Ferrosulfat mit Kaliumpersulfat bei gewöhnlicher Temp. *5-Oxycumarin* (II.). Gelbliche Nadeln aus salzsäurehaltigem W. F. 248—250° unter Zers.; wl. in W., ll. in A. u. Eg. — *Acetylverb.*, $C_{11}H_5O_4$. Weiße Nadeln aus verd. A. F. 147 bis 148°; unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. — *5-Methoxyxycumarin* (analog II.). Aus vorstehender Verb. mit Methyljodid und KOH. Weiße, flache Nadeln aus W. F. 102—103°; ll. in A. und Ä. — *4-Methoxyxycumarin* (*Umbelliferonmethyläther*) (III.). Aus *Umbelliferon* mit Methyljodid und KOH. Farblose Blättchen aus W. oder verd. A. F. 114—115°. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat in alkal. Lsg. bei Ggw. von Ferrosulfat *5-Oxy-4-methoxyxycumarin*, $C_{10}H_5O_4$ (IV.). Gelblich-weiße Krystalle aus W. F. 184°; ll. in A., Ä. und Bzl., unl. in Lg. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{10}O_5$. Weiße Nadeln aus verd. A. F. 164—165°. — *4,5-Dimethoxyxycumarin* (VII.). Aus *5-Oxy-4-methoxyxycumarin* mit Methyljodid und KOH. Weiße Nadeln aus W. F. 142—143°. (Gazz. chim. ital. 45. I. 90—98. 18/1. Rom. Chem. Inst. d. Univ.)
POSNER.

C. L. Barillet und R. Berthelé, *Verseifungsgeschwindigkeit des Linalyl-, Terpenyl- und Geranylacetats*. Nach dem Vorgange von SCHIMMEL & Co. studierten Vf. die Verseifungsgeschwindigkeit der 3 Ester unter dem Einfluß der Temp., Zeit und Konzentration. Es ergab sich, daß bei gleichbleibender Ester- und Alkalimenge (1,5 g Ester und 25 cem alkoh., $\frac{1}{2}$ -n. KOH) nach 3 stündigem Sieden (78°) 85,5% Linalylacetat, 92,1% Terpenylacetat, 88,2% Geranylacetat, nach 24 stündiger Einw. bei 15° 80,3% Linalylacetat, 32,6% Terpenylacetat, 88,2% Geranylacetat, nach 24 stündiger Einw. bei 0° 62,7% Linalylacetat, 12,4% Terpenylacetat und 88,2% Geranylacetat verseift worden waren. Die Verseifungsgeschwindigkeit der

Ester wird außerdem durch die Menge und Konzentration der Kalilauge beeinflusst, so daß die quantitative Verseifung der Ester keine sehr einfache Operation ist. Immerhin wird die Verseifung in der Kälte ein wertvolles Hilfsmittel beim Nachweis von Terpenylacetat in Linalylacetat oder verfälschtem Bergamottöl sein. Vff. schlagen daher vor, zu diesem Zweck je eine Verseifung von 1,5 g Ester mit 25 ccm alkoh., $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge 3 Stdn. in der Siedehitze und 24 Stdn. bei 15 bis 16° auszuführen. Bei verfälschtem *Bergamottölen* fallen die Resultate genauer aus. Die Verseifung bei 15° ist bei einem Bergamottöl von normalem Gehalt an Linalylacetat (35–40%) in 24 Stdn. beendet. Eine 1% übersteigende Differenz zwischen den beiden VZZ. (3 Std. bei 78° und 24 Stdn. bei 15°) läßt auf die Ggw. von Terpenylacetat schließen, ohne aber über die Menge desselben genauere Auskunft zu geben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 20–28. 5/1. Vernier-Genf. Untersuchungs-lab. v. L. GIVAUDAN.) DÜSTERBEHN.

L. Francesconi und G. Sanna, *Die Anhydrohydroxylaminverbindungen der ungesättigten Ketone*. Das *Pulegonhydroxylamin* liefert, wie SEMMLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 950; C. 1904. I. 1087) gefunden hat, durch Wasserabspaltung ein *Anhydropulegonhydroxylamin*, dem SEMMLER die Formel einer Iminobase (I.) zuerteilt. In ähnlicher Weise erhielt HARRIES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1380; C. 98. II. 179) aus *Diacetonhydroxylamin* eine Anhydroverb., die er als *Trimethyldihydroisoxazol* (II.) auffaßt. Da auch das dem Pulegon analog gebaute *Santolinenon*



(Gazz. chim. ital. 44. II. 150; C. 1914. II. 1439) unter denselben Bedingungen eine Iminobase liefert, kann man folgern, daß Anhydrobasen allgemein entstehen aus den Hydroxylaminoverbb. cyclischer, α, β -ungesättigter Ketone, deren Doppelbindung außerhalb des Kerns steht, sowie aus einigen aliphatischen α, β -ungesättigten Ketonen, ferner daß solche Anhydrobasen auch nach der Arbeitsweise von HARRIES entstehen, und daß das sog. Isoxazol von HARRIES eine Iminobase ist. Außerdem hat sich ergeben, daß einige Hydroxylaminoverbb. durch die Einw. von HCl in äth. Lsg. eine molekulare Umlagerung unter B. des Ketoxims erleiden.

Anhydropulegonhydroxylamin (I.). Aus *Pulegonhydroxylamin* in Ä. mit gasförmigem HCl. Bei längerer Einw. von HCl auf die äth. Lsg. des *Pulegonhydroxylamins* entsteht anscheinend das normale *Oxim des Pulegons* (III.). Prismatische Krystalle. F. 141°. — *Campherphoronhydroxylamin*. Aus *Campherphoron* in alkoh. äth. Lsg. beim Kochen mit *Hydroxylaminhydrochlorid* und *Natriumbicarbonat*. Kryställchen aus Ä. F. 120°. Liefert in äth. Lsg. mit HCl-Gas ein *Anhydrocampherphoronhydroxylamin* (IV.). Öl. Riecht coniinähnlich. In k. W. leichter l. als in h., sll. in allen organischen Lösungsmitteln. Reduziert FEHLINGSche Lsg. erst in der Hitze. Das *Hydrochlorid* ist nicht krystallinisch, das *Pikrat* krystallisiert schwierig. Das oben erwähnte sogenannte *Trimethyldihydroisoxazol* hat nach Analogie nicht die angenommene Konstitution II., sondern ist eine Iminobase (*Anhydrodiacetonhydroxylamin*) von der Konstitution V. Das *Anhydrocampherphoronhydroxylamin* geht beim Stehen mit W. anscheinend in *Campherphoronoxim* über. Krystalle. F. 115°. Das *Oxalat* schm. bei 170°. (Gazz. chim. ital. 45. I. 35–41. 18/1. 1915. [16/8. 1914.] Cagliari. Inst. für Pharmazeut. Chem.) POSNER.

R. Locquin, *Über die cis-Caronsäure und einige ihrer Derivate.* (Vgl. PERKIN und THORPE, Journ. Chem. Soc. London 75. 48; C. 99. I. 522). Die nach den Angaben von BAEYER dargestellte und gereinigte *cis-Caronsäure* schm. beim langsamen Erhitzen bei 174°, beim raschen Erhitzen auf dem Hg-Bade aber bei 186°, im Gegensatz zur isomeren Terebinsäure, die in beiden Fällen ihren F. 174° beibehält. Ein anderes Unterscheidungsmerkmal der beiden SS. bilden die leicht darstellbaren neutralen Ester der *cis-Caronsäure*. Methylester, $C_9H_{14}O_4$, farblose, sehr bewegliche Fl., Kp.₁₄ 111–112°. Äthylester, $C_{11}H_{18}O_4$, nach Bernsteinsäureäthylester riechende Fl., Kp.₁₃ 129–130°. Die Verseifung dieser Ester erfolgt am einfachsten durch Kochen derselben mit 15%ig. HCl am Rückflußkühler. — Die Darst. des *Caronsäureanhydrids*, $C_7H_8O_3$, erfolgt am leichtesten, wenn man die *cis-Caronsäure* einige Zeit mit überschüssigem Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid oder Thionylchlorid kocht. F. 56°, Kp.₁₄ 136–137°. Anilin reagiert in äquimolekularer Menge auf eine Benzollsg. des Anhydrids unter B. der Phenylaminosäure, $C_{13}H_{15}O_3N = COOH \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, prächtige Krystalle aus sd. A., erweichen zwischen 150 und 160°, schm. auf den Hg-Bad nicht vor etwa 205°, so gut wie unl. in W. u. Ä., zll. in sd. A. Geht beim Erhitzen auf 180–190° in das Anil, $C_{13}H_{13}O_2N = C_6H_5 \langle (CO)_2 \rangle N \cdot C_6H_5$, farblose Nadeln aus A., F. 143° (Hg-Bad), unl. in W., swl. in Ä., leichter in Bzl. u. h. A., über. — Der Kp. und die FF. des Anhydrids und der Einwirkungsprodd. des Anilins auf das letztere stimmen nicht ganz mit den früheren Angaben von BARBIER & LOCQUIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 188; C. 1911. II. 942) überein, was auf unvollständige Reinheit der damals verarbeiteten Dimethylcyclopropanedicarbonsäure zurückzuführen ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 747–51. 5/8. 1914. Lyon. Lab. f. allg. Chem. d. Fak. d. Wiss.)

DÜSTERBEHN.

Ch. Coffignier, *Einwirkung der chlorhaltigen Lösungsmittel auf die harten Kopale.* Studiert wurden Zanzibar-, Madagaskar- und Demerarakopal (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29. 551; C. 1903. II. 246). Ungel. blieben bei gewöhnlicher Temp. (in %) in:

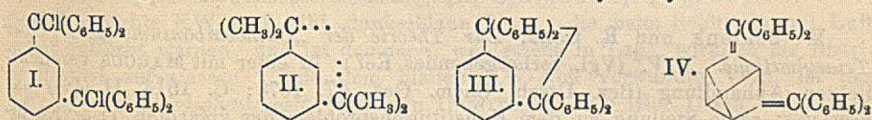
	Zanzibar	Madagaskar	Demerara
Äthylendichlorid	78,70	70,90	70,50
Äthylentrichlorid	83,20	70,80	79,20
Äthylenperchlorid	79,20	88,20	64,20
Äthantetrachlorid	66,50	37,80	48,70
Äthanpentachlorid	78,40	63,00	53,40

Mit Hilfe des Äthantetrachlorids läßt sich Madagaskarkopal von den beiden anderen unterscheiden, indem ersterer bei nicht zulange fortgesetztem Kochen allein eine anscheinend vollständige Lsg. gibt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 780–83. 5/11.—20/12. 1914.)

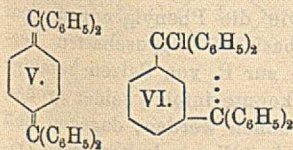
DÜSTERBEHN.

W. Schlenk und Max Brauns, *Zur Frage der Metachinoide. 13. Mitteilung über Triarylmethyle.* (12. Mitteilung s. SCHLENK, MARCUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1664; C. 1914. II. 484.) Das Tetraphenyl-m-xylylendichlorid (I) gibt bei der Halogenentziehung mittels Metalle einen KW-stoff, der als ein Bistriarylmethyl von der Formel II. mit zwei dreiwertigen Kohlenstoffatomen oder als ein gesättigter KW-stoff von der Formel III. oder als „metachinoide“ Verb. etwa von der Formel IV. aufgefaßt werden kann. STARK u. seine Mitarbeiter (vgl. u. a. STARK, KLEBAHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 125; C. 1914. I. 774) erhielten bei der obigen Rk. einen gelben KW-stoff, der alle typischen Eigenschaften des isomeren Tetraphenyl-

p-xylylens (V.) von THIELE besitzt. Da die Verb. sich als monomolekular erwies, hielt STARK das Vorliegen eines Metachinoids für erwiesen. STARK u. KLEBAHN (l. c.) beobachteten dann im Gegensatz zu den früheren Ergebnissen häufig ein Prod., das in festem Zustand nicht gelb, sondern farblos ist, und erklärten diese Tatsache durch die Annahme einer Polymerisation des Metachinoids. Die Vff. haben sich gleichfalls mit der obigen Reaktion beschäftigt, sind aber zu einem anderen Ergebnis, als STARK und seine Mitarbeiter gelangt. Der KW-stoff, der bei der Einw. von Metallen auf das Tetraphenyl-m-xylylendichlorid entsteht, ist nicht metachinoid, sondern enthält im Molekül zwei Atome dreiwertigen Kohlenstoffes. Die Einw. von Metall (Kupferbronze, metallisches Silber) auf die Bzl.-Lsg. des Dichlorids führt in einer gestuften Rk. zunächst zur Entziehung von einem Atom Cl, dann zur Entziehung des zweiten. Die Reaktionsgeschwindigkeiten, mit welchen diese beiden Phasen sich abwickeln, sind so verschieden groß, daß man die beiden Stadien der Halogenentziehung an der Farbe und dem chemischen Verhalten der Lsgg. beobachten kann. Schüttelt man nämlich eine Bzl.-Lsg. vom Tetraphenyl-m-xylylendichlorid unter CO_2 mit molekularem Silber, so färbt sich die Fl. unter B. des einwertigen Radikals von der Formel VI. intensiv gelb. Die Lsg. absorbiert, wie die aller Triarylmethyle, Sauerstoff und entfärbt sich dabei sofort. Nach wenigen Augenblicken nimmt die entfärbte Lsg. die gelbe Farbe wieder an, kann dann durch erneutes Schütteln mit Luft wieder entfärbt werden, worauf abermals die alte Färbung wieder auftritt. Nach 4—5-maliger Entfärbung bleibt dann die Fl. endgültig farblos. Diese Erscheinung der Entfärbung durch Sauerstoff (Superoxydbildung) und der Regenerierung der ursprünglichen Farbe ist für alle in Lsg. nicht vollkommen monomolekularen Triarylmethyle charakteristisch.



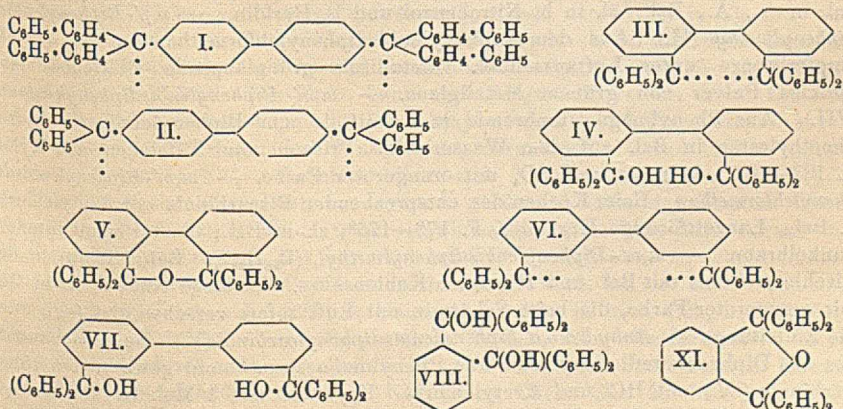
Wie alle Triarylmethyle zeigt auch die vorliegende Verb. in ihrer Lsg. ein charakteristisches Bandenspektrum, während die von STARK beschriebenen Lsgg. nur eine einseitige Absorption, sehr ähnlich der der Lsgg. des chinoiden Tetraphenylchinonmethans, aufweisen. Beim Zusammenbringen eines Tropfens der Lsg. mit geschmolzenem Phenol färbt sich dieses intensiv rotbraun; diese Rk. zeigen nur die Triarylmethylhalogenide, nicht die Triarylmethyle. Die Eliminierung des zweiten Chloratoms aus dem Tetraphenyl-m-xylylendichlorid erfordert eine energischere Behandlung mit Metallpulver als die Entziehung des ersten Halogenatoms. Sie wird durch Kochen der Bzl.-Lsg. erreicht, wobei die anfangs gelbe Lsg. des zuerst



gebildeten einwertigen Radikals tiefviolett unter B. des Tetraphenyl-m-xylylens (II) wird. Die Lsg. dieses Radikals ist, wie erwähnt, violett, in dünner Schicht blau u. zeigt ein gegen das Rot scharf, gegen das Grün weniger scharf absetzendes Absorptionsband. Beim Schütteln mit Luft verschwindet die Violett färbung, ohne wiederzukehren. Durch Konzentrierung der Lsg. läßt sich ein KW-stoff gewinnen, dessen Analysen auf die Formel $\text{C}_{52}\text{H}_{24}$ stimmen. Er ist aber mit dem freien Bistriarylmethyl nicht identisch; denn er ist farblos, u. seine Lsg. in sd. Xylol oder Anisol sind gleichfalls ungefärbt. Offenbar liegt ein kompliziertes Kondensationsprod. vor. Die Widersprüche, die zwischen den Ergebnissen der Verss. der Vff. u. den Unterss. von STARK bestehen, sind darauf zurückzuführen, daß STARK nicht ganz reines Ausgangsmaterial verwendete und bei seinen Experimenten den Sauer-

C. 1912. II. 1561) dargestellt. Hellgelbes Öl, Kp_{30} 78°. — *Thiophen- α -carbonsäure*. B. Man führt α -Jodthiophen in absol. Ä. mittels Mg in die GRIGNARDSche Verb. über, leitet in die erhaltene Lsg. trockene CO_2 ein u. zers. mit Eis u. verd. H_2SO_4 . Krystalle aus W., F. 124°. — *Äthylester*. Aus der S., A. und HCl. Farblose Fl., Kp_{18} 96°. — Das *Trithienylmethylperchlorat*, $C_{15}H_9O_4S_3Cl$, wird erhalten, wenn man aus α -Jodthiophen und Mg in absol. Ä. die GRIGNARDSche Lsg. herstellt, in die sd. Lsg. Thiophencarbonsäureester in absol. Ä. einträgt, das Reaktionsprod. mit Eis und verd. H_2SO_4 zers., das hierbei erhaltene Carbinol mit Ä. aufnimmt und die äth. Lsg. mit 70%ig. Perchlorsäure versetzt. Blau schillernde Krystalle, verpufft beim Erhitzen; wl. in A. u. Ä., l. in asymm. Tetrachloräthan. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 676—80. 24/4. [22/3.] Jena. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

W. Schlenk und Max Brauns, *Über einige Bistriarylmethyle. Über Triarylmethyle*. XV. (Vgl. die beiden vorhergehenden Ref.) I. Einige Bistriarylmethyle der Biphenylreihe. Nach SCHMIDLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3171; C. 1913. I. 105) sollte das von SCHLENK und WEICKEL dargestellte Tribiphenylmethyl ein Gemisch von zwei isomeren KW-stoffen sein. Wie SCHLENK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1475; C. 1913. II. 43) gezeigt hat, ist die Auffassung SCHMIDLINS irrtümlich; das SCHMIDLINSche Präparat war infolge Verwendung unreinen Ausgangsmaterials ein Gemisch von zwei Verb.; das „ β -Tribiphenylmethyl“ von SCHMIDLIN ist nicht isomer mit dem wirklichen Tribiphenylmethyl, sondern *p,p'*-Biphenylenbisdiphenylmethyl (I). Die Vf. haben diese Verb. aus dem nach dem Grignardverf. aus Biphenyldicarbon säureester u. p-Jodbiphenyl gewonnenen *p,p'*-Biphenylenbisdiphenylcarbinol, $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2 \cdot C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_5 \cdot C_6H_5)_2$, über das entsprechende Bischlormethan, $[(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2 CCl \cdot C_6H_4 -]_2$, dargestellt. Der dunkel gefärbte KW-stoff gibt dunkelblaue Lsgg., die beim Schütteln mit Luft sofort entfärbt werden, und ist demnach, wenigstens in Lsg., wirklich als Bistriarylmethyl aufzufassen. Eine dem blauen KW-stoff verwandte Verb. ist das *p,p'*-Biphenylenbisdiphenylmethyl (II) von TSCHITSCHIBABIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1818; C. 1907. II. 56). Auch dieser KW-stoff besitzt, worauf schon TSCHITSCHIBABIN hingewiesen hat, eine große Sauerstoffempfindlichkeit u. ist demnach in Übereinstimmung mit dem genannten Autor als Bistriarylmethyl aufzufassen. Die Darst. des *o,o'*-Biphenylenbisdiphenylmethyls (III.) hat sich nicht durchführen lassen, da das *o,o'*-Biphenylenbisdiphenylcarbinol (IV.) bei den Verss., es in das



entsprechende Dichlorid überzuführen, an Stelle dieser Verb. stets das Anhydrid (V.) lieferte. Dagegen läßt das *m,m'*-Biphenylenbisdiphenylmethyl (VI.) glatt aus

dem Biscarbinol (VII.) über das Bischlormethan, $[(C_6H_5)_2CCl \cdot C_6H_4-]_2$, gewinnen. Zwischen der m-Verb. und der p-Verb. besteht ein beträchtlicher Unterschied. Im festen Zustand ist die m-Verb. nämlich farblos, ihre Lsg. zeigt nur eine orangefarbene Farbe und enthält den KW-stoff größtenteils in farblosem, dimolekularem Zustande. Die Lsg. wird dementsprechend beim ersten Schütteln mit Luft nicht endgültig entfärbt, sondern nimmt beim Stehen die ursprüngliche Farbe wieder an, eine Erscheinung, die sich mit weiterem Schütteln mehrmals wiederholt. Die Vf. glauben indessen nicht, daß aus den Unterschieden bezüglich der Farbtiefe und Farbintensität zwischen der p- und m-Verb. auf prinzipielle Konstitutionsunterschiede der beiden Körper geschlossen werden darf. Es liegt hier ein Beispiel für die starke Beeinflussung der optischen Eigenschaften durch die relative Stellung zweier vorhandener farbgebender Gruppen vor.

p,p'-Biphenylenbisdiphenylcarbinol. Beim Eintragen von festem *p,p'*-Biphenylen-dicarbonsäuredimethylester in die h., mit Bzl. versetzte, aus p-Jodbiphenyl u. Mg in absol. Ä. gewonnene GRIGNARDSche Lsg. Nadeln aus Xylol, schm. nach dem Trocknen im Vakuum (bei 120°) etwas oberhalb 260°, l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv violetter Farbe. — *p,p'*-Biphenylenbisdiphenylchlormethan. Beim Einleiten von HCl in eine sd., mit etwas Acetylchlorid versetzte Lsg. des Carbinols. Farblose (oder ganz schwach violette) Nadeln mit 1 Mol. Krystallxylol aus Xylol; wird im Vakuum bei 130° xylolfrei; schm. (xylolhaltig) bei etwa 271°; gibt mit geschmolzenem Phenol eine intensive dunkelviolette Färbung. — *p,p'*-Biphenylenbisdiphenylmethyl (I.). Aus dem Bischlormethan in sd. Bzl. mittels Kupferbronze unter Kohlensäure. Dunkle Nadeln mit grünem Metallreflex. Der KW-stoff dürfte monomolekular sein, da seine blauen Lsgg. beim Schütteln mit Luft augenblicklich entfärbt werden, ohne daß die Farbe zurückkehrt. Das bei der Oxydation entstehende Peroxyd läßt sich nicht in reinem Zustande gewinnen. — *p,p'*-Biphenylenbisdiphenylcarbinol, $[(C_6H_5)_2 \cdot C(OH) \cdot C_6H_4-]_2$ (TSCHITSCHIBABIN, l. c.). Aus Phenylmagnesiumbromid in Ä. mittels *p,p'*-Dibenzoylbiphenyl (s. u.) in benzolischer Suspension. Krystalle mit 1 Mol. Krystallbenzol aus Benzol, verliert im Vakuum bei 100° das Krystallbenzol. — *p,p'*-Biphenylenbisdiphenylchlormethan, $[(C_6H_5)_2CCl \cdot C_6H_4-]_2$. Beim Sättigen einer Lsg. des Biscarbinols in trockenem Ä. mit HCl und Hinzufügen von Acetylchlorid. — *p,p'*-Dibenzoyldiphenyl, $[C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4-]_2$. Beim Eintragen von 20 g Biphenyl in ein auf dem Wasserbade erwärmtes Gemisch von 50 g Benzoylchlorid und 50 g wasserfreiem $AlCl_3$. Blättchen aus Nitrobenzol, F. 216°; unl. in A., Ä., Bzl., zl. in h. Nitrobenzol und h. Pyridin. — *p,p'*-Biphenylenbisdiphenylmethyl (II.). Aus dem Biphenylenbisdiphenylchlormethan in Bzl. mittels Kupferbronze unter Luftausschluß. Metallisch grünlänzende Blättchen oder dunkles Pulver von grünem Metallglanz. — *m,m'*-Biphenylenbisdiphenylcarbinol (VII.). Aus Phenylmagnesiumbromid in Ä. mittels *m,m'*-Biphenylen-dicarbonsäure-dimethylester in Bzl. auf dem Wasserbade. Prismen und Täfelchen aus Xylol, F. 183—184°; l. in konz. H_2SO_4 mit orangefarbener Farbe. — *m,m'*-Biphenylenbisdiphenylchlormethan. Beim Kochen des entsprechenden Biscarbinols mit Acetylchlorid u. Bzl. Lanzettförmige Krystalle, F. 175—176°; zl. in Bzl.; färbt Phenol intensiv dunkelbraun. — *m,m'*-Biphenylenbisdiphenylmethyl, $(C_{38}H_{38})_n$. Beim Schütteln des Bischlormethans mit Bzl. und Hg unter Kohlensäure. Farblose Nadeln, ll. in Bzl. mit orangefarbener Farbe, die beim Schütteln mit Luft sofort verschwindet (vgl. auch die Einleitung). — *Anhydro o,o'-biphenylenbisdiphenylcarbinol* (V.). Beim Behandeln des aus Diphensäure-dimethylester und Phenylmagnesiumbromid gewonnenen rohen Carbinols (IV.) mit HCl und Acetylchlorid. Krystalle mit 1 Mol. Krystalleisessig aus Bzl. + Eg., F. 291—293°; ll. in Bzl., swl. in Eg.

II. Versuche zur Darstellung von Tetraphenyl-o-xylylen. Diese Verb. sollte zum Vergleich mit dem THIELESchen Tetraphenyl-p-xylylen und dem

Tetraphenyl-m-xylylen (s. das zweitvorhergehende Ref.) dargestellt werden. Der KW-stoff ließ sich aber nicht gewinnen, da das als Ausgangsmaterial für seine Darst. dienende *Tetraphenyl-o-xylylenglykol* (VIII.) bei der Einw. von HCl, Acetylchlorid, Sulfurylchlorid u. von PCl_5 unter den verschiedensten Bedingungen statt des Tetraphenyl-o-xylylendichlorids das *Tetraphenylphthalan* (IX.) bildete. — *Tetraphenyl-o-xylylenglykol* (VIII.). Aus Phenylmagnesiumbromid in Ä. mittels Phthalophenon in Bzl. auf dem Wasserbade. Prismatische Krystalle aus Bzl. + Bzn., F. 198°; ll. in Bzl., swl. in Lg., l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelorange gelber Farbe. — *Tetraphenylphthalan* (IV.). Aus dem Glykol durch wasserentziehende Mittel, z. B. sd. Eg. Nadeln, F. 174—175°; l. in konz. H_2SO_4 mit orange gelber Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 716—28. 24/4. [12/4.] Jena. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

N. Puschin und G. Masarowitsch, *Über das Gleichgewicht in den Systemen: α -Naphthylamin-Guajacol und Urethan-Benzol*. Die Unters. des Zustandsdiagramms *α -Naphthylamin-Urethan* führte zu folgenden Ergebnissen: Das System ist charakterisiert durch die Ggw. einer Verb. vom F. 2,4°; sie besteht aus je 50% der Komponenten, hat also die Zus. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{OH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$. Das System weist zwei eutektische Punkte auf: bei 40 Mol.-% Guajacol und 19,8° und bei 77% Guajacol u. 14,3°. Feste Lsgg. sind zwischen 43—50 Mol.-% Guajacol anzunehmen. — Das System *Urethan-Benzol* weist einen eutektischen Punkt auf: bei 97 Mol.-% Bzl. u. 4,2°. Urethan bildet feste Lsgg. mit Bzl. im Bereich von 97—100% Bzl. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1366—72. 28/11. 1914.) SCHÖNFELD.

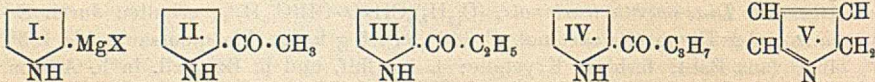
A. Tschitschibabin und O. Magidson, *Über die Einwirkung von Phosphorsäure auf Di- α -naphthylcarbinol*. *Dinaphthylcarbinol* gibt eine kristallisierte Verb. mit Benzol ($\frac{1}{2}$ Mol.), F. 139—142°. — Bei Einw. von Zn + HCl auf Dinaphthylcarbinol in essigsaurer Lsg. (vgl. SCHMIDLIN, MASSINI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2378; C. 1909. II. 365) bildet sich hauptsächlich *Di- α -naphthylmethan*, F. 109°; daneben bildet sich *Dinaphthofluoren*, F. 232°, u. wenig *Tetranaphthyläthan*, F. 277°. — *Äther des Di- α -naphthylcarbinols*, $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2$; erhalten durch Erhitzen von 3 g Dinaphthylcarbinol, F. 146°, mit 5 g kryst. Phosphorsäure bis 155°; F. 246,5° (aus Bzl.); farblose Krystalle; l. in Chlf. und h. Bzl., zll. in h. Aceton, wl. in h. A., Ä. und k. Bzl., fast unl. in Lg., PAe. und k. A.; l. in konz. H_2SO_4 mit blaugrüner Farbe. — *Dinaphthylbrommethan*, aus dem Äther in Eg.-Lsg. mit HBr in Essigsäure. — *Dinaphthofluoren*, erhalten durch allmähliches Erhitzen gleicher Teile Dinaphthylcarbinol und *Bernsteinsäureanhydrid* auf 170—190°; Blättchen (aus Bzl.), F. 229°. Die Verb. kann auch dargestellt werden durch Erhitzen eines innigen Gemisches von 1 Tl. Dinaphthylcarbinol mit 2 Tln. geschm. kryst. Phosphorsäure zunächst auf dem Wasserbade, darauf auf 110 und 140° u. zuletzt auf 175°; Ausbeute 60%. Daneben bildet sich *Tetranaphthyläthylen*, $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{C} : \text{C}(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2$; die Ausbeute an letzterem ist umso größer, je höher das Gemisch Phosphorsäure-Carbinol erhitzt wird; feinkristallinisches Pulver (aus Bzl., darauf aus Toluol und zuletzt aus Chlf. mit Ä.); wird bei 280° dunkel, ohne zu schm.; in dem mit CO_2 gefüllten zugeschm. Capillarrohr sintert die Verb. bei ca. 280°, färbt sich bei 310° grün und schm. bei 322° zu einer grünen Fl.; ll. in h. Bzl., h. Toluol u. Chlf., wl. in k. Bzl., Toluol und Eg.; swl. in Ä., Lg., PAe. Entfärbt nicht Br in CS_2 -Lsg.; reagiert schwach mit alkal. KMnO_4 . F. des nach SCHMIDLIN u. HUBER dargestellten *Dinaphthofluorens* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2833; C. 1910. II. 1812) 269—270° (nach SCHMIDLIN 255°). — *Di- α -naphthofluorenol*, erhalten durch Erwärmen von Dinaphthofluorenol mit Zn, A. und NH_3 ; weiße Nadelchen aus Xylol, F. 246,5°; unl. in PAe., Lg., swl. in Ä., Bzl., A., Aceton, Chlf., wl. in h.

Bzl., besser l. in sd. Xylol und in h. Amylacetat; l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv grünblauer Farbe. Gibt mit HBr ein gelbes Bromid. — *Dinaphthofluorencarbonsäure* (I.), erhalten durch Erhitzen von $C_{10}H_8MgBr$, *Dinaphthofluoren* und Xylol bis zum Aufhören der Äthanentw. und Einleiten von CO_2 in die gebildete Organomagnesiumverb. bei 130° ; weiße Nadeln aus Eg. (mit 1 Mol. *Essigsäure*); ll. in Ä.; verliert die Essigsäure bei 100° ; die aus Ä. umkrystallisierte freie S. bildet Tafeln, gut l. in h. Bzl., Aceton, Ä., wl. in Chlf., unl. in PAe. u. Lg.; schm. im Capillarrohr bei $220-230^\circ$ unter B. von *Dinaphthofluoren* und CO_2 ; die geschmolzene Verb. schm. nach Erstarren bei 233 bis 234° . Die Salze der *Dinaphthofluorencarbonsäure* sind sehr unbeständig; die alkal. Lsg. zers. sich nach der Formel:



(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1389—98. 28/11. 1914. Organ.-chem. Lab. der Univ. SCHANIAWSKI. Moskau.) SCHÖNFELD.

W. Tschelinzew und A. Terentjew, *Einwirkung der Ester auf Magnesiumbrompyrrol*. Bei Einwirkung von Organomagnesiumverb. auf Pyrrol wandert nach ODDO (Gazz. chim. ital. 39. 649; C. 1909. II. 914) der MgHlg-Rest vom N zum α -C-Atom unter B. von Verb. der Formel I. Bei Einw. von α -Pyrrolcarbonsäureester auf die Verb. I. bildet sich nicht ein tertiärer Alkohol, sondern es werden die Ausgangsprodd. zurückgebildet. Bei Einw. von Fettsäureestern auf die Verb. I. bilden sich die entsprechenden α -Ketone. Zwecks Darst. der Ketone wurde die aus Äthylbromid und Mg in Ä. erhaltene Organomagnesiumverb. mit einer äth. Lsg. von Pyrrol tropfenweise versetzt. Nach kurzem Erhitzen u. Abkühlen wurde zur Magnesiumpyrrolbromidlsg. eine Lsg. des Esters in Ä. tropfenweise zugesetzt. — *Acetylpyrrol* (II.); schmale Stäbchen, F. 90° ; Kp. bei 220° . — *Phenylhydrazon*,



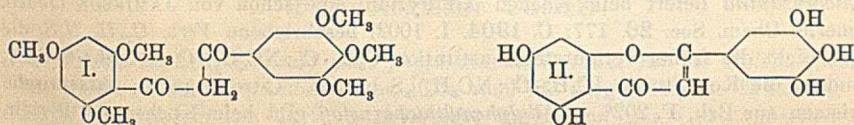
schwach gelbes Pulver, F. 147° . — *Semicarbazon*, seidenglänzende Nadeln, F. 190° . — *Propionylpyrrol* (III.), Nadeln, F. 52° ; beginnt bei 224° zu sieden. — *Phenylhydrazon*, lange Nadeln, F. $105-106^\circ$. — *Semicarbazon*, silberglänzende Tafeln, F. 181° . — *Butyrylpyrrol* (IV.), Tafeln, F. 48° ; zerfließt an der Luft; Kp. 235° . — *Phenylhydrazon*, gelbliches Pulver, F. $80,5^\circ$. — *Semicarbazon*, lange Nadeln, F. 131° . Für das Mg-Derivat des Pyrrols nehmen Vf. die Formel V. an. Die erhaltenen α -Ketone stellen die Enolform dar (VI). In Übereinstimmung damit sind die α -Pyrrolketone l. in Laugen; sie werden ferner durch $FeCl_3$ rot gefärbt; die Reaktionsgeschwindigkeit bei der B. der Hydrazone und Semicarbazone ist gering. Die erhaltenen Ketone sind meistens gelb, grün oder violett gefärbt; erst nach öfterem Umkrystallisieren werden sie farblos. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1399—1405. 28/11. 1914. Organ.-chem. Lab. Univ. Moskau.) SCHÖNFELD.

W. Tschelinzew und A. Terentjew, *Neue Methode zur Darstellung von α -Pyrrolaldehyd*. (Vgl. vorst. Ref.) α -Pyrrolaldehyd, erhalten durch Einw. von Äthylformiat auf Pyrrolmagnesiumbromid, F. 45° (aus PAe.). — *Phenylhydrazon*,

F. 139,5°. — *Semicarbazon*, F. 183,5°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1405—9. 28/11. 1914. Organ.-chem. Lab. Univ. Moskau.) SCHÖNFELD.

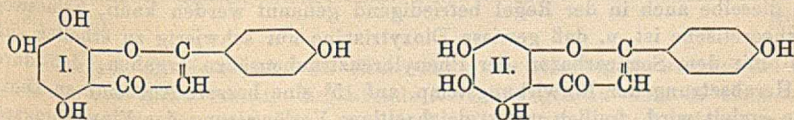
G. Bargellini und Lydia Monti, *Über ein Pentaoxyflavon*. Entsprechend der Überführung der Chalkone in Hydrochalkone (Gazz. chim. ital. 44. II. 25; C. 1914. II. 1191) haben die Vff. versucht, Flavone in Flavanone überzuführen. Diese Vers. führten aber weder bei dem hauptsächlich untersuchten *1,3,3',4',5'-Pentaoxyflavon* noch bei anderen Flavonen zu einem positiven Ergebnis. Aus dem genannten Pentaoxyflavon hoffen die Vff., zum *Myricetin*, dem entsprechenden Flavanol zu gelangen. Die Synthese des Myricetins soll später mit Hilfe des Trimethylgallussäurealdehyds versucht werden. Das *1,3,3',4',5'-Pentaoxyflavon* entsteht durch Entmethylierung von *2,4,6,3',4',5'-Hexamethoxybenzoylacetophenon*, indem die entsprechende Hexaoxyverb. sofort unter Ringschluß W. abspaltet.

Experimenteller Teil. *2,4,6,3',4',5'-Hexamethoxybenzoylacetophenon*, $C_{21}H_{24}O_8$ (I.). Aus *2,4,6-Trimethoxyacetophenon* u. *Trimethylgallussäuremethyl ester* mit metallischem Natrium bei 140°. Weiße Krystalle aus verd. A., F. 102—104°. F. nach dem Trocknen bei 100° 136—138°; ll. in A., Bzl. u. Chlf. $FeCl_3$ gibt Rotfärbung. Liefert beim Erwärmen mit starker Jodwassersäure *1,3,3',4',5'-Pentaoxyflavon*, $C_{15}H_{10}O_7$ (II.). Wird über die Acetylverb. gereinigt. Gelbes, krystallinisches Pulver



aus verd. A. Enthält Krystallwasser, das erst bei 110° vollständig entweicht. Zers. sich über 270° allmählich unter Schwärzung, unl. in Bzl. und A., zwl. in A. und Eg. Orangerot l. in Natronlauge, gelb in konz. Schwefelsäure. $FeCl_3$ gibt eine grünlichbraune Färbung. Liefert mit Methyljodid und KOH anscheinend den *3,3',4',5'-Tetramethyläther*. — *Pentaacetylverb.*, $C_{25}H_{20}O_{12}$. Weiße Nadeln aus A., F. 216—218°, l. in A. und Bzl., ll. in Chlf. (Gazz. chim. ital. 45. I. 64—69. 18/1. 1915. [11/8. 1914.] Rom. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

G. Bargellini, *Konstitution und Synthese des Scutellareins*. Das *Scutellarein*, das durch Hydrolyse vom Scutellarin neben Glucuronsäure entsteht, muß nach den Arbeiten von GOLDSCHMIEDT u. ZERNER (Monatshefte f. Chemie 31. 439; C. 1910.



II. 737) einer der beiden Konstitutionsformeln I. und II. entsprechen. Diese Annahme konnte durch die Synthese bestätigt werden. Das aus *2,3,4,6-Tetramethoxyacetophenon* und *Anissäuremethyl ester* entstehende *2,3,4,6,4'-Pentamethoxybenzoylacetophenon* liefert bei der Entmethylierung ein *Tetraoxyflavon*, das mit dem natürlichen *Scutellarein* identisch ist.

Eine Unterscheidung zwischen den beiden angegebenen Formeln erlaubt diese Synthese nicht. Diese Unterscheidung wird sich vielleicht durch Oxydation und darauffolgende Reduktion des Apigenins ermöglichen lassen.

Experimenteller Teil. 2,3,4,6,4'-Pentamethoxybenzoylacetophenon, $C_{20}H_{22}O_7$ (III.). Aus 2,3,4,6-Tetramethoxyacetophenon und Anissäuremethylester mit Natrium bei 125—135°. Gelbliche Krystalle aus verd. A., F. 104—106°, unl. in W., ll. in A. u. Bzl. $FeCl_3$ gibt granatrote Färbung. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure 1,3,4,3'-(oder 1,2,3,3')-Tetraoxyflavon (Scutellarein), $C_{16}H_{10}O_6$ (I. oder II.). Wird über die Acetylverb. gereinigt. Gelbe Blättchen aus Methylalkohol. Bräunt sich gegen 300° und wird dann immer dunkler. Hat keinen bestimmten F., l. in A. u. Eg., sonst wl., swl. in h. W., ll. in Boraxlsg. mit gelber Farbe. Gelb l. in KOH; gelb, dann grünlich l. in Soda. Barytwasser färbt die Krystalle rot und löst dann grün. $FeCl_3$ gibt rotbraune Färbung. Die sd. alkoh. Lsg. gibt mit Kaliumacetat einen grünen Nd. Die sd. Lsg. in Eg. liefert mit H_2SO_4 ein Sulfat. — Tetraacetylverb. $C_{24}H_{18}O_{10}$. Nadeln aus A. oder Eg., F. 235—237°. (Gazz. chim. ital. 45. I. 69—79. 18/1. 1915. [3/10. 1914.] Rom. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

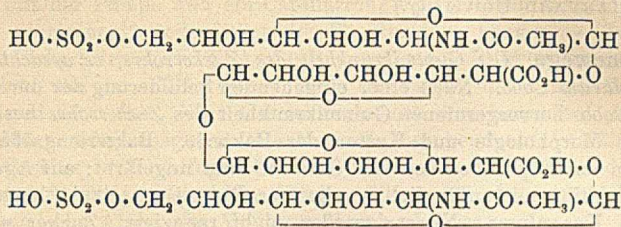
M. Raffo und G. Rossi, Einwirkung des Pyridins auf einige schwefel- und selenhaltige organische Verbindungen. Im Anschluß an die vor einiger Zeit (Gazz. chim. ital. 44. I. 104; C. 1914. II. 1648) gemachten Mitteilungen haben die Vf. noch andere Verbb. mit Pyridin behandelt. Thiophenol liefert bei 12-tägigem Kochen mit Pyridin Phenyldisulfid, $C_{12}H_{10}S_2$. Weiße Nadeln aus A., F. 60—61°. — Thiobenzanilid liefert beim Kochen mit Pyridin eine schon von JAMIESON (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 177; C. 1904. I. 1002) beschriebene Verb. $C_{26}H_{20}N_2S$, die aber nicht die früher vermutete Konstitution $C_6H_5 \cdot C(:NC_6H_5) \cdot C(:NC_6H_5) \cdot S \cdot C_6H_5$, sondern die Konstitution $[C_6H_5 \cdot C(:NC_6H_5)]_2S$ besitzt. Citronengelbe, oktaedrische Prismen aus Bzl., F. 202°. — Allylphenylthioharnstoff gibt beim Kochen mit Pyridin den schon bekannten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 2993) n-Phenylpropylenpseudothioharnstoff, $C_{10}H_{12}N_2S$, Blättchen aus W., F. 117°. — Diphenylselenharnstoff liefert beim Kochen mit Pyridin bis zum Aufhören der Selenwasserstoffentw. Anilin, Carbanilid und Triphenylguanidin, indem in erster Phase wahrscheinlich Carbodiphenylimid entsteht. (Gazz. chim. ital. 45. I. 28—34. 18/1. [2/1.] Bologna. Inst. f. pharmazent. Chemie.) POSNER.

J. Bongault, Über die Dioxytriazine. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 83; C. 1914. II. 716.) Die Einw. der verd. wss. Natronlaugen auf die Semicarbazone der α -Ketosäuren verläuft nicht ausschließlich unter Abspaltung von W. (B. von Dioxytriazinen), sondern es tritt außerdem eine andersartige Spaltung unter Entw. von NH_3 ein. Dieser Umstand erklärt, daß die Ausbeute an Dioxytriazinen, wenn dieselbe auch in der Regel befriedigend genannt werden kann, keineswegs eine theoretische ist, u. daß gewisse Dioxytriazine nur schwierig zu erhalten sind. Verss. mit dem Semicarbazon der Phenylbrenztraubensäure ergaben, daß durch eine Herabsetzung der Einwirkungstemp. auf 15° eine bessere Ausbeute an Dioxytriazin erzielt wird, freilich unter gleichzeitiger Verlängerung der Einwirkungszeit auf mehrere Monate. — NaOBr reagiert auf das Benzylodioxytriazin unter Entw. von N u. B. der Verb. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot NH_2$, Krystalle, F. 133°, welche durch Zn und Essigsäure zu Phenylpropionsäureamid, F. 105°, reduziert wird. — Phenyläthylodioxytriazin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_3H_7O_2N_3$, liefert in analoger Weise die Verb. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot NH_2$, F. 139°, welche durch Zn u. Essigsäure zu Phenylbutyramid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, F. 84°, reduziert wird. Diese Rkk. beweisen, daß bei der B. der Dioxytriazine die CO-Gruppe der Ketosäure sich mit der Aminogruppe des Semicarbazons unter Wasseraustritt vereinigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 631—33. [3/11.* 1914.]) DÜSTERBEHN.

P. W. Bridgman, Die Koagulierung von Eiweiß durch Druck. Wurde Hühner-eiweiß bei Zimmertemp. $\frac{1}{2}$ Stde. lang einem hydrostatischen Druck von 7000 Atmo-

sphären ausgesetzt, so erfolgte Koagulation. (Journ. of Biol. Chem. 19. 511—12. Dez. 1914. Cambridge. HARVARD University.) HENLE.

P. A. Levene und F. B. La Forge, *Chondroitinschwefelsäure*. Die in der II. Mitteilung (Journ. of Biol. Chem. 15. 155; C. 1913. II. 787) angegebene Formel für *Chondroitinschwefelsäure*, $C_{28}H_{44}O_{29}N_2S_2$, ist fehlerhaft und durch folgende Formel:



zu ersetzen. (Journ. of Biol. Chem. 20. 95. Januar. New York. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

Physiologische Chemie.

Pierre Girard, *Entwurf eines physikalischen Schemas für die Halbdurchlässigkeit lebender Zellen gegenüber Ionen*. Die vom Vf. vorgeschlagene Erklärung der Halbdurchlässigkeit von Membranen weicht darin von der OSTWALDSchen Anschauung ab, daß die Polarisation der Membran als Ursache der Halbdurchlässigkeit angenommen wird. Die Halbdurchlässigkeit wird als Sonderfall der von PERRIN untersuchten Erscheinungen der Kontaktelektroskopierungen aufgefaßt und erscheint bedingt durch die Ggw. von in bezug auf Kontaktelektroskopierung „aktiven“ Ionen (hauptsächlich H und OH) in wenigstens einem der beiden durch die Membran getrennten Medien. Sie ist proportional dem Konzentrationsgefälle dieser Ionen auf beiden Seiten der Membran, nicht proportional T, aber umgekehrt proportional dem Viskositätskoeffizienten der beiden Fl. Zur Stützung dieser Ansicht werden Vers. mit *Bariumchlorid* in saurer und alkal. Lsg. mitgeteilt. Die hier nur andeutungsweise wiedergebbaren Ausführungen werden auf den Mechanismus des elektrolytischen Austausches zwischen lebenden Zellen und ihrem Medium übertragen, der gleichfalls elektrostatisch erklärt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 376—79. [3/8.] 1914.) BUGGE.

F. Plate, *Nochmals über die Einwirkung von Ammoniumverbindungen auf die Keimung von Avena sativa*. Ergänzende Berechnungen zu einer in einer früheren Arbeit (S. 750) mitgeteilten graphischen Tabelle. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 146—48. 30/1.) GRIMME.

S. Dezani und T. Barocelli, *Untersuchungen über die Abnahme der Elektrolyte in keimenden Samen*. In einer früheren Arbeit (Atti R. Acc. delle Scienze di Torino 49. 425; C. 1914. II. 336) konnte DEZANI nachweisen, daß die elektrische Leitfähigkeit von destilliertem W., in dem Samen keimten, beständig wuchs. Die Vf. haben diese Beobachtung an keimenden Samen von *Zea Mais* exakt nachgeprüft und dabei festgestellt, daß bereits in 48 Stdn. im Mittel 3,26% der gesamten Mineralverb. in das W. übergangen. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Atti R. Accad. della Scienze di Torino 50. 169—80. 13/2. [Nov.] 1914. Turin, Lab. für Medizin und medizin. Chemie der Univ. Sep. von. den Vf.) GRIMME.

W. J. V. Osterhout, *Die Einwirkung von Säure auf die Permeabilität.* (Vgl. S. 688.) Durch Messung des elektrischen Widerstands lebender Gewebe von *Laminaria saccharina* in Seewasser, welchem wechselnde Mengen von HCl zugesetzt waren, wurde ermittelt, daß Säure zunächst eine rasche Abnahme der Permeabilität herbeiführt; es folgt dann plötzlich eine rasche Steigerung der Permeabilität, welche bis zum Tode des Protoplasmas andauert. (Journ. of Biol. Chem. 19. 493—501. Dez. 1914. HARVARD University.) HENLE.

J. Groenewege, *Die Gummikrankheit des Zuckerrohrs, verursacht durch Bacterium vascularum Cobb.* Nach einer eingehenden Schilderung der durch *Bacterium vascularum Cobb.* hervorgerufenen Gummikrankheit des Zuckerrohrs beschäftigt sich Vf. mit der Morphologie und Kultur der Bakterie. Bakteriengröße $0,7 : 0,3 \mu$. Die Kulturen auf Peptonbouillon und Gelatine sind ungefärbt; auf Agar ockergelb. Milch: Koagulation mit anfänglich amphotärer Rk., später alkal.; langsame Peptonisation des Koagulums. Nitrate werden nicht reduziert. Zucker werden nicht vergoren. Die Indolbildung ist gering. NH_4 -Tartrat als C- und N-Quelle: kein Wachstum. Die Virulenz gegen Zuckerrohr ist nach einem Jahre nicht abgeschwächt. Indican wird zers.; Harnstoff wird nicht zers. Schwache H_2S -Bildung. Ist eine ausgesprochene aerobe Bakterie. Diastase und Invertase werden nicht gebildet. Zum Schluß berichtet Vf. über das Auftreten der Krankheit in anderen javanischen Anbaugebieten, über die Widerstandsfähigkeit verschiedener Zuckerrohrvarietäten gegen diese Gummikrankheit usw. (Mededeelingen van het Proefstat. voor de Java-Suikerind. 5. 29—124. [21/12. 1914.] Pasoeroean; Sep. v. Vf.) SCHÖNFELD.

G. Arnaud, *Über die Wurzeln von gummiartigen Zuckerrüben.* Die Krankheit der Zuckerrüben, welche in einer Umwandlung des normalen Gewebes in eine gummi-förmige M. besteht, ist nach den Beobachtungen des Vfs. auf die Tätigkeit einer Mikrobe zurückzuführen, die in morphologischer Hinsicht dem *Bacterium Mori* des Maulbeerbaumes sehr ähnlich ist u. noch mehr wie dieses die Eigenschaft besitzt, in Elemente von verschiedener Länge zu zerfallen. Wahrscheinlich handelt es sich bei den gummiartigen Zuckerrüben um Rüben, welche vorher durch Frost gelitten hatten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 350—52. [15/3*].) DÜSTERBEHN.

Walther Löb, *Zur Frage der Elektrokultur. I. Mitteilung.* **Walther Löb** und **A. Sato**, *Die Beeinflussung von Enzymreaktionen durch die stille Entladung.* Die Verss. wurden angestellt an Stärke, Seidenpepton, Casein, Fibrin und Tributyrin, und zwar, um zunächst den Einfluß der in Luft unter der Einw. stiller Entladung entstehenden Stoffe auszuschließen, meist im Vakuum. Die Enzym-lösungen wurden aus dem Pankreatin der Chemischen Fabrik Rhenania (trockene und großenteils entfettete Substanz von Schweinepankreas) hergestellt. Es wurden gesondert untersucht die Einw. der Entladung auf die Substrate und Enzymlösung für sich und auf die Gemische beider. Wss. Lsgg. von Stärke werden unter Einfluß der stillen Entladung und der Glimmentladung bei und ohne Ggw. von O_2 hydrolysiert; der noch nicht hydrolysierte Teil der Stärke wird dabei in anderer Weise, vielleicht im Sinne einer Polymerisation, verändert, so daß er dann gegen Diastase widerstandsfähiger ist als unbehandelte Stärke. Seidenpeptonlösung wird nur in geringem Grade durch die Entladung hydrolysiert, unter B. von etwas NH_3 , aber ohne nachweisbare Vermehrung der Menge von Aminosäuren und nicht-kolloidalen N-Substanzen. Auch Casein und Fibrin widerstehen der Entladung. Dagegen wird Tributyrin durch sie hydrolysiert. Sämtliche Enzymwirkungen des Pankreatins werden in dessen Lsg. allein oder mit den betreffenden Substraten geschwächt, besonders die diastatische.

Experimentelles. Zu den Verss. dienten Elektrizatoren, bei denen das Entladungsgefäß von 4 cm innerem Durchmesser und 18 cm Höhe der ganzen Länge nach von einem aufgeschmolzenen Kühler umgeben ist, der davon freie Boden in eine Salzlösung eintaucht, in die eine Leitung des Induktoriums führt. Durch den eingeschlifenen hohlen Stopfen führt ein unten zu einer Kugel ausgeblasenes Glasrohr, das, mit Salzlösung gefüllt, als zweite Elektrode dient, ein Rohransatz zur Verbindung mit der Pumpe und ein Capillarrohr von wechselnder Länge, um nach Bedarf Luft oder Gase in oder über die Fl. führen zu können. — Zur Best. der diastatischen Wrkg. diente die Zuckerbestimmung nach BERTRAND, zu derjenigen der tryptischen die von NH_3 durch Dest. mit MgO , des Aminosäure-N nach VAN SLYKE und SÖRENSEN, beim Casein auch noch eine besondere, von LÖB zur Unters. des Magensaftes ausgearbeitete Methode, beruhend auf Ausfällung des unveränderten Caseins in Zentrifugenröhrchen mit stark verjüngtem und in $\frac{1}{100}$ cem geteiltem, unterem Ende. (Biochem. Ztschr. 69. 1—35. 1/4. 1915. [8/12. 1914.] Berlin, Biochemische Abtlg. des VIRCHOW-Krankenhauses.) SPIEGEL.

Walter LÖB, *Das Verhalten des Rohrzuckers bei der stillen Entladung*. Wie Stärke (vgl. vorst. Ref.), wird auch Rohrzucker durch die dunkle Entladung hydrolysiert. B. von H_2O_2 war bei den — im Vakuum ausgeführten — Verss. nicht nachweisbar, von S. nur bei einem 30 Stdn. lang durchgeführten in sehr geringer Menge. (Biochem. Ztschr. 69. 36—38. 1/4. 1915. [8/12. 1914.] Berlin, Biochemische Abtlg. des VIRCHOW-Krankenhauses.) SPIEGEL.

Frank P. Underhill, *Die Verteilung von Arsen in einem menschlichen Körper*. Es wurde der As-Gehalt der verschiedenen Organe und Gewebe einer 20 jährigen Frau bestimmt, die an chronischer As-Vergiftung infolge des Genusses von As_2O_3 zugrunde gegangen war. In allen Geweben wurde As nachgewiesen; verhältnismäßig große Mengen fanden sich insbesondere auch im Gehirn (0,0014 g As_2O_3 in 100 g) und im Rückenmark (0,0036 g As_2O_3 in 100 g). (Journ. of Biol. Chem. 19. 513—15. Dez. 1914. New Haven, Connecticut. Yale University.) HENLE.

D. Călugăreanu, *Chemische und physikochemische Untersuchungen über das Blut des Anodontes*. Das Blut des Anodontes hat eine 7 mal größere osmotische Konzentration als Süßwasser. Zur Aufklärung der Gründe, die dem Tiere die Innehaltung dieser hohen Konzentration gestattet, hat Vf. Verss. angestellt mit dem Ziele, ob die Außenhaut semipermeabel oder sogar impermeabel ist. Wurden Versuchstiere einer längeren (bis zu 80 Tagen) Hungerkur in Süßwasser unterworfen, so fiel der Gefrierpunkt des Blutes um 36% (von 0,110 auf 0,070) und die elektrische Leitfähigkeit (K) um 31% (von $K_{25} \cdot 10^{-4} = 31,646$ auf $K_{25} \cdot 10^{-4} = 23,342$). Die chemische Analyse ergab eine Verringerung der Trockensubstanz, der organischen Substanz u. der Asche. Vf. erklärt diese Tatsachen wie folgt: Die Außenhaut läßt Blutkrystalloide in das Umgebungswasser diffundieren. Diese Diffusion erfolgt auch unter normalen Verhältnissen, der Verlust wird jedoch durch Neubildung aus der Nahrung ersetzt. In destilliertem W. beträgt obengenannte Abnahme 40%, resp. 34% bereits in 25 Tagen. Auch dies Verhalten stützt die Annahme einer für Krystalloide permeablen Außenhaut. Nahrungsfreier Aufenthalt in salzhaltigem W. steigender Konzentration ergab Steigerung der Blutkonzentration bis zu den Werten der Umgebungsf. Wiederum ein Beweis für permeable Außenhaut. Die durch mangelnde Nahrungsaufnahme nicht ersetzten Krystalloide können demnach in bezug auf Blutkonzentration durch Aufnahme durch die Haut ersetzt werden. Nahrungsfreier Aufenthalt in feuchter Luft ergab schon nach einigen Tagen merkliche Steigerung der Blutkonzentration infolge mangelnder Diffusion

nach außen. (Bull. de l'Acad. Roum. 3. 216—19. 13/2. [22/1.] Bukarest, Physiolog. Inst. der Fakultät der Wissenschaften.) GRIMME.

Carl L. Alsberg und William Mansfield Clark, *Die Löslichkeit von Sauerstoff im Serum von Limulus polyphemus und in Lösungen von reinem Limulushämocyanin*. Limulusserum und Lsgg. von Limulushämocyanin wurden evakuiert, und es wurde ihr Gehalt an O und an CO₂ bestimmt. Die Bestst. lehren, daß aus Limulusserum und aus Lsgg. von Limulushämocyanin durch Verminderung des Drucks nur sehr wenig O gewonnen werden kann. Das Serum gibt bei vermindertem Druck etwa ebensoviel O ab wie destilliertes W. oder Meerwasser nach Sättigung mit O unter entsprechenden Bedingungen. Eine 10%ig. Lsg. von Hämocyanin gab nur um ca. 20% O mehr ab als das Serum. Limulushämocyanin kann hiernach als O-Überträger vom Charakter des Hämoglobins nicht betrachtet werden. Vielleicht wird der O mit Hilfe des im Limulushämocyanin enthaltenen Cu katalytisch im Organismus gebunden und abgegeben. (Journ. of Biol. Chem. 19. 503 bis 510. Dez. 1914. Woods Hole, Massachusetts.) HENLE.

W. B. Thompson, *Studien über die Blutsverwandtschaft von Tieren, wie sie sich äußert in der Zusammensetzung der Serumproteine. III. Ein Vergleich der Sera des Huhns, Truthahns, der Ente und der Gans hinsichtlich ihres Gehalts an verschiedenen Proteinen*. (Forts. von WOOLSEY, Journ. of Biol. Chem. 14. 433; C. 13. II. 592.) Mit Hilfe der refraktometrischen Methode wurde der Gehalt des Serums fastender Hähne, Hennen, Truthühner, Enten und Gänse an unl. Globulin, Gesamtglobulin und Gesamtalbumin bestimmt. Der Gehalt des in den untersuchten Seren enthaltenen Gesamtproteins an unl. Globulin betrug 7,4—21,6%, der an Gesamtglobulin 16—29%, der an Gesamtalbumin 72—84%. (Journ. of Biol. Chem. 20. 1—6. Januar. Univ. of California.) HENLE.

R. S. Briggs, *Studien über die Blutsverwandtschaft von Tieren, wie sie sich äußert in der Zusammensetzung der Serumproteine. IV. Ein Vergleich der Sera der Taube, des Hahns und des Guineauhns hinsichtlich ihres Gehalts an verschiedenen Proteinen unter normalen Bedingungen und im Hungerzustand*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Gehalt des im Serum normal ernährter Tauben erhaltenen Gesamtproteins an unl. Globulin betrug im Durchschnitt 7,3%, der an Gesamtglobulin 28%, der an Gesamtalbumin 72%. Für hungernde Tauben sind die entsprechenden Zahlen 2,7, 14, 86; für normal gefütterte Hähne 16,4, 38, 62, für hungernde Hähne 12,1, 33, 68; für normal gefütterte Guineahühner 6,2, 30, 70, für hungernde Guineahühner 4,7, 5, 95. (Journ. of Biol. Chem. 20. 7—11. Januar. Univ. of California.) HENLE.

D. Vitali, *Über tierischen Zucker*. Sammelreferat über die wichtigsten Arbeiten betreffs V. von Zucker (Glykogen) im tierischen Organismus u. Ernährungsverss. mit Rohrzucker. Anpreisung des Zuckers als ideales Nahrungsmittel. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Giorn. Farm. Chim. 64. 97—104. März.) GRIMME.

Joseph Langer, *Das (serologisch faßbare) Eiweiß des Honigs stammt von der Biene (Langer) und nicht aus dem Blütenstaube (Küstenmacher)*. Gegenüber den angeblichen Gegenbeweisen KÜSTENMACHERS (Biochem. Ztschr. 30. 237; C. 1911. I. 676) hat Vf. seine Behauptung (Arch. f. Hyg. 71. 308; C. 1910. I. 687) durch neue Verss. nach der biologischen Methode gestützt. Als Antigene dienten einerseits Honigeiweiß, andererseits Extrakte, die aus Pollen von Haselnuß, Erle, Sahlweide, Löwenzahn durch Verreiben mit feinstem sterilen Quarzsand, Filtrieren, Zentri-

fugieren und nochmaliges Filtrieren gewonnen waren. Es gelang niemals, durch Zusammenbringen der einzelnen Honigeiweißantiseren mit den Extrakten dieser Pollensorten Ndd. zu erreichen, ebenso wenig durch hochwertige Polleneiweißantiseren mit verschiedenen Honigeiweißlösungen. (Biochem. Ztschr. 69. 141—44. 1/4. 1915. [8/12. 1914.] Graz.)
SPIEGEL.

A. Babeş und A. A. Babeş, *Refraktometrische Untersuchungen über die Nervenflüssigkeit. III. Brechungsindex der Nervenflüssigkeit beider Geschlechter.* Vergleichende Unterss. ergaben, daß kein Unterschied im Brechungsindex der normalen Nervenfl. beim Manne und der Frau ist. Die erhaltenen Werte schwankten zwischen 1,33493 und 1,33513. (Bull. de l'Acad. Roum. 2. 116—17. 13/11. [26/9.] 1913.)
GRIMME.

A. Babeş und A. A. Babeş, *Refraktometrische Untersuchungen über die Nervenflüssigkeit. IV. Neue Beiträge zur Kenntnis der Refraktometrie der Nervenflüssigkeit.* (III. Mitteilung vgl. vorstehendes Referat.) Lokale Erkrankungen erzeugen keine Veränderung des Brechungsindex der Nervenflüssigkeit. (Bull. de l'Acad. Roum. 2. 118—21. 13/11. [26/9.] 1913.)
GRIMME.

A. Babeş und A. A. Babeş, *Refraktometrie der Nervenflüssigkeit bei Infektionskrankheiten. V.* (IV. Mitteilung vgl. vorstehendes Referat.) Die Verss. wurden ausgeführt mit der Nervenflüssigkeit von an Genickstarre erkrankten Menschen und solchen die an typhösem Fieber, Influenza, Pneumonie u. Granulie erkrankt waren, d. h. solchen Krankheiten, die ähnliche Begleiterscheinungen wie Genickstarre aufweisen. Es ergab sich, daß die Brechungsindices bei Genickstarre stets höher als normal waren (1,33528—1,33555) in allen anderen Fällen waren sie unter normal (1,33482—1,33496). Die Best. des Brechungsindex der Nervenfl. bietet also einen wertvollen Beitrag zur Diagnose der Genickstarre. (Bull. de l'Acad. Roum. 2. 154—56. 13/12. [28/11.] 1913.)
GRIMME.

A. Babeş und A. A. Babeş, *Refraktometrie der Nervenflüssigkeit bei chronischen Herz- und Nierenleiden. VI.* (V. Mitteilung vgl. das vorstehende Referat.) Die Unterss. erstreckten sich auf Assistolie und chronische Nephritis. Die erhaltenen Werte waren mit 2 Ausnahmen durchaus normal (1,33489—1,33513). (Bull. de l'Acad. Roum. 2. 156. 13/12. [28/11.] 1914.)
GRIMME.

H. Keitler und K. Lindner, *Über den Einfluß der Strahlenbehandlung auf die sogenannten Abderhaldenschen Abwehrfermente.* Es wurde beobachtet, daß die mittels der Dialysiermethode erhaltenen Ergebnisse bei der Unterss. von mit Strahlung behandelten Krebskranken häufig verschieden ausfielen. Die Ursache lag in der Wrkg. der Bestrahlung, welche die B. von Abwehrfermenten verhindert, bzw. verzögert. (Wien. klin. Wchschr. 27. 1243—44. 27/8. 1914. Wien. Gynäkolog. Abt. des Kaiser-Jubiläumsspitals.)
BORINSKI.

F. M. Scales, *Die Enzyme von Aspergillus terricola.* Dieser Pilz wurde in verschiedenen Medien gezüchtet; mit Hilfe der Acetondauerhefemethode wurde alsdann ein Enzympulver bereitet, und es wurde die Einw. desselben auf verschiedene Substanzen untersucht. Auf diese Weise ließ sich zeigen, daß der Pilz Inulase, Diastase, Invertase, Maltase, Alkoholoxydase, Emulsin, Lipase, Protease u. Amidase erzeugt; wurde er in Tanninlsg. gezüchtet, so produzierte er auch Tannase. In Pilzmassen, die in Lactose oder Glucoselsgg. gezüchtet waren, konnten Lactase oder Zymase nicht nachgewiesen werden. (Journ. of Biol. Chem. 19. 459—72. Dez. 1914. Washington, Columbia.)
HENLE.

S. W. Konstansow und E. O. Manoilow, *Über die Einwirkung der Verdauungsfermente auf das sogenannte Fischgift*. Aus der verschiedenartigen Einw. der Verdauungsfermente (Pepsin, Trypsin, Erepsin) auf die verschiedenen Eiweißstoffe lassen sich gewisse Rückschlüsse auf deren chemische Beschaffenheit und Strukturverhältnisse ziehen. Bei Verss., die mit den genannten Fermenten und dem wss. Extrakt von giftig wirkenden Fischen angestellt wurden, zeigte sich, daß das Fischgift unter der Einw. des Pepsins und Trypsins zersetzt wird, während das Erepsin sich als völlig unwirksam erweist. Das Fischgift stellt nach diesem Verhalten einen komplizierten Eiweißkörper dar, der zu den allerersten Zerfallstadien des nativen Eiweißes zuzurechnen ist, dessen physikalische und chemische Eigenschaften es im wesentlichen noch besitzt. Die Verschiedenartigkeit der Giftwrkg. des Fischgiftes ist nicht, wie vielfach angenommen wird, auf eine verschiedene Verteilung des Giftes im Fischkörper zurückzuführen, sondern in dem Zustand des Verdauungsapparates und seiner Fermente (Exkretionsgeschwindigkeit, Quantität, Dauer ihrer Einw. auf das Gift, Absorptionsgeschwindigkeit usw.) zu suchen. (Wien. klin. Wchschr. 27. 883—86. 18/6. 1914. St. Petersburg. Hygien. Lab. des Kais. klin. Inst. der Großfürstin HELENA PAWLOWNA.) BORINSKI.

Bruno Brunacci, *Über das Anpassungsvermögen von Amphibien an die sie umgebende Flüssigkeit durch Veränderung des osmotischen Druckes ihrer Körperflüssigkeiten*. IV. Die Zeit, in welcher die osmotische Regulierung eintritt. (III. Mitteilung vgl. S. 1005.) Die Verss. des Vfs. ergaben, daß weniger Zeit dazu erforderlich ist, um beim Übergang in konzentriertere Umgebungsfl. den osmotischen Druck zu regulieren als umgekehrt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 272—76. 25/2.) GRIMME.

A. I. Ringer und G. W. Raiziss, *Die Kreatininausscheidung beim Menschen bei längerer kreatinfreier Ernährung*. Die Kreatininausscheidung von vier Patienten, welche an Schuppenflechte oder Ekzem litten und längere Zeit hindurch kreatin- und kreatininfrei ernährt wurden, erwies sich als außerordentlich niedrig; sie war um ca. 20% geringer, als sie vorher bei normaler Kost gewesen war. (Journ. of Biol. Chem. 19. 487—92. Dezember 1914. Philadelphia.) HENLE.

S. Dezani, *Untersuchungen über alipoide Ernährung*. Vf. hat die Verss. STEPPS (Ztschr. f. Biologie 57. 136; C. 1911. II. 1357) über die Bedeutung der Lipoide für die Ernährung einer genauen experimentellen Nachprüfung an Mäusen unterzogen und kommt im Gegensatz zu STEPP zu dem Resultate, daß die Tiere auch mit lipidfreier Nahrung am Leben bleiben und im Gewichte zunehmen. Die Gewichtszunahme war jedoch lange nicht so groß als bei den mit lipidhaltigem Futter ernährten Vergleichstieren. Vorbedingung ist, daß das Futter durch Salzzusatz schmackhaft gemacht wurde. Ohne diesen verweigerten die Tiere auf die Dauer die Nahrungsaufnahme und gingen ein. (Biochimica e Terapia sperimentale 4. 1 bis 11. 1914. Turin. Lab. für Mediz. u. medizin. Chemie der Univ. Sep. vom Vf.) GRIMME.

G. W. Raiziss, H. Dubin und A. I. Ringer, *Studien über endogenen Harnsäurestoffwechsel*. Acht mit Schuppenflechte behaftete Patienten und zwei gesunde junge Leute erhielten längere Zeit hindurch fleischlose und eiweißarme Kost; der Harn wurde auf seinen Gehalt an Gesamt-N, Kreatinin und Harnsäure untersucht. Die Harnsäureausscheidung war eine sehr niedrige u. bei verschiedenen Individuen unter gleichen Bedingungen bezüglich Nahrung und Ruhe annähernd die gleiche. (Journ. of Biol. Chem. 19. 473—85. Dezember 1914. Philadelphia.) HENLE.

Albert Fronin und D. Roudsky, *Baktericide und antitoxische Wirkung der Lanthan- und Thoriumsalze auf Choleravibrionen. Therapeutische Wirkung dieser Salze bei experimenteller Cholera.* Lanthan- und Thoriumsalze sind, dem tierischen oder menschlichen Organismus einverleibt, nicht schädlich. 2%ige Thoriumsulfatlsgg. erwiesen sich beim Tierversuch geeignet zur Behandlung der Cholera. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 410—13. [10/8. 1914.]) BUGGE.

W. J. V. Osterhout, *Antagonismus zwischen Säuren und Salzen.* Es wurde die elektrische Leitfähigkeit lebender Gewebe von Laminaria saccharina in Gemischen von NaCl-Lsgg. und HCl-Lsgg. wechselnder Zus. bestimmt. Die Verss. lehren, daß HCl die Wrkg. von NaCl antagonisieren kann, doch ist der Grad des Antagonismus nicht so hoch wie zwischen NaCl und CaCl₂. In einer möglichst günstig zusammengesetzten Mischung von NaCl und HCl kann das Leben nicht so lange bestehen wie in einer solchen von NaCl u. CaCl₂. Die Befunde sprechen für die Annahme, daß die Plasmamembran in Pflanzen Proteincharakter besitzt. (Journ. of Biol. Chem. 19. 517—20. Dezember 1914. HARVARD University.) HENLE.

Ugo Lombroso, *Über die Veränderung von Aminosäuren im Organismus. II. Einwirkung des Muskelgewebes auf Aminosäuren die mit Ringerlösung kreisen.* (I. Mitteilung vgl. S. 487.) Läßt man Aminosäuren gel. in Ringerlsg. in Muskelgewebe kreisen, so findet eine beträchtliche Abnahme der Aminosäuren (bis zu 12%) statt. Unter Berücksichtigung der Aufnahme von Fl. durch den Muskel erhöht sich der Wert auf ca. 50%. Die Aminosäuren werden im Muskel so gut wie gar nicht zersetzt, NH₃ entsteht nur in minimalen Spuren. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 148—53. 30/1.) GRIMME.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Gabriel Bertrand und M. Rosenblatt, *Läßt sich die Thermoregenerierung auf die verschiedenen Enzyme der Hefe ausdehnen?* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 762—65. 20/8. — 20/10. 1914. — C. 1914. II. 423.) DÜSTERBEHN.

Frau Victor Henri, *Untersuchung der metabiotischen Wirkung ultravioletter Strahlen. Veränderungen der morphologischen und biochemischen Eigenschaften des Milzbrandbacillus. Erblichkeit der erworbenen Eigenschaften.* Durch Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen lassen sich neue Formen des Milzbrandbacillus erzeugen, die in bezug auf Aussehen, Größe, Farbe, Verhalten gegen die GRAMSche Rk. usw. von der ursprünglichen Form verschieden sind (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1032; C. 1914. I. 1967). Die Unterschiede werden an Hand von Mikrographien erörtert. Wird der veränderte γ -Bacillus einem Tier einverleibt und umgezüchtet, so läßt sich die normale Form zurückerhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 340—43. [27/7. 1914.]) BUGGE.

Herr und Frau Victor Henri, *Untersuchung der metabiotischen Wirkung der ultravioletten Strahlen. Theorie der Erzeugung neuer Mikrobenformen durch Einwirkung auf die verschiedenen Ernährungsfunktionen.* (Vgl. vorst. Ref.) Der normale Milzbrandbacillus entwickelt sich nicht in einem Nährboden, der Ammoniumsalze oder Aminosäuren enthält, wohl aber in einem peptonhaltigen Medium. Ebenso verhält sich der durch Bestrahlung erhaltene Milzbrandbacillus S₁. Die gleichfalls durch Bestrahlung entstehende γ -Form entwickelt sich sowohl in Ggw. von Ammoniumlactat als auch in Ggw. von Aminosäuren (Glykokoll, α -Alanin usw.). In

saurem Medium ($\frac{1}{200}$ -n. HCl) ist die Entwicklung aller drei Bacillen gleich Null; in alkalischem ist sie im allgemeinen besser als in neutralem. Kohlenhydrate enthaltende Nährböden sind für die Entwicklung des normalen Bacillus weniger günstig als kohlenhydratfreie; die Entwicklung der γ -Form wird durch Anwesenheit von Kohlenhydraten beträchtlich begünstigt (Kulturen auf Kartoffeln sind sehr ergiebig). Der Milzbrandbacillus S_1 zeigt keine merkliche Beeinflussung durch Kohlenhydrate. Werden Emulsionen des normalen Bacillus bestrahlt, so wirkt die Ggw. von Zucker günstig auf die Entwicklung der Kulturen ein. Vf. nehmen an, daß unter dem Einfluß einer kurzen Bestrahlung der Milzbrandbacillus die Fähigkeit verliert, proteolytische Fermente abzusondern, während er die Möglichkeit zur Erzeugung amylytischer Fermente nicht verliert. Er braucht also Kohlenhydrate, um sich entwickeln zu können, und verändert infolgedessen seine biochemischen und biologischen Eigenschaften, so daß eine neue Form entsteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 413—15. [10/8. 1914].) BUGGE.

S. L. Schouten, *Eine sproßlose Form von Dematium pullulans de Bary und eine sterile Zwergform von Phycomyces nitens Agardh.* Aus den schwarzen Krusten einer Einzelkultur von Dematium pullulans isolierte braune Zellen lieferten, unter vollkommen n. Bedingungen weitergezüchtet, eine makroskopisch völlig abweichende, conidienlose Myceliumform, die, unter welchen Bedingungen auch immer die Züchtung erfolgt, nie Conidien abschnürt. Diese Eigenschaft hat sich bisher $3\frac{1}{2}$ Jahre lang als beständig erwiesen. — Aus einer durch besondere (retortenartige) Form auffallenden Spore von Phycomyces nitens auf verschiedenen Nährböden angelegte Kulturen ließen stets wesentlich kleinere Sporangien entstehen, als die aus n. Sporen derselben Ausgangskultur. Das Sporangium der Zwergform, die als *Phycomyces nitens var. nana sterilis* bezeichnet wird, ist meist von einer feuchten Hülle umgeben und enthält keine Sporen, sondern einen grobkörnigen, Fetttropfen führenden Inhalt. Nach mehr als einjähriger Fortzüchtung mit 4- bis 5-wöchentlicher Überimpfung zeigten sich zwischen den sterilen Sporangien einige n.; seitdem hat sich die Erscheinung in den folgenden 2 Jahren sporadisch wiederholt, ohne daß die n. Sporangien verhältnismäßig zahlreicher wurden. (Folia microbiologica. Holländische Beiträge zur gesamten Mikrobiologie 3. Heft 2; Sep. v. Vf. 7/1. 1915. [8/7. 1912.] Utrecht.) SPIEGEL.

Alice C. Evans, *Bacillus abortus in Marktmilch.* Zur Gewinnung von Reinkulturen wird Milch in gewöhnliches Milchzuckeragar, dem direkt vor dem Vers. bei ca. 50° 10% steriles Blutserum zugemischt war, eingepf. Nach 4 tägigem Halten bei 37° sind genügend Kolonien gewachsen, die dann in 1% ig. Glycerinbouillon übergeimpft werden. Andere Kulturen werden auf gesunde mit Lackmus versetzte Milch geimpft. Das Wachstum in Glycerinbouillon ist äußerst charakteristisch: winzige, kompakte, sphärische MM. an den Wandungen des Kulturgefäßes. In Lackmismilch reichliches Wachstum in der Fettschicht unter gleichzeitiger starker B. von S. Ersatz der Vollmilch durch vollständig abgerahmte Milch ergab kein Wachstum. Agarkulturen werden nicht verflüssigt. Bacillus abortus bildet rutenartige Stäbchen von $0,5 \mu$ Dicke und 3μ Länge. Kohlenhydrate werden von ihm nicht angegriffen außer Glycerin, welches den besten Nährstoff abgibt. Säurebildung hindert nicht das Wachstum.

Vf. konnte nach dieser Methode in zahlreichen Proben von Marktmilch den Bacillus nachweisen. (Journ. of the Washington Academy of sciences 5. 122—25. 19/2.)

GRIMME.

Donato Franceschelli, *Untersuchungen über die Enzyme in den Mycelien des auf stickstofffreien Stärkekuchen gezüchteten Penicillium glaucum.* Aus den Mycelien

des Pilzes wurden nach Züchtung auf Stärkeböden, die von Fett und Proteinen frei waren, Extrakte hergestellt und auf die verschiedenen Enzyme geprüft. Es fand sich proteolytisches Enzym, das sehr langsam durch Tiermembranen dialysiert, Trypsinnatur hat, seine Wrkg. aber selbst in leicht sauren Medien entfalten kann. Es baut Proteinstoffe und Wittepepton bis zu den letzten Prodd. der Trypsinverdauung, Gelatine aber nur zu Glutinpepton ab. Während rohe Stärke durch die Enzyme nicht angegriffen wird, wird gekochte angegriffen u. Rohrzucker invertiert. Die hierdurch erkannte Amylase verliert durch Dialyse, die langsam verläuft, das Verzuckerungsvermögen, indem dann die Wrkg. bei den Zwischenprodukten Halt macht, erlangt es aber durch Zusatz von ganz wenig HCl wieder. Enzym, das Traubenzucker vergärt, Lipase u. Labferment konnten nicht nachgewiesen werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. 43. 305—22. 21/4. 1915. Neapel. Hygien. Inst. d. K. Univ.) SPIEGEL.

Medizinische Chemie.

V. Babeş, *Mitteilungen über Diphtherieantiserum*. Die Arbeiten des Vfs. gipfeln in dem Nachweis, daß es bei der Behandlung mit Diphtherieantiserum nicht so sehr auf die absolute Menge von eingespritzten Antitoxineinheiten ankommt, sondern daß vor allem der Grad der Verdünnung von hohem Einfluß ist. Der Einwurf, daß dann die Menge des mit eingespritzten Konservierungsmittels (Trikesol) giftig wirken könnte, wird als hinfällig erwiesen. Im Gegensatz zu BERING nimmt Vf. die Immunitätsdauer nach überstandener Diphtherie nur auf ca. 6 Monate an. (Bull. de l'Acad. Roum 2. 107—16. 13/11. [27/5.] 1913.) GRIMME.

G. Marinesco, *Über den chemisch-kolloidalen Mechanismus der Greisenhaftigkeit und das Problem des natürlichen Todes*. Sammelreferat über die einschlägliche Literatur. (Bull. de l'Acad. Roum. 2. 148—54. 13/12. [17/5.] 1913.) GRIMME.

Hans Langer, *Eine durch infiziertes Paniermehl übertragene Paratyphusepidemie*. Es wird über eine durch Genuß von Paniermehl hervorgerufene Paratyphusepidemie berichtet. Die Infektion des Paniermehles ist wahrscheinlich durch unvorsichtige Handhabung mit Kulturen von Mäusetyphusbacillen erfolgt. (Dtsch. med. Wochenschr. 40. 493—95. Freiburg i. Br. Unters.-Amt für ansteckende Krankheiten.) BORINSKI.

H. Markus, *Übertragung der Schweinetuberkulose auf den Menschen; Rückimpfung auf Kälber*. Schilderung eines typischen Krankheitsbildes der Übertragung der Schweinetuberkulose auf den Menschen, Nachweis durch mkr., histologische, biologische und Tierverss. Beim Überimpfen der auf Meerschweinchen gezüchteten Reinkulturen des KOCHSchen Bacillus auf Kälber wurde das gleiche Krankheitsbild erzeugt wie bei der Rindertuberkulose. Hierdurch war der Nachweis erbracht, daß Schweinetuberkulose auf den Menschen übertragbar ist. (Folia Microbiologica 3. 1914. 10 SS. Sep. v. Vf. Utrecht. Patholog. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) GRIMME.

Karl Csépai, *Beiträge zur diagnostischen Verwertbarkeit des Abderhaldenschen Dialysierverfahrens*. Die widersprechenden Ergebnisse bei der Ausführung der ABDERHALDENSchen Rk. sind hauptsächlich auf technische Fehler zurückzuführen. Die Rk. kann weder bei der Diagnostik der Schwangerschaft, noch bei den innersekretorischen Krankheiten als absolut spezifisch betrachtet werden. Bei den Verss. mittels innersekretorischer Organe ist der Gebrauch von normalen tierischen Organen durchaus gerechtfertigt. Mit Thymus kann man bei den meisten Erkrankungen eine positive Rk. erzielen. Bei Gravidität ist auffallend oft der Abbau

von innersekretorischen Organen festzustellen, hauptsächlich des glandularen Teiles der Hypophyse, der Thyreoidea und der Nebennieren, also der Organe, die während der Gravidität die bedeutendsten Veränderungen aufweisen. (Wien. klin. Wochenschr. 27. 804—8. 4/6. 1914. Budapest. I. Mediz. Klinik d. Univ.) BORINSKI.

V. Babeş, *Neue Untersuchungen über die Pellagra*. Die Ausführungen des Vfs. gipfeln in folgenden Schlüssen: 1. Es besteht ein fester Zusammenhang zwischen Pellagra und Maisernährung. — 2. Zur Erkrankung an Pellagra gehört eine gewisse Prädisposition, Hunger oder Kräfteverfall, gewisse ererbte oder erworbene Krankheiten, besonders solche des Nervensystems. — 3. Pellagra entsteht ausschließlich bei Genuß von verdorbenem oder unreifem Mais. (Bull. de l'Acad. Roum. 3. 102—14. 12/10. [5/6.] 1914.) GRIMME.

Weinberg, *Untersuchungen über den gasbildenden Brand*. Vf. hat in den brandigen Wunden als wahrscheinlichen Krankheitserreger eine große Mikrobe aus der Gruppe des *Bacillus perfringens* gefunden und mit Hilfe dieser Mikrobe sowohl eine Lymphe als auch ein Serum antiperfringens hergestellt. Das letztere Serum leistete dem Vf. als Vorbeugungs- und Heilmittel bei gasbildendem Brand gute Dienste. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 325—28. [8/3*.] DÜSTERBEHN.

Raphael Ed. Liesegang, *Über die puerperale Osteomalacie*. Nachdem durch die Unterss. von HASSELBALCH u. GAMMELTOFT (S. 699) der Beweis erbracht wurde, daß die Gravidität ein azidotischer Zustand ist, ist auch für die puerperale Osteomalacie eine Säuretheorie gegeben. Vf. widerlegt die Einwände, die von verschiedenen Seiten gegen die allgemeine Säuretheorie des Knochenabbaues erhoben wurden. (Zentralbl. f. Gynäkol. 39. Nr. 15. April 1915. Frankfurt a. M. Neurolog. Inst. Sep. vom Vf.) SPIEGEL.

Agrikulturchemie.

Fr. Gvozdenovic, „*Perocid*“ als Ersatz für Kupfersulfat zur Bekämpfung der *Rebenperonospora*. Das von den Vereinigten chem. Fabriken LANDAU, KREIDL, HELLER u. Co. in Wien in den Handel gebrachte neue Reblausmittel Perocid (vgl. S. 1014) besteht aus einer Mischung von Sulfaten seltener Erden (Cer, Neodym und Lanthan) gemischt mit Thoroxyd, CaO und Fe_2O_3 . Es kommt krystallinisch, pastenförmig und pulverig in den Handel. Mit den daraus hergestellten Spritzfl. (Herst. siehe Original) hat Vf. eingehende Verss. zur Reblausbekämpfung angestellt und kommt zu dem Resultate, daß das neue Mittel bedeutend wirksamer als $CuSO_4$ ist, daß der Preis der daraus hergestellten Spritzfl. billiger ist als der von Bordeauxbrühe, und daß durch allgemeine Anwendung desselben die großen Preisschwankungen des $CuSO_4$ aufgehoben werden. (Staz. sperim. agrar. ital. 48. 153—74. 1915. [Nov. 1914.] Gorizia. Landwirtsch. Vers.-Station.) GRIMME.

Gerlach, *Die Bewässerungsversuche der Abteilung für Agrikulturchemie, Bakteriologie und Saatzucht des Kaiser Wilhelm-Instituts für Landwirtschaft in Bromberg*. Vf. untersuchte den Einfluß der künstlichen Bewässerung auf den Ertrag von Hafer, Lupinen, Roggen etc. Die Verss. zeigen, daß sich durch eine Bewässerung die Erträge vielfach steigern lassen, selbst in Jahren mit größeren Niederschlägen. (Mitt. des Kaiser WILHELM-Inst. für Landw. Bromberg 6. 328—59. Januar; Sep. vom Vf.) SCHÖNFELD.

G. Bosinelli, *Über die Einwirkung freien Schwefels auf die Vegetation.* Nach Verss. des Vf. beschleunigt eine Reizdüngung mit freiem Schwefel die Umsetzung organischer N-Verbb. in NH_3 . Die Einw. geht jedoch so langsam vor sich, daß die ökonomische Seite noch sehr fraglich ist. (Staz. sperim. agrar. ital. 48. 175 bis 184. Bologna. Landwirtsch.-chem. Lab. der Univ.) GRIMME.

Gerlach, *Die Kalkdüngung.* Der Vf. berichtet über Kalkverss. auf dem Versuchsgut Pentkowo u. a. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. In der Provinz kommen vielfach Böden mit geringem Kalkgehalt vor, welche eine entsprechende Düngung erforderlich machen. Andererseits finden sich dort Böden mit reichlichen Kalkmengen, auf welchen die Anwendung der Kalkdüngung keinen Erfolg verspricht. (Mitt. des Kaiser WILHELM-Inst. für Landw. Bromberg 6. 360 bis 367. Januar; Sep. vom Vf.) SCHÖNFELD.

Gerlach und Schikorra, *Wirkt eine Kainitdüngung wassersparend?* Die Vff. untersuchten den Einfluß einer Kainitdüngung auf die Wasserverdunstung des Bodens. Die Verss. ergaben, daß eine Düngung mit 12 dz Kainit auf den Hektar recht hoch ist und in der Praxis nicht überschritten werden dürfte. Die Wasserverdunstung wird hierdurch nicht, die Absorption von Wasserdämpfen aus der Luft wird wenig beeinflußt. Auch die Wasserverdunstung durch den Boden und die Pflanzen zusammen ist durch eine Kainitdüngung nicht beeinflußt worden, solange der Kainit keine Ertragssteigerung hervorgerufen hat. Der Gerstenenertrag wurde in einigen Fällen durch Kainit erhöht; der absolute Wasserverbrauch blieb auch hier gleich, doch sank der relative Verbrauch, d. h. diejenige Menge, welche zur Produktion eines Teiles Trockensubstanz erforderlich war. Der Kainit hat demnach hier wassersparend gewirkt. (Mitt. des Kaiser WILHELM-Inst. für Landw. Bromberg 6. 368—81. Januar; Sep. v. d. Vff.) SCHÖNFELD.

Gerlach und Veckenstedt, *Werden durch eine Kainitdüngung die Kalkverluste im Boden erhöht?* (Vgl. vorst. Ref.) In einem Lehmboden mit 0,38% CaO ausgeführte Verss. ergaben, daß ein mit Kainit gedüngter Boden tatsächlich größere Mengen Kalk durch die Sickerwässer verliert, als ein ungedüngter Boden. (Mitt. des Kaiser WILHELM-Inst. für Landw. Bromberg 6. 382—93. Januar; Sep. v. d. Vff.) SCHÖNFELD.

P. Rohland, *Die technische Verwertung unserer Abfallprodukte. II.* (I. vgl. S. 762.) Vf. verweist ferner auf die Gewinnung von Alkohol aus Holzabfällen, den Abwässern der Cellulosefabriken, der Preßhefefabriken, aus Rübenmelassesirup. Es wird auch versucht, aus den Abwässern der Cellulosefabriken Gerbmittel u. Futtermittel herzustellen. Die Verwendung der Bierhefe als Futter- u. Nahrungsmittel schließt sich noch an die der Weinhefe, sowie der Wein- und Obsttrester. Fett kann aus städtischen Abwässern gewonnen werden, sowie das 16—18% N enthaltende Ossein aus Knochen. Blut kann in viel größerem Umfange verwertet werden als bisher, desgleichen andere Abfälle der Fleischerei, sowie Fischabfälle. Von vegetabilischen Futtermitteln wird noch auf das bisher nicht verwertete Kartoffelkraut verwiesen. Weiter werden von anorganischen Abfallstoffen noch diejenigen der Stahl- u. Hochofenwerke, der Kohlenzechen, der Müllbeseitigung u. a. besprochen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 81—84. 30/3. [19/3.] Stuttgart.) RÜHLE.

Klein, *Schweinefütterungsversuch zum Vergleich von Trockenhefe, Blutkörnerfutter und entfettetem Fischfuttermehl bei der Mast von Läufern (ausgeführt im Herbst 1914).* (Vgl. S. 912.) Der Vers. ergibt, daß die drei miteinander verglichenen

Futtermittel geeignet erscheinen, einen erheblichen Teil des Eiweißes der bei der Schweinemast angewendeten Futtersätze ohne sehr wesentliche Verschiebung des Futterkostenaufwandes zu decken, u. daß dieser Zweck mit dem entfetteten Fischfuttermehl am leichtesten und besten erreicht werden dürfte. Die Zus. der drei Futtermittel war (in %):

	Trocken- hefe	Blut- körnerfutter	Fischfutter- mehl
Trockensubstanz	89,7	89,8	90,2
Rohprotein	47,92	20,69	56,36
Verdauliches Eiweiß ¹	32,21	17,34	36,04
Fett	0,62	1,54	1,85
N-freie Extraktivstoffe	34,33	57,23	8,06
Rohfaser	—	4,80	—
Asche	6,7	5,7	23,9

¹ nach STUTZER-BARNSTEIN bestimmt.

(Milchwirtschaftl. Zentralblatt 44. 97—103. 1/4. Proskau.)

RÜHLE.

Analytische Chemie.

P. Goerens und J. Paquet, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Gase im Eisen.* (Vgl. GOERENS, Ber. d. Int. Kongr. f. Bergbau, Hüttenw. usw. 1910 in Düsseldorf, Abt. Theoret. Hüttenwesen, S. 94; Metallurgie 7. 384; C. 1910. II. 421; Mitt. aus d. Eisenhüttenmänn. Inst. Aachen 4. 130 [1911].) Vff. beschreiben eine Methode, durch Aufschließen mit Antimon und Zinn den Gasgehalt technischer Eisensorten in 3 Stdn. zu bestimmen. 3 g des zu untersuchenden Metalls schmelzt man bei 1000—1100° mit 3 g Sb und 3 g Sn in einem ausgeglühten Magnesia-tiegel der Berliner Kgl. Porzellan-Manufaktur, der in einem bis 0,003 mm evakuierten, elektrisch zu heizenden Quarzglasrohr sich befindet, und pumpt das entwickelte Gas in ein Sammelrohr ab, von wo man es nach beendeter Ansammlung in den Analysierapp. (nach ORSAT) überführt. Für kohlenstoffreichere Legierungen ist das Verf. vorläufig weniger geeignet, da sich an der Eisenprobe Kohlenstoff ausscheidet, und dadurch das Verschmelzen mit Sb und Sn gehindert wird. Der Gasgehalt von Sb „KAHLBAUM“ und Sn „KAHLBAUM“ ist so gering (0,5, bezw. 0,6 cem in 100 g), daß er vernachlässigt werden kann; andere Sorten dieser Metalle sind stark gashaltig. — Vff. teilen weiter eine große Zahl von Gasbest. technischer Eisensorten, insbesondere Elektrostählen verschiedener Herkunft, mit und zeigen, daß sich der Raffinationsprozeß bei der Stahlfabrikation durch die Aufstellung von Gaskurven genau verfolgen läßt. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 12. 57 bis 64. Februar. 73—81. März. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. der Techn. Hochschule.)

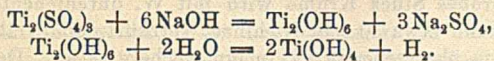
GROSCHUFF.

Hugo Bauer, *Zur Bestimmung des Selen in organischen Verbindungen.* Für die Best. des Selen in organischen Verb. hat der Vf. die Verf. von FRERICHS (Arch. der Pharm. 240. 656; C. 1903. I. 418), von BECKER u. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2551; C. 1904. II. 520) u. von MICHAELIS u. KUNCKELL (Dtsch. Chem. Ges. 30. 2827; C. 98. I. 123) angewendet. Während die beiden erstgenannten Methoden keine brauchbaren Resultate lieferten, konnten nach der letztgenannten unter geeigneter Abänderung gut stimmende Analysen erhalten werden. Zur Ausführung der Analyse erhitzt man 0,2—0,3 g Substanz mit 1,5 cem rauchender HNO₃, 5 Stdn. auf 250°, spült den Rohrinhalt mit möglichst wenig W. in einen Rund-

kolben und kocht unter Rückfluß mit 100 ccm HCl (D. 1,19) unter Vermeidung von Kork- oder Gummistopfen, bis die Entw. von nitrosen Gasen beendet ist. Die filtrierte Lsg. erhitzt man dann unter Zusatz von 3 g Natriumsulfit (wasserfrei) auf dem Wasserbade, bis das Selen sich als schwarzer Nd. abgesetzt hat, der abfiltriert, chlorfrei gewaschen und bei 100—120° getrocknet wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 507—8. 24/4. [22/3.] Frankfurt a/M. Chem. Abt. d. GEORG-SPEYER-Hauses.)

SCHMIDT.

Edmund Knecht, *Ein schnelles Verfahren zur Bestimmung von Nitraten*. Das Verf. beruht auf der bereits früher vom Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 166; C. 1903. I. 497) gemachten Beobachtung, daß Titanhydroxyd, $Ti_2(OH)_6$, Nitrate zu NH_3 reduziert infolge B. von $Ti(OH)_4$ und H nach:



Zu einem Verss. ist eine etwa 0,1 g KNO_3 entsprechende Menge des zu untersuchenden Salzes zu verwenden. Von dem $NaNO_3$ des Handels werden danach ungefähr 1 g in 100 ccm W. gel.; 10 ccm dieser Lsg. werden in einem Kolben aus Cu mit einem Überschusse von NaOH versetzt und dann 20 ccm Titanosulfat oder -chlorid des Handels zugefügt. Die Dest. kann dann sofort beginnen. Die Reagenzien sind in der angegebenen Reihenfolge zuzufügen, andernfalls ist Verlust an N infolge ungenügender Reduktion zu erwarten. Nitrite können in gleicher Weise bestimmt werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 126—27. 15/2. 1915. [4/12.* 1914.]

RÜHLE.

Umberto Paziati, *Über die quantitative Bestimmung des Saccharins und des Natriumsaccharinats*. Die verschiedenen Methoden zur Best. des Saccharins werden besprochen. Wirklich einwandfreie Resultate geben nur diejenigen, welche dasselbe in Substanz abscheiden und nachher acidimetrisch titrieren. Das gleiche Verf. läßt sich auf Natriumsaccharinat anwenden, indem man das Salz durch HCl spaltet, das Saccharin in Substanz abscheidet und dann titriert. Gleich gute Resultate liefert in letzterem Falle die volumetrische Best. des bei der Zers. entstehenden NaCl. Etwas umständlicher ist folgende Methode, liefert jedoch ebenfalls exakte Werte. Sie besteht in der Titration des Salzes mit $AgNO_3$ in Ggw. von Kaliumchromat. $AgNO_3 + C_7H_5SO_4NNa = NaNO_3 + C_7H_5SO_4NAg$. Verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ -Lsg. $\times 0,0223 =$ g Natriumsaccharinat, resp. $\times 0,0183 =$ g Saccharin. (Boll. Chim. Farm. 54. 97—102. 28/2. 1915. [Juni 1914.] Padua. Chem.-pharm. u. toxikolog. Inst. d. Univ.)

GRIMME.

Gustav Blunck, *Kürzere Mitteilungen aus der Praxis. Ein neues Färbeverfahren für Kartoffelstärke*. Es wird zunächst eine Farbstofflsg. hergestellt, indem man Metachromrot G „Agfa“ in sd. 30%ig. A. bis zur Sättigung löst, die Lsg. nach dem Erkalten filtriert und mit 25% W. verd. Die Lsg. ist in gut verschlossenen Gefäßen längere Zeit haltbar. Gefärbt wird das in einem Tropfen W. fein zerteilte Präparat nach dem Trocknen auf einem Objektträger entweder im Färbebecher nach Zeit (genau 8 Minuten) oder mit einem Tropfen der Farblsg. u. Mk. Dann wird mit dest. W. rasch abgespült u. bei 25—30° oder Zimmertemp. getrocknet. Dadurch werden nur Kartoffelstärke und Gewebsfetzen stark goldgelb gefärbt. Bei der Unters. von Brot muß etwa vorhandene S. zuvor neutralisiert werden, indem man entweder 1 g Krume mit verd. KOH behandelt u. auswäscht oder nach dem Trocknen das Präparat 2—5 Minuten in sehr verd. alkoh. KOH stellt u. nach gründlichem Abspülen trocknet u. färbt. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.-u. Genußmittel 29. 246—47. 15/3. [2/2.] Mirow. Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 31. 476—77. 6/5. [31/1.]

RÜHLE.

F. Bengen, *Über die mikroskopische Untersuchung von Mehl und Backwaren, insbesondere über den Nachweis von Kartoffelbestandteilen.* Von Teigproben wird ein linsengroßes Stück mit 2 ccm W. verrieben, in einem Schleuderröhrchen einer kleinen Schleuder mit 2—3 Tropfen LÖFFLERScher Methylenblausg. gemischt und einige Augenblicke geschleudert. Zweckmäßig gießt man die Fl. ab, verrührt nochmals mit W. u. schleudert wieder, um überschüssigen Farbstoff zu entfernen. Bei der Prüfung des Rückstandes u. Mk. ist die Kartoffelstärke an ihrer leuchtend blauen Färbung kenntlich, während Roggen- und Weizenstärke ungefärbt bleiben. Auch die Stärkekörner des Patentwalzmehls sind hiernach noch zu erkennen; in gekochten Kartoffeln ist dagegen die Stärke so weit verändert, daß sie die Färbung nicht mehr annimmt. Brot bedarf zum Mikroskopieren erst einer Vorbereitung. Ein etwa walnußgroßes Stück Krume wird mit W. durchfeuchtet u. zu Brei verrieben; man fügt dann etwa 30 ccm W. hinzu, verrührt damit, läßt einige Sekunden absitzen u. gießt die überstehende Fl. in ein Becherglas ab. Der Rückstand wird noch zweimal in gleicher Weise behandelt u. dann die ganze, völlig zerriebene M. in das Becherglas gebracht. Einige Tropfen des dünnen Breies werden wie bei Teig angegeben gefärbt. Die Beimengung von Kartoffelstärke ist, selbst ohne Färbung mit Methylenblau, wohl zu erkennen, da die Stärke durch den Backvorgang, außer einer besonders charakteristischen Quellung, nicht wesentlich verändert worden ist. Es empfiehlt sich, zunächst ohne Färbung zu prüfen, da einzelne Sorten Kartoffelstärkemehl die Färbung nicht in dem Maße anzunehmen scheinen, wie es die meisten tun.

Von dem im Becherglas verbliebenen Bodensatz gießt man die überstehende Fl. möglichst ab, verrührt mit etwa 25 ccm 15%ig. NaOH u. setzt zu der gelben, zähen Gallerte gesättigtes Bromwasser in kleinen Anteilen hinzu; meist genügen 30 ccm davon. Dabei verflüssigt sich die Gallerte, u. es setzen sich die zu untersuchenden Gewebsteile schnell ab. Man gießt vom Bodensatz ab und dekantiert noch zweimal mit W., am besten unter Zuhilfenahme der Schleuder. Im Rückstand erkennt man Ggw. von Kartoffelflocken oder Patentwalzmehl an den von GRIEBEL (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 657; C. 1909. II. 477) beschriebenen Gewebelementen. Die gleichen Formelemente findet man bei Ggw. von gekochter, geriebener oder gequetschter Kartoffel, mit Ausnahme des Korkes, der sich seltener findet, weil es sich hier meist wohl um geschälte Kartoffeln handeln wird. Selbstverständlich sind in dem mit NaOH u. Br behandelten Rückstande auch die Gewebelemente der verwendeten Mehlarnten erkenntlich. Da der im Weizen vorhandene Kleber bei der Behandlung mit NaOH u. Br nicht klar in Lsg. geht, empfiehlt es sich, bei Unters. von Weizenbrot nach dem Zusatz des Br auf etwa 200 ccm zu verd., damit sich die Gewebstücke besser absetzen können. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 29. 247—51. 15/3. [24/2.] Stettin. Chem. Unters.-Amt d. Kgl. Auslandfleischbeschaustelle.) RÜHLE.

W. G. Lyle, L. J. Curtman und J. T. W. Marshall, *Die katalytischen Reaktionen des Blutes. I. Studium der Benzidinreaktion auf Blut.* Die bekannte Rk. zum Nachweis von Blut mittels Benzidin und H_2O_2 (Blaufärbung) wurde einer eingehenden Unters. unterworfen; insbesondere wurde der Einfluß der Konzentration der Reagenzien auf den Ausfall und die Empfindlichkeit der Rk. studiert. Zweckmäßig löst man 0,5 g Benzidin bei 50° in 4,33 ccm Eg., fügt 19 ccm W. hinzu, bringt von dieser Lsg. 1,4 ccm in ein Reagensglas, verdünnt mit 0,2 ccm W. oder Eg., fügt 1 ccm der zu untersuchenden Fl. hinzu und versetzt zuletzt mit 0,4 ccm 3%ig. H_2O_2 . (Journ. of Biol. Chem. 19. 445—57. Dezember 1914. New York. ROOSEVELT Hospital.) HENLE.

G. Issoglio, *Über Verfälschung von Ochsenfleischkonserven mit Pferdefleisch*. Der Nachweis von Pferdefleisch kann biologisch und chemisch geführt werden. Der chemische Nachweis gründet sich auf die Best. der Jodzahl des Fettes (Pferdefleisch 79,7—85,5, Ochsenfleisch 49,7—59,4), den Brechungsindex des Fettes und die Best. des Gehaltes an Glucose und Glykogen. Vf. unterzieht die einzelnen Methoden einer kritischen Nachprüfung und kommt zu dem Schlusse, daß das biologische Verf. bei Konserven, die im Autoklaven bei 100° sterilisiert waren, unbrauchbar ist, während die chemischen Methoden brauchbare Werte liefern, da Glykogen und Glucose durch die Sterilisierung nicht angegriffen und die chemischen Konstanten des Fettes nicht beeinflußt werden. (Giorn. Farm. Chim. 64. 101—5. März. 145—50. April.) GRIMME.

L. Brieger und Schwalm, *Über den Nachweis von Fermenten und Antifermenten auf Farbplatten*. Vf. benutzen zur Antitrypsinbest. gefärbte Löfflerplatten, die auf folgende Weise hergestellt werden: Zu 80 ccm frischem Rinderserum und 20 ccm einer 2%ig. Traubenzuckerbouillon werden 5 Tropfen einer 10%ig. Farbstofflg. hinzugefügt. Als besonders geeignet hat sich das Irisviolett des Handels erwiesen. Die Wrkg. des Trypsins ist sehr deutlich zu sehen, wenn die Platten gegen einen hellen Hintergrund gehalten werden. Die geimpften Stellen heben sich als helle, leicht bläulich tingierte Flecke scharf von der im übrigen dunkelrotvioletten Platte ab. Die Best. des Antitrypsingehaltes im Blutserum geschieht folgendermaßen: Auf einem hohlgeschliffenen Objektträger wird eine Platinöse des betreffenden Blutserums mit je 1, 2, 3, 4 usw. Platinösen Trypsinlg. gemischt. Von jeder Mischung bringt man einen oder mehrere Tropfen auf die Platte. Tritt bei der Trypsinserummischung 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1 keine Entfärbung auf, sondern erst bei der Mischung 4 : 1, so ist der antitryptische Titer des untersuchten Blutserums 4 : 1. Der Wert 4 : 1 ist als der normale anzusehen. (Berl. klin. Wchschr. 51. 839—40. 4/5. 1914. Berlin. Hydrotherapeut. Anstalt d. Univ.) BORINSKI.

Romolo Romanelli, *Neue Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes fester Fette*. Vf. arbeitet wie folgt: An einem empfindlichen Thermometer wird neben der Mitte des Hg-Gefäßes seitlich eine Öse von 8—9 mm Durchmesser aus dickem Platindraht befestigt. Die Öse wird in das geschmolzene, beinahe erstarrende Fett getaucht, so daß sich eine Fettscheibe bildet. 1 Stde. liegen lassen. Einstellen in einen geräumigen, mit W. vollständig gefüllten Kolben (die Fettscheibe muß sich in der Mitte befinden) und langsam erwärmen. In der Nähe des F. wird die Fettscheibe klar durchsichtig und reißt plötzlich senkrecht durch. Dies ist der F. des Fettes. (Giorn. Farm. Chim. 64. 151—53. April. [15/2.] Arezzo.) GRIMME.

Frank C. Gephart und Frank A. Csonka, *Die Bestimmung von Fett in Faeces*. Man verseift das feinpulverisierte Trockenmuster oder ein gut durchmischtes feuchtes Muster mit alkoh. KOH, verd. mit W., säuert mit 20%ig. HCl an, schüttelt mit Ä. aus, destilliert den Ä. ab, trocknet den Rückstand, nimmt ihn mit PAe. auf, filtriert und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. alkoh. KOH. (Journ. of Biol. Chem. 19. 521—31. Dezember 1914.) HENLE.

P. Kirschbaum und R. Köhler, *Die Differenzierung von Bakterien mittels des Abderhaldenschen Dialysierverfahrens*. Verss., mit Hilfe des Dialysierverfahrens Bakterien, bezw. Bakterienstämme zu differenzieren, führten zu keinen eindeutigen Ergebnissen. (Wien. klin. Wchschr. 27. 837—38. 11/6. 1914. Wien. Staatl. sero-therap. Inst. u. Gynäkolog. Abt. des K. K. Krankenhauses Wieden.) BORINSKI.

Ferdinand Schenk, *Über den Nachweis von Abwehrfermenten (Abderhalden) in antibakteriellen Immunsereen.* Im Serum von Kaninchen, die mit Bakterien vorbehandelt wurden, ließen sich Abwehrfermente im Sinne **ABDERHALDENS** nicht nachweisen. (Wien. klin. Wechschr. 27. 886—87. 18/6. 1914. Prag. Hygien. Inst. d. Deutschen Univ.)
BORINSKI.

F. Dietze, *Zur Prüfung des Narkoseäthers.* Die Methode **ROGAIS** zum Nachweis von H_2O_2 (S. 399) läßt sich mit Vorteil auch auf die Prüfung des Narkoseäthers ausdehnen. Reiner Narkoseäther gibt nach genannter Methode eine völlig farblose Ätherschicht, die wss. Schicht zeigt nur sehr schwache Gelbfärbung, während Handelsäther eine rote Ätherschicht ergab. Vf. faßt seine Forderungen wie folgt zusammen: Werden 5 ccm Narkoseäther mit 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NH_4CNS -Lsg. und 2 Tropfen einer mit ausgekochtem und unter Luftabschluß erkaltetem W. frischbereiteten, angesäuerten Lsg. (1 + 19) von oxydfreiem Ferroammoniumsulfat geschüttelt, so darf sich die Ätherschicht nicht sofort rot färben. (Apoth.-Ztg. 30. 165—66. 31/3.)
GRIMME.

Technische Chemie.

Giuseppe Gianoli, *Welche Schritte sind von seiten der chemischen Industrie in bezug auf den europäischen Krieg zu unternehmen?* Sammelreferat über die Einw. des europäischen Krieges auf die chemische Industrie Italiens und Winke zwecks Ausnutzung der Situation. (Boll. Chim. Farm. 54. 196—200. 15/4. 1915. [7/11. 1914*].)
GRIMME.

E. Kilburn Scott, *Erzeugung von Nitraten aus Luft unter besonderer Beziehung auf einen neuen elektrischen Ofen.* Zusammenfassende Besprechung an Hand von Abbildungen der Entw. der Verff., ihrer gegenwärtigen technischen Ausführung, der dabei eintretenden chemischen Vorgänge und der zur Erzielung vermehrter Ausbeuten günstigsten Versuchsbedingungen. Ein neuer elektrischer Ofen des Vfs. wird eingehend an Hand von Abbildungen nach Einrichtung und Handhabung beschrieben. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 113—26. 15/2. [4/1.*].)
RÜHLE.

W. Hicke, *Metallisches Kupfer aus einem Eisenhochofen.* Das in den Hochöfen des Siegerlandes bisweilen beobachtete V. von metallischem Kupfer ist nach Ansicht des Vfs. darauf zurückzuführen, daß sich das Kupfer der Legierung mit Eisen dadurch entzieht, daß es in einem anderen Metall gel. ist, welches sich mit dem Eisen nicht legiert. Als solches kann nur Blei in Betracht kommen. Die B. des metallischen Kupfers beruht auf einem Seigerungsprozeß. (Stahl u. Eisen 35. 313—15. 25/3. Freiberg.)
JUNG.

Wilhelm Ostwald, *Zur Begründung einer Lehre von den Pigmenten. I. Die fundamentalen Eigenschaften der Pigmente und ihre Korngröße.* Vf. erörtert zusammenfassend zunächst den Begriff der Farbe (Farbenton, Reinheit, Helligkeit), die Deckkraft (Anzahl qcm, die mit 1 g des Pigments derart zugedeckt werden kann, daß die Unterlage nicht mehr durchscheint) und die Ausgiebigkeit (Menge g eines weißen Farbstoffs, die man einem gegebenen Farbstoff zumischen kann, bis die Eigenfarbe zu schwinden beginnt). Die Farbe hängt von der selektiven Lichtabsorption, die Deckkraft von dem Brechungsvermögen, die Ausgiebigkeit von der Größe des Koeffizienten der Lichtabsorption des Pigments ab. Auf alle drei Eigenschaften ist die Korngröße von großem Einfluß. Die Deckkraft zeigt bei

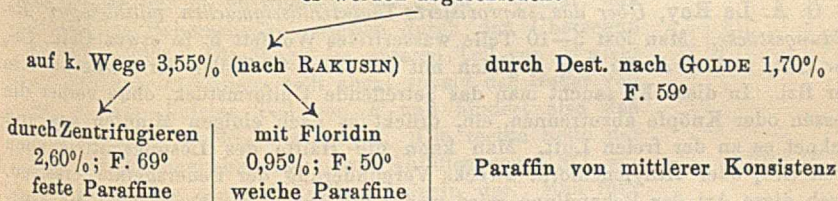
einer bestimmten Korngröße ein Maximum. Die Ausgiebigkeit nimmt im allgemeinen mit der Feinheit zu. (Kolloid-Zeitschrift 16. 1—4. Januar 1915. [4/12. 1914.] Großbothen.)

GROSCHUFF.

M. Rakusin, *Über die Natur und Klassifikation der Paraffine und über die Abscheidung der Paraffine aus dem Petroleum*. Durch Zentrifugieren des Petroleum (GROSSENSCHES Öl) während 2 Stdn. erhält man einen aus Paraffinen u. Teerprodd. bestehenden Nd.; dabei werden die festen Paraffine vom höchsten F. abgeschieden, und zwar quantitativ bei einmaligem Zentrifugieren. Durch ein zum Pulver verriebenes Chamberlainfilter wird nur Paraffin adsorbiert, nicht die Teerprodd. Die Chamberlainkerze adsorbiert beide Stoffe. Auch durch Kaolin u. Tonerde werden die Erdölparaffine adsorbiert. — *Floridin* nimmt bei Zimmertemp. ca. 20% der Erdölparaffine auf. Bei erhöhtem Druck ist die Aufnahmefähigkeit des Floridins etwas größer; dabei werden auch Teerprodd. adsorbiert. Die Erscheinung ist also eine allgemeine: Bei Entw. von Druck werden auch die Teerprodd. adsorbiert. Die festen Paraffine dringen nicht in die Poren des Floridins ein. Durch einmalige Behandlung des Erdöles mit Floridin werden sämtliche weichen Paraffine vom F. 50° aufgenommen. Im Petroleum, welches durch Zentrifugieren von den festen und durch Floridin von den weichen Paraffinen befreit wurde, bleibt noch ca. 1,7% Paraffin zurück, welches auf k. Wege nicht entfernt werden kann.

Der Vf. schlägt folgende *Klassifikation* (Fraktionierung) der *Erdölparaffine* vor:

Paraffin im Erdöl = 5,25%; F. 54°;
es werden abgeschieden:



Zwischen dem %-Gehalt an Paraffinen und dem *Gefrierpunkt* lassen sich keine Gesetzmäßigkeiten feststellen. Der E. schwankt in sehr weiten Grenzen; die Ursache ist unbekannt, der Vf. hat jedoch festgestellt, daß Paraffinerdöle zu starker Unterkühlung befähigt sind. — Nur solche Erdöle, in welchen die Paraffine suspendiert und nicht gelöst sind, zeigen Paraffinkristalle bei mkr. Beobachtung. Die Annahme, daß die amorphen *Protoparaffine* bei der Dest. in kristallisierte *Pyroparaffine* umgewandelt werden, ist unrichtig. Die mit Floridin auf k. Wege gewonnenen Paraffine sind kristallinisch, ebenso die durch Zentrifugieren erhaltenen festen Paraffine. (Mitbearbeitet von G. Flier, E. Brando und R. Logunowa.) (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1544—66. 28/11. [1/10.] 1914. Petrograd. Chem. Lab. d. Ges. „Masut“.)

SCHÖNFELD.

G. Powarnin und **W. Tolkunow**, *Über russische, insbesondere kaukasische Gerbmaterien*. V. *Rhus cotinus*. Die Blätter enthalten (bei hoher Extraktionstemp.)

viel Tannid bei geringem $\frac{nT}{T}$ (= Nichttannid : Tannid); die Tannidmenge ist gering bei einer Extraktionstemp. von 50°; nT/T ist dann ziemlich groß. Eignet sich für dunkles, weiches Leder (hohe Extraktionstemp.) Alte Blätter enthalten mehr Tannid, als einjährige. — *Rhus coraria*; nT/T bleibt bei 50—100° unverändert; die Farbe des Leders ist jedoch besser bei Verwendung des bei 50° gewonnenen Extraktes. — *Statice sp.*, die beste Extraktionstemp. liegt bei 100°. — *Alnus incana*,

gibt ein orange gefärbtes Leder; für weiches Leder empfiehlt sich eine Extraktion bei 50°, für hartes Leder 100°. — *Juglans regia* enthält nicht viel Tannid; beste Extraktionstemp. zwischen 50—100°; das Tannid wird beim Erwärmen zersetzt; geeignet für hartes Leder; gibt eine prachtvolle schwarze Farbe; ersetzt vollständig die künstliche Färbung; beständig gegen SS., Laugen und Licht. Die Ergebnisse der mit 35 Pflanzen ausgeführten Verss. sind in einer Tabelle zusammengefaßt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1343—46. 28/11. 1914. Lab. der Gerbereischule. Bolchow.)

SCHÖNFELD.

Carl Schiffkorn, *Eichenblätter und Fichtenzapfen als Gerbmittel*. Lufttrockene, grüne Eichenblätter und welke, am Baume überwinterte geben nach dem offiziellen Verf. auf Gerbstoffe untersucht (%):

	grüne	welke
Gerbende Stoffe	7,07	3,54
l. Nichtgerbstoffe	12,93	8,36
Wassergehalt	11,73	15,50
Wasserunlösliches	68,27	72,60.

Es würden also — wenn an eine Verwertung von Eichenlaub zum Gerben gedacht wird — die grünen Blätter am ehesten dazu geeignet sein. Fichtenzapfen sind wegen der Schwierigkeit, sie vorteilhaft zu erschöpfen, wenig zum Gerben geeignet; sie ergeben (%): gerbende Stoffe 5,8, l. Nichtgerbstoffe 3,7, Wassergehalt 16,6, Unl. 73,9. (Collegium 1915. 145—46. 3/4. [19/3.] Graz.)

RÜHLE.

G. A. Le Roy, *Über das improvisierte Undurchlässigmachen militärischer Bekleidungsstücke*. Man löst 5—10 Teile wasserfreies Wollfett h. in etwas Chlf., CS₂ oder CCl₄ und verd. die Lsg. sogleich mit 95, bzw. 90 Teilen Kraftwagenbenzin oder Bzl. In diese Fl. taucht man das betreffende Uniformstück, ohne vorher die Tressen oder Knöpfe abzutrennen, ein, drückt es nach einigen Minuten aus und trocknet es an der freien Luft. Man kann die Hälfte des Lösungsmittels auch durch CCl₄ oder Äthylchlorid zwecks Verminderung der Feuergefahr ersetzen. Durch diese Art der Behandlung wird weder die Form, die Farbe oder die Luftdurchlässigkeit der Gewebe ungünstig beeinflusst. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 633—34. [3/11*. 1914].)

DÜSTERBEHN.

Bibliographie.

Muspratt, Theoretische, praktische und analytische Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe. Enzyklopädisches Handbuch der Technischen Chemie. Begonnen von F. STOHMANN und B. KERL, herausgegeben von H. Bunte. (11 Bände.) Bd. 9 (Wein—Zirkonium). Lieferung 14. Braunschweig 1915. 4 SS. 849—912 mit Figuren. Jede Liefg. Mark 1,20.

Bisher erschien: Band 1—8 (Äther—Vanadium). 1886—1905. 15863 SS. mit 1 col. Spektraltafel und 4996 Figuren. Mark 312; Bd. 9. Liefg. 1—13; Bd. 10 (Zucker—Zündmittel u. Generalregister). Liefg. 1—13; Bd. 11 (Wasser und Wasserstoff). Liefg. 1—3. — Ergänzungsbände in Vorbereitung.

Oscroft, P. W., *Advanced Inorganic Chemistry*. London 1915. 8. cloth. Mark 5,20.

Park, J., *Textbook of practical Assaying*. London 1915. 8. with figures. cloth. Mark 7,80.