

Allgemeine und physikalische Chemie.

Robert Kremann, *Stöchiometrie*. (Vgl. auch C. 1914. II. 813.) Fortschrittsbericht vom II. Halbjahr 1914. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 11. 89—96. 1/6.) PFLÜCKE.

A. Vosmaer, *Periodisches System und Periodizität der Eigenschaften*. In dem im Original befindlichen Diagrammen sind einige physikalische Eigenschaften der Elemente dargestellt. Das *periodische System* von MENDELEJEV wird, unter Berücksichtigung der erhaltenen Kurven, einer Kritik unterzogen. Aus der Betrachtung der Diagramme folgt ohne weiteres, daß diejenigen Lehrbücher, welche zur Bestätigung des MENDELEJEWSCHEN Systems einzig und allein ein Diagramm der Atomvolumina angeben, nicht ganz unparteiisch sind. (Chemisch Weekblad 12. 263—68. 20/3.) SCHÖNFELD.

F. W. Clarke, T. E. Thorpe, W. Ostwald und G. Urbain, *Jahresbericht der internationalen Atomgewichtskommission für 1915*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 8—12. 23/1.; Journ. f. prakt. Ch. [Neue Folge] 91. 128—131. 8/1.; Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 24. 527—530. Januar 1914; Ztschr. f. angew. Ch. 27. 653—54. 18/12. [14/11.] 1914; Chem.-Ztg. 38. 1215. 24/11. 1914; Ztschr. f. anal. Ch. 54. 105—9. 22/12. 1914; Ztschr. f. Elektrochem. 21. 20—21. 1/1.; Ztschr. f. physik. Ch. 89. 230—33. 22/12. 1914. — C. 1915. I. 1.) PFLÜCKE.

Norman Phillips Campbell, *Geschwindigkeit der Krystallisation aus wässrigen Lösungen*. Hängt man zwei möglichst vollkommene Alaunkrystalle in eine schwach übersättigte, bewegte Alaunlg., so wachsen sie sehr regelmäßig und schnell; die *Geschwindigkeit der Krystallisation* ist an ähnlichen Krystallflächen der Größe der Oberfläche proportional. Die Größe der Oberfläche läßt sich hinreichend genau aus der M. des Krystalles bestimmen. — In Ggw. von Portlandzement krystallisiert rein kubischer Alaun. (Journ. Chem. Soc. London 107. 475—80. April. [8/3.] Kandy. Ceylon. Trinity College.) FRANZ.

Georg Gehlhoff und Hans Rukop, *Elektrizitätslehre II*. (Vgl. auch C. 1914. I. 1238.) Bericht über die Fortschritte vom Oktober 1913 bis zum Oktober 1914 auf dem Gebiete der Elektrostatik, der Leitung in festen u. fl. Körpern, Thermo- elektrizität, Funkenentladung, der Erscheinungen in Geißleröhren, der Ionen und Elektronen, der Kanalstrahlen und Röntgenstrahlen. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. physik. Chemie 11. 43—50. 1/5. 77—88. 1/6. Berlin-Friedenau.) PFLÜCKE.

Harry Schmidt, *Die Isotopie*. Bericht über die Arbeiten von SODDY, FLECK, FAJANS usw., durch die der experimentelle Beweis für die Existenz der *isotopen Elemente* erbracht worden ist, sowie über die theoretische Deutung der Isotopie. Umschau 19. 385—88. 15/5.) BUGGE.

T. Carlton Sutton, *Photoelektrische Konstante und Atomwärme.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 29. 593; C. 1915. I. 1240.) Die photoelektrische Konstante k ist definiert durch die Beziehung $k\nu = \frac{1}{2}mv^2 + w_0$, worin $\frac{1}{2}mv^2$ die kinetische Energie eines Elektrons ist, das aus einem Metall von einer Strahlung mit der Wellenlänge ν ausgetrieben wird, und w_0 die Energie ist, die zur Entfernung des Elektrons aus dem Innern des Atoms nach einem Punkt außerhalb des Wirkungsbereichs des Atoms erforderlich ist. Die Werte von k sind nur wenig verschieden von dem Werte eines Quants, $6,6 \times 10^{-27}$ Erg. Ein Vergleich zwischen den beobachteten Abweichungen der photoelektrischen Konstanten von diesem Wert mit den Abweichungen der Atomwärmern von dem Mittelwert 6,4 zeigt eine bemerkenswerte Gesetzmäßigkeit: das Prod. aus Atomwärme und photoelektrischer Konstante ist nahezu konstant und beträgt rund 35,5. Die Abweichungen der Werte der photoelektrischen Konstanten von dem Wert $6,6 \times 10^{-27}$ sind auf die Arbeit zurückzuführen, die bei der Änderung der Schwingungsamplitude der neu geladenen Atome im Metall geleistet wird. (Philos. Magazine [6] 29. 734—36. Mai. Melbourne. Univ.)

BUGGE.

Fritz Paneth, *Über Adsorbierung und Fällung der Radioelemente.* (Monatshefte f. Chemie 36. 303—15. April 1915 [15/10. 1914] Wien. Inst. f. Radiumforschung.—C. 1915. I. 187.)

BUGGE.

B. W. Varder, *Die Absorption homogener β -Strahlen.* (Vgl. VARDER, MARSDEN, Philos. Magazine [6] 28. 818; C. 1915. I. 190.) Vf. beschreibt Verss. zur Ermittlung der Form der Ionisations-Absorptionskurve beim Durchgang sehr homogener β -Strahlen (aus einer dünnwandigen, mit Radiumemanation gefüllten Röhre) durch Aluminium. Diese Kurve entspricht, nachdem die β -Strahlen eine Schicht von geringer Dicke passiert haben, einem annähernd linearen Verhältnis zwischen Ionisation und Dicke des absorbierenden Materials. Der Betrag der Abweichung von der Geraden zu Anfang der Kurve ändert sich mit der Geschwindigkeit der β -Strahlen. Im übrigen sind die Kurven für verschiedene Geschwindigkeiten vom gleichen Typus. Über die theoretische Deutung der Versuchsergebnisse siehe Original. (Philos. Magazine [6] 29. 725—33. Mai. [4/3.] Manchester. Victoria Univ. Phys. Lab.)

BUGGE.

F. Goudriaan, *Absorptionsspektrum und chemische Konstitution.* Betrachtungen über die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und Konfiguration. (Chemisch Weekblad 12. 418—29. 1/5. Vortrag auf der Naturwiss. Ges. Delft. vom 16/12. 1914.)

SCHÖNFELD.

G. Dougill, H. J. Hodsman und J. W. Cobb, *Die Wärmeleitfähigkeit feuerfester Stoffe.* Vf. weisen auf die Wichtigkeit möglichst geringer Wärmeleitfähigkeit für feuerfeste Stoffe hin, besprechen das von ihnen angewandte Verf. zur Best. dieser Größe, die rechnerische Verwertung der erhaltenen Mittelwerte dafür zur Ermittlung der wahren Wärmeleitfähigkeit bei einer gewissen Temp. und andere hiermit zusammenhängende Fragen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 465—71. 15/5. [15/3.*])

RÜHLE.

Anorganische Chemie.

F. Sommer, *Anorganische Experimentalchemie.* (Vgl. auch C. 1914. II. 561.) Fortschrittsbericht von der zweiten Hälfte des Jahres 1913. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. physik. Chemie 11. 51—63. 1/5.)

PFLÜCKE.

Arthur Rosenheim und Telemach Triantaphyllides, Über Salze komplexer Metallpyrophosphatosäuren. Es wurden die Doppelpyrophosphate dreiwertiger Elemente, die besonders zu Bildungen komplexer Metallpyrophosphatosäuren neigen, eingehender untersucht. — Manganpyrophosphate (Mn^{III}): $Na[MnP_2O_7]$, $5H_2O$, durch Eintragen einer Lsg. von Mn_2O_3 in k. konz. HCl in eine kaltgesättigte Lsg. von $Na_4P_2O_7$, blaßrote kleine Oktaeder, unl. in k. W., durch sd. W. unter Mn_2O_3 -Abscheidung tritt Zers. ein; $K[MnP_2O_7]$, $5H_2O$, Herst. wie beim vorhergehenden mit $K_4P_2O_7$, violett, unter 10° luftbeständig, geht bei höherer Temp. über in $K[MnP_2O_7]$, $3H_2O$, rotes Salz; $NH_4[MnP_2O_7]$, $3H_2O$, analog wie oben mit $(NH_4)_4P_2O_7$ herstellbar, hellviolette Krystallpulver, schon durch k. W. zersetzbar; letzteres in 10%ig. $AgNO_3$ -Lsg. suspendiert gibt: $Ag[MnP_2O_7]$, $3H_2O$, mikroskopische Nadeln; in $BaCl_2$ -Lsg.: $Ba[MnP_2O_7]_2$, $5H_2O$. — Chrompyrophosphate (Cr^{III}) durch Eintragen einer konz. Chromchloridlsg. in konz. wss. Lsg. von $Na_4P_2O_7$ etc.: $Na[CrP_2O_7]$, $8H_2O$, graublau; $Na[CrP_2O_7]$, $5H_2O$, grün; $K[CrP_2O_7]$, $5H_2O$, hellgrün; $NH_4[CrP_2O_7]$, $6H_2O$, graublau Säulen; alle diese Verb. sind wl. in k. W., Zers. in sd. W. unter Abscheidung basischer Chrompyrophosphate. — Eisenpyrophosphate (Fe^{III}): aus Ferripyrophosphat, frisch gefällt, und Lsg. von $Na_4P_2O_7$ (vgl. PASCAL, Ann. Chim. et Phys. [8] 16. 359; C. 1909. I. 1738). $Na_3Fe_2(P_2O_7)_3$, $9H_2O$, rötlichgraue Krystalle, und $Na_3Fe_4(P_2O_7)_6$, $28H_2O$, grauweiß. — Wismutnatriumpyrophosphat, aus Wismutpyrophosphat u. $Na_4P_2O_7$ bei 90° $Na[BiP_2O_7]$, $3H_2O$, mkr. Säulen, in W. unl. — Thalliumnatriumpyrophosphat (Tl^{III}), schwach HCl-saure Lsg. von Thalliumchlorid in konz. wss. Lsg. von $Na_4P_2O_7$; $Na_5Tl(P_2O_7)_3$, $6H_2O$, Nadeln, Zers. durch W.; es ist zweifelhaft, ob diese Verb. als Doppelsalz von $Na_4P_2O_7$ mit $Na[TlP_2O_7]$ oder als Na-Salz einer komplexen Thalliumpyrophosphorsäure, $H_5[Tl(P_2O_7)_2]$ aufzufassen ist. Das gleiche gilt auch von den beschriebenen Fe-Salzen; $K_4P_2O_7$ und $(NH_4)_4P_2O_7$ nahmen auch reichliche Mengen von dreiwertigem Tl auf, gaben aber keine krystallinischen Verb. — Molybdännatriumpyrophosphat (Mo^{III}): $Na[MoP_2O_7]$, $12H_2O$, aus Molybdän-3-kalium-6-chlorid und $Na_4P_2O_7$ -Lsg. bei 80 – 90° , brauner Nd. aus in der Durchsicht gelben Prismen, luftbeständig. Mit dem dreiwertigen Uran und Titan ließen sich wegen der allzuleichten Oxydierbarkeit dieser Verb. ähnliche Komplexkörper nicht herstellen. — Vanadiumpyrophosphat (V^{III}): $V_4(P_2O_7)_3$, $30H_2O$, durch Zusatz von $Na_4P_2O_7$ -Lsg. zu überschüssigem $NH_4V(SO_4)_2$, $12H_2O$; grün, amorph, unl. in W.; ein komplexes Pyrophosphatosalz ließ sich nicht krystallinisch erhalten. — Das beim Eintragen des Sulfats des dreiwertigen Kobalts in überschüssige Alkalipyrophosphatlg. unzweifelhaft entstehende Kobaltpyrophosphatkomplexsalz (Co^{III}) konnte nicht isoliert werden. Die schwer l. Pyrophosphate der Kobaltihexamminsalze (vgl. JÖRGENSEN, Journ. f. prakt. Ch. [2] 35. 443) sind analog zusammengesetzt wie die oben beschriebenen Pyrophosphate des dreiwertigen Mangans, Chroms usw. Diese Verbindungen enthalten komplexe Kobaltihexamminpyrophosphato- und Kobaltiaquopentaminpyrophosphato-Anione. Diese Komplexe sind unbeständig; ein Silber- oder Bariumsalz ließ sich nicht erhalten. — Cerpyrophosphat (Ce^{III}): $Ce_4(P_2O_7)_3$, $12H_2O$, durch Fällen von Natriumpyrophosphat mit Cernitrat, amorphes Pulver, ll. in HCl (Unterschied vom Thoriumpyrophosphat). Komplexsalze der Pyrophosphate der seltenen Erden ließen sich nicht isolieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 582–93. 24/4. [24/3.] Berlin.) PFLÜCKE.

O. Hönigschmid und St. Horowitz, Über das Atomgewicht des Uranbleis. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 36. 51; C. 1915. I. 649.) Vf. führten At.-Gew.-Bestst. von verschiedenen Bleiprobe aus, die aus reiner Pechblende von St. Joachimsthal, aus krystallisiertem Uranerz von Morogoro (Deutsch-Ostafrika) und aus Brögerit von Moos (Norwegen) isoliert worden waren. Die Aufarbeitung dieser drei Erze

zur Gewinnung der Bleipräparate erfolgte in nahezu gleicher Weise; die At.-Gew. wurden durch Best. des Chlorions im Bleichlorid ermittelt, wobei die beiden Verhältnisse $\text{PbCl}_2 : 2\text{AgCl}$ und $\text{PbCl}_2 : 2\text{Ag}$ bestimmt wurden. Die Ergebnisse der Arbeit können wie folgt zusammengefaßt werden: 1. Blei aus Pechblende: At.-Gew. 206,405. Offenbar ein Gemisch von „Uranblei“ (RaG und AcE) mit gewöhnlichem Blei. — 2. Blei aus Uranerz von Morogoro: At.-Gew. $206,046 \pm 0,014$. Möglicherweise liegt reines „Uranblei“ vor, d. h. das reine, anscheinend stabile Endprod. des radioaktiven Zerfalls des Urans. — 3. Blei aus Bröggerit: At.-Gew. $206,063 \pm 0,008$. Da dieser Wert annähernd identisch ist mit dem At.-Gew. des aus dem Morogoroerz isolierten Pb, liegt auch hier vielleicht reines „Uranblei“ vor. — 4. Gewöhnliches Blei: Kontrollanalysen ergaben ein At.-Gew. $207,180 \pm 0,006$. — Ein Vergleich der Spektren des „Uranbleis“ aus dem Erz von Morogoro und des gewöhnlichen Bleis ergab sowohl in bezug auf Funken- wie auf Bogenspektrum absolute Identität derselben. (Monatshefte f. Chemie 36. 355—80. Mai 1915. [15/10. 1914]. Wien. Inst. f. Radiumforschung.)

BUGGE.

C. Blomberg, *Eine chemische Erklärung für den abweichenden Kristallwassergehalt von Cadmiumsulfat mit 8/3 aq.* Auf Grund der vom Vf. weiter entwickelten NOYES-DRUCKERSCHEN Theorie der Ionisation mit zweifach komplexen Ionen läßt sich der eigentümliche Kristallwassergehalt des CdSO_4 bei Annahme einer Ionisation $3\text{CdSO}_4 \rightleftharpoons [\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_3]^{++} + [\text{Cd}(\text{SO}_4)_2]^{--}$ erklären (vgl. Chemisch Weekblad 12. 242; C. 1915. I. 1053). (Ztschr. f. anorg. Ch. 91. 248—50. 6/4. [29/1.] Amsterdam. Lab. f. angew. Chemie d. Univ.)

GROSCHUFF.

Hans Giebelhausen, *Über das Verhalten des Vanadins zu Silicium, Nickel, Kupfer und Silber und das Verhalten des Bors zu Nickel. Vanadin-Silicium.* Vf. stellte Vanadin (94,2% V) aluminothermisch in magnesiagefütterten hessischen Tiegelchen her und schmolz es mit Si in Quarzrohren zusammen. Die thermische Analyse wurde bis 60% V ausgeführt. Die Herst. von Schmelzen gelang noch bis 80% V. Si (F. 1425°) und V mischen sich fl. in allen Verhältnissen. Aus der Schmelze kristallisiert ein *Vanadinsilicid*, VSi_2 (F. 1654°), und ein Eutektikum $[\text{Si} + \text{VSi}_2]$, F. 1411° bei ca. 5% V. Mit überschüssigem V bildet VSi_2 Mischkristalle. Die Struktur der Schmelze ist bereits ohne Ätzung deutlich. VSi_2 ritzt reines Si. Die Legierungen sind sehr spröde. — *Nickel-Vanadin.* Die Herst. homogener Legierungen (in Porzellan) mit mehr als 36% V stieß auf erhebliche Schwierigkeiten. Ni (F. 1451°) und V sind bis 36% fl. in allen Verhältnissen mischbar und bilden in festem Zustand eine Reihe von Mischkristallen mit einem Minimum bei 20% V und 1355°. Die magnetische Umwandlung des Ni wird durch V erniedrigt und tritt in Legierungen mit 12% V nicht mehr hervor. — *Kupfer-Vanadin.* Die Unters. (in Magnesiaröhren) erfolgte bis 21% V. Die beiden Metalle sind fl. nicht mischbar. Der F. des Cu wird durch V-Zusatz nicht geändert. — *Silber-Vanadin.* V und Ag sind fl. ebenfalls nicht mischbar; der F. des Ag wird nicht verändert.

Nickel-Bor. Amorphes Bor wird von fl. Ni in recht erheblicher Menge gel.; doch gelingt es auch bei kleinen Mengen verhältnismäßig selten, alles in Lsg. zu bringen (vermutlich infolge Ggw. von B_2O_3 , das ein Teil des Bors umhüllt und dadurch der Rk. entzieht). Vf. untersuchte die Legierungen von 0—23% B thermisch und mkr. Es treten vier stabile Verb. auf, von denen eine in zwei Modifikationen erscheint: Ni_2B , F. 1140°; $\beta\text{-Ni}_3\text{B}_2$, F. ca. 1164° (nach dem Diagramm); Umwandlung von $\alpha\text{-Ni}_3\text{B}_2$ in $\beta\text{-Ni}_3\text{B}_2$, 1050°; NiB, F. ca. 1017° (nach dem Diagramm); Ni_2B_3 (F. nicht bestimmt, wahrscheinlich oberhalb 1200°; die Verb. bildet wahrscheinlich beschränkt Mischkristalle, welche bei 965° in NiB und Ni_2B_3 zu

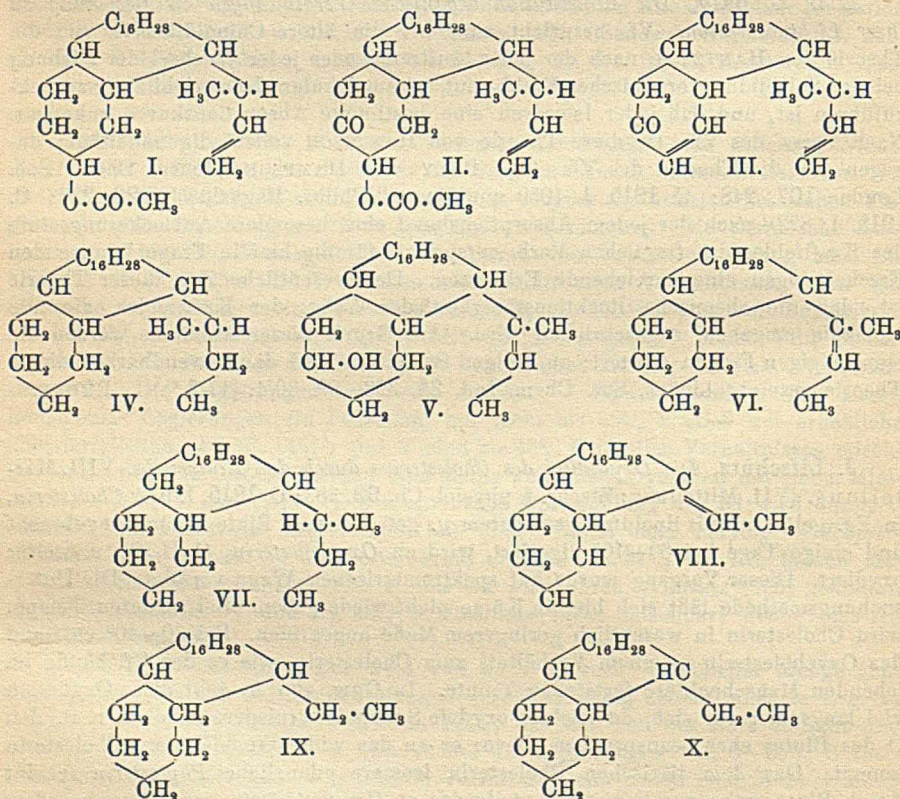
zerfallen scheinen). Eutektika $[\text{Ni} + \text{Ni}_2\text{B}]$ 1140° bei 4% B; $[\text{Ni}_2\text{B} + \beta\text{-Ni}_3\text{B}_2]$ 1125° bei (nach dem Diagramm) ca. 9,6% B; $[\alpha\text{-Ni}_3\text{B}_2 + \text{NiB}]$ ca. 988° bei 12,5% B. Zwischen 8,5 und 12,5% B zeigen die Legierungen ein anomales Verh., indem statt der Verb. $\beta\text{-Ni}_3\text{B}_2$ beim Abkühlen der Schmelze bei etwa 1400° eine instabile Verb. sich bildet, die bei weiterem Abkühlen noch 2–3 Wärmetönungen zeigt, unterhalb 950° in $\alpha\text{-Ni}_3\text{B}_2$ übergeht und beim Erhitzen nicht wieder auftritt; vermutlich bildet, bezw. zerfällt eine der in der Schmelze vorhandenen Molekülarten ziemlich langsam. — In fl. Kupfer, Silber, Thallium, Wismut, Blei, Zinn, Zink löst sich amorphes Bor nicht merklich, dagegen merklich in fl. Aluminium, bis zu mindestens 20, bezw. 10% B in fl. Mangan und Chrom. — Amorphes Bor löst sich merklich in geschmolzenem Calcium- und Bariumfluorid und scheidet daraus in kleinen, schön ausgebildeten Krystallen aus. Beim Auflösen in Cadmiumfluorid trat bei $1000\text{--}1200^\circ$ eine heftige Rk. ein unter B. von Borfluorid, BF_3 , und Cadmiumdampf. (Ztschr. f. anorg. Ch. 91. 251–62. 6/4. [20/1.] Göttingen. Inst. f. physik. Chemie d. Univ.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

E. C. C. Baly, *Die Konstitution organischer Verbindungen in Beziehung zu ihrer Lichtabsorption*. Vf. bespricht zunächst die ältere Chinoidtheorie und die Theorie von HANTZSCH, nach der jedes Auftreten oder jeder Wechsel der Färbung bei der Salzbildung organischer Verb. auf intramolekulare Isomeriebildung zurückzuführen ist, und daß jeder Isomeren eine bestimmte Absorptionskurve zukommt. Nach Vers. des Vfs. ist diese Theorie von HANTZSCH vollständig unhaltbar; dagegen gibt die Theorie des Vfs. (vgl. BALY und HAMPSON, Journ. Chem. Soc. London 107. 248; C. 1915. I. 1059 und BALY, Philos. Magazine [6] 29. 223; C. 1915. I. 822), nach der jedem Absorptionsband eine besondere Auflockerungsstufe des Kraftfeldes der fraglichen Verb. entspricht, für die hier in Frage kommenden Erscheinungen eine zureichende Erklärung. Der wesentliche Zug dieser Theorie ist, daß die chemische Reaktionsfähigkeit der Wrkg. der Kraftfelder, die alle Moleküle umgaben, zugeschrieben wird. Auf Grund dieser Annahme werden die einschlägigen Fragen erörtert; an einigen Beispielen wird die Anwendbarkeit dieser Theorie gezeigt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 393–99. 30/4. [17/2.*]) RÜHLE.

J. Lifschütz, *Die Oxydation des Cholesterins durch das Blutgewebe*. VIII. Mitteilung. (VII. Mitteilung: Ztschr. f. physiol. Ch. 92. 383; C. 1915. I. 97.) Cholesterin, in Eg. gelöst u. mit lipoidfrei gemachtem u. getrocknetem Blute zusammengebracht und einige Tage bei $60\text{--}70^\circ$ digeriert, wird zu Oxycholesterin, $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_2$, u. weiter oxydiert. Dieser Vorgang wurde auf spektrometrischem Wege verfolgt. Die Untersuchungsmethode läßt sich hier in Kürze nicht wiedergeben. Bei niederen Temp. wird Cholesterin in wesentlich geringerem Maße angegriffen. Bei $30\text{--}40^\circ$ entstand das Oxycholesterin in einem Verhältnis zum Cholesterin, wie es der Vf. häufig im lebenden Menschenblute feststellen konnte. In Ggw. von A. geht diese Oxydation viel langsamer vor sich, da leichter oxydale Substanzen (niedere Alkohole z. B.) den O des Blutes eher beanspruchen, bevor er an das widerstandsfähigere Cholesterin kommt. Das dem tierischen Cholesterin isomere pflanzliche Phytosterin scheint durch Blutgewebe nur langsam u. teilweise zu Oxyphytosterin oxydiert zu werden. Die Anschauung des ersten oxydativen Angriffes auf das Cholesterin in der Blutbahn gewinnt durch diese Feststellungen sehr an Wahrscheinlichkeit. (Ztschr. f. physiol. Ch. 93. 209–27. 29/12. [26/10.] 1914. Hamburg.) PFLÜCKE.

A. Windaus und C. Resau, *Über die Oxydation des Cholesterylacetats mit Chromsäure*. XX. Mitteilung zur Kenntnis des Cholesterins. (19. Mitteilung s. WINDAUS, UBRIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2384; C. 1914. II. 920.) MAUTHNER und SUIDA (Monatshefte f. Chemie 17. 594; C. 96. II. 895) erhielten bei der Oxydation des Cholesterylacetats (I.) mit Chromsäure in essigsaurer Lsg. hauptsächlich β -Oxycholestenolacetat (II.). Dieses liefert bei der Verseifung zunächst das freie β -Oxycholestenol, das leicht unter Wasserabspaltung in das Oxycholesterylen (III.) übergeht. Bei langdauernder Einw. von Pt und Wasserstoff gibt das Oxycholesterylen β -Cholestan (IV.); bei der Reduktion mit Na und A. nimmt das Oxycholesterylen 4 Atome Wasserstoff auf u. geht in das Pseudocholesterin (V.) über. Dieser Alkohol ist das erste künstlich bereitete Strukturisomere des Cholesterins; vermutlich liegen solche Isomere in den zahlreichen Sterinen $C_{27}H_{46}O$ des Tier- und Pflanzenreiches vor. In seinen Farbenreaktionen und Löslichkeitsverhältnissen ist das Pseudocholesterin dem Cholesterin sehr ähnlich; abweichend von dem gewöhnlichen Cholesterin dreht es die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts und gibt mit Saponinen keine Additionsverbb. Bei der Reduktion des Oxycholesterylens mit Na u. A. muß eine Umlagerung oder Verschiebung der Doppelbindung stattfinden. Denn beim Ersatz der Hydroxylgruppe im Pseudocholesterin durch Wasserstoff erhält man statt des dem Cholesterin entsprechenden Cholestens das Pseudocholesten (VI.).



von MAUTHNER (Monatshefte f. Chemie 28. 1117; C. 1907. II. 1597), das bei der vollständigen Reduktion nicht das gewöhnliche Cholestan, sondern hauptsächlich Pseudocholestan (VII.) liefert. Bei der Darst. des β -Oxycholestenolacetats entstehen

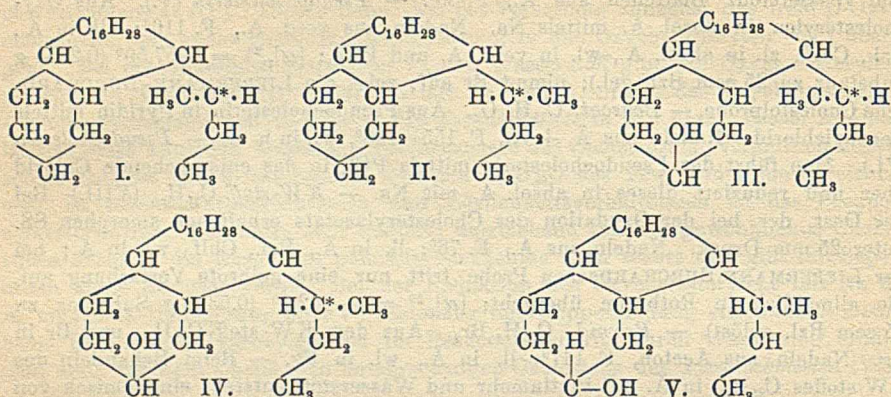
auch saure Oxydationsprodd. Diese gehen bei der Dest. im Vakuum unter Abspaltung von CO_2 und Essigsäure in einen doppelt ungesättigten *KW-stoff* $\text{C}_{25}\text{H}_{40}$ über, der bei der Reduktion zwei stereoisomere *KW-stoffe* $\text{C}_{25}\text{H}_{44}$ liefert. Die drei *KW-stoffe* lassen sich durch die Formelbilder VIII. bis X. veranschaulichen.

β -Cholestan (IV.). Beim Behandeln von Oxycholesterylen in Ä. mit Platinmohr und Wasserstoff. Blättchen aus A., F. 80°. — *Pseudocholesterin* (V.). Aus Oxycholesterylen in absol. A. mittels Na. Nadeln aus verd. A., F. 116°; sl. in Ä., Bzl., Chlf., zl. in absol. A., wl. in verd. A. und PÄe.; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +57,59^\circ$ (0,2344 g Substanz zu 25 cem Bzl. gel.); nimmt Br auf; zeigt die LIEBERMANN-BURCHARDsche Cholestolprobe. — *Benzoat*, $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_2$. Aus Pseudocholesterin in Pyridin mittels Benzoylchlorid. Nadeln aus Ä. + A., F. 155–156°, wl. in h. A. — *Pseudocholesten* (VI.). Man führt das Pseudocholesterin mittels PCl_5 in das entsprechende Chlorid über und reduziert dieses in absol. A. mit Na. — *KW-stoff* $\text{C}_{25}\text{H}_{40}$ (VIII.) Bei der Dest. der bei der Oxydation des Cholesterylacetats erhaltenen amorphen SS. unter 25 mm Druck. Nadeln aus A., F. 76°; ll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in A.; bei der LIEBERMANN-BURCHARDSchen Probe tritt nur eine gelbrote Verfärbung auf, die allmählich in Rotbraun übergeht; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -142,9^\circ$ (0,5393 g Substanz zu 25 cem Bzl. gelöst). — *Bromid*, $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{Br}_2$. Aus dem *KW-stoff* $\text{C}_{25}\text{H}_{40}$ und Br in Eg. Nadeln aus Aceton, F. 147°; ll. in Ä., wl. in Eg. — Beim Behandeln des *KW-stoffes* $\text{C}_{25}\text{H}_{40}$ in Ä. mit Platinmohr und Wasserstoff entsteht ein Gemisch von zwei *KW-stoffen* $\text{C}_{25}\text{H}_{44}$ (IX. und X.). Um die gesättigten *KW-stoffe* frei von ungesättigten Verunreinigungen zu erhalten, läßt man auf das Gemisch in Ä. oder Chlf. Essigsäureanhydrid und etwas konz. H_2SO_4 einwirken, wodurch der ungesättigte *KW-stoff* in ein wasserlösliches Derivat verwandelt wird. Die Trennung der beiden gesättigten *KW-stoffe*, die nicht Spiegelbilder sind, erfolgt durch Umkrystallisieren aus A. — *Hochschmelzender KW-stoff* $\text{C}_{25}\text{H}_{44}$. Nadeln aus A., F. 80°. — *Niedrighschmelzender KW-stoff* $\text{C}_{25}\text{H}_{44}$. Blättchen aus A., schm. zwischen 55 u. 59°; in A. leichter l. als der hochschm. *KW-stoff*; ist bisher nicht in ganz reinem Zustand erhalten worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 851–57. 29/5. [15/4.] Innsbruck. Inst. f. angew. med. Chem.) SCHMIDT.

A. Windaus und A. Uibrig, *Über Koprosterin*. XXI. Mitteilung zur Kenntnis des Cholesterins. (Vgl. das vorhergehende Ref.) Die Vff. haben durch Ersatz der Hydroxylgruppe im *Koprosterin* durch Wasserstoff den entsprechenden gesättigten *KW-stoff*, das *Koprostan*, erhalten, der sich als identisch mit dem *Pseudocholestan* von MAUTHNER (Monatshefte f. Chemie 30. 639; C. 1909. II. 1537) erweist. Bei der Erörterung über die Formulierung dieses *KW-stoffes* kommen die Vff. zu dem Schluß, daß in dem Cholestan (I.) und Pseudocholestan (II.), und dementsprechend auch in dem β -Cholestanol (III.) und dem *Koprosterin* (IV.) Verbb. vorliegen, die sich nur durch die Anordnung eines Wasserstoffes und einer Methylgruppe an dem mit einem Stern bezeichneten asymmetrischen Kohlenstoffatom unterscheiden. — *Koprostan*, $\text{C}_{27}\text{H}_{48}$. Man führt *Koprosterin* mittels PCl_5 in das *Koprosterylchlorid* über und reduziert dieses in Amylalkohol mittels Na. Nadeln aus A., F. 69–70°; ll. in Chlf., Ä., wl. in A.; $[\alpha]_{\text{D}}^{11} = +25,07^\circ$ (in Chlf.; 0,00758 g Substanz in 0,36545 g Lsg.; D.¹¹₄ 1,50).

DORÉE u. GARDNER (Journ. Chem. Soc. London 93. 1630; C. 1908. II. 1500) erhielten beim Erhitzen von *Koprosterin* mit Na-Amylat im Amylalkohol Pseudokoprosterin. *Koprosterin* und *Pseudokoprosterin* (V.) unterscheiden sich nur durch die sterische Lage der Hydroxylgruppe, da beide bei der Oxydation dasselbe Keton liefern. Beim Behandeln von *Koprosterin* oder *Pseudokoprosterin* mit Na-Amylat und sd. Amylalkohol tritt zwischen beiden Verbb. ein Gleichgewicht ein, das mit über 90% zugunsten des Pseudokoprosterins liegt, aber doch die Rückbildung des

Koprosterins aus Pseudokoprosterin ermöglicht. Die beiden Isomeren unterscheiden sich wesentlich in ihrem Verhalten gegen Saponine, indem nur das Koprosterin mit Digitonin eine Komplexverb. liefert. Pseudokoprosterin gibt mit β -Cholestanol eine Doppelverb., die höher schmilzt als jede der beiden Komponenten; sie gehört zu den sogenannten partiellen Racematen (Halbracematen) und ist als chemisches



Individuum aufzufassen. Eine Trennung in die Komponenten gelingt nicht durch physikalische Mittel, läßt sich aber mittels Digitonin durchführen, mit dem nur das β -Cholestanol in Rk. tritt. Diese Doppelverb. entsteht auch bei der Reduktion von Cholesterin mit Ni und H bei 200°. — *Koprosterin*. Beim Erhitzen von Pseudokoprosterin mit amyalkohoh. Na-Amylat. Man isoliert das Koprosterin mit Hilfe seiner Digitoninverb. in alkoh. Lsg. F. 104—105°. — *Doppelverb. aus β -Cholestanol und Pseudokoprosterin*. Aus den Komponenten in h. PAe. Nadeln, F. 152°. — Die Vff. haben das von H. FISCHER (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 232; C. 1911. II. 1237) aus menschlichen Faeces gewonnene Koprosterinpräparat (F. 112—116°) untersucht. Durch wiederholte Krystallisation aus wenig PAe. läßt sich aus ihm ein verhältnismäßig schwer lösliches und hochschmelzendes Prod. isolieren, dessen F. unscharf bleibt. Aus letzterem wird durch aufeinanderfolgende Behandlung mit amyalkoh. Na-Amylat und Digitonin neben dem aus Koprosterin entstandenen Pseudokoprosterin das β -Cholestanol isoliert. Hieraus folgt, daß im menschlichen Darm das Cholesterin nicht nur zu Koprosterin, sondern auch zum kleinen Teil zu β -Cholestanol reduziert werden kann. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 857—63. 29/5. [19/4.] Innsbruck. Inst. f. angew. med. Chem.) SCHMIDT.

Hartwig Franzen und Ludwig Hauck, Über Formaldehydsalze. Anschließend an die gelegentlich gemachte Beobachtung, daß sich Bleihydroxyd mit Formaldehyd verbindet, haben die Vff. noch andere Metallhydroxyde auf ihr Verhalten gegen Formaldehyd untersucht und konnten so eine ganze Reihe von Formaldehydsalzen gewinnen. *Formaldehydblei*, C₅H₁₆O₁₄Pb₆ = CH₂(O·Pb·O·CH₂·O·Pb·O·CH₂·O·Pb·OH)₂ + 2H₂O. Aus frischgefälltem Bleihydroxyd beim Schütteln mit wss. Formaldehydsg. Weißes, stark nach Formaldehyd riechendes Pulver, ll. in verd. Eg. und verd. HNO₃. Verändert sich beim Stehen im dunkeln u. in verschlossenem Gefäß. Verliert beim Erhitzen einen Teil des Formaldehyds, während ein anderer größerer Teil verändert wird, ohne sich zu verflüchtigen. Aus Bleiglätte u. Formaldehyd entsteht ein Präparat anderer Zus. *Formaldehydcalcium*, C₂H₆O₄Ca = Ca(O·CH₂·OH)₂. Aus Kalkmilch und Formaldehyd. Weißes, nach Formaldehyd riechendes Pulver; ll. in verd. Salzsäure. Verliert beim Aufbewahren einen Teil

des Formaldehyds. Wird von A. und noch mehr von W. zersetzt. Verhält sich beim Erhitzen wie Formaldehydblei. *Formaldehydstrontium*, $C_3H_2O_{13}Sr_2 = CH_2 \cdot (O \cdot Sr \cdot O \cdot CH_2 \cdot OH)_2 + 7H_2O$. Aus Strontiumhydroxyd und Formaldehyd. Weißes Pulver. Riecht stark nach Formaldehyd; ll. in verd. Salzsäure. Zers. sich nach einigen Tagen unter Braunfärbung und Entw. eines intensiven Caramelgeruchs. *Formaldehydbarium* konnte nicht rein erhalten werden. Es zers. sich schnell zu einem gelbbraunen Brei. *Formaldehydmagnesium*. Aus Magnesia und Formaldehydsg. beim Schütteln. Farbloses Pulver, das anscheinend noch unveränderte Magnesia enthält. *Formaldehydzink*, $CH_3O_6Zn_2 = CH_2(O \cdot Zn \cdot OH)_2 + 2H_2O$. Aus Natronlauge, Formaldehydsg. u. Zinksulfat. Farbloses, nach Formaldehyd riechendes Pulver. Klar l. in verd. SS. *Formaldehydcadmium*, $C_5H_{30}O_{21}Cd_8 = CH_2(O \cdot Cd \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot Cd \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot Cd \cdot OH)_2 + 9H_2O$. Analog gewonnen. Farbloses, nach Formaldehyd riechendes Pulver. Klar l. in verd. HCl. *Formaldehydkupfer*, $C_4H_{14}O_{11}Cu_3 = Cu(O \cdot CH_2 \cdot O \cdot Cu \cdot O \cdot CH_2 \cdot OH)_2 + 2H_2O$. Analog dargestellt. Hellgrünes, nach Formaldehyd riechendes Pulver. Klar l. in verd. HCl. Formaldehydnickel bildet einen schleimigen Nd., der nicht rein erhalten wurde. Eisen- und Aluminiumhydroxyd binden keinen Formaldehyd. Formaldehydnatrium konnte nicht erhalten werden. Zum Schluß entwickeln die Vff. eine Theorie für die Bedeutung dieser Formaldehydsalze für die Kondensation des Formaldehyds zu Zucker. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 91. 261—84. 15/4. Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

POSNER.

E. Paternò, *Überführung der Buttersäure in Propylbutyrat durch die Einwirkung des Lichtes*. Vf. hat früher (Gazz. chim. ital. 40. II. 431; C. 1911. I. 552) beobachtet, daß bei der Rk. der Buttersäure auf Benzophenon unter der Einw. des Lichtes Benzopinakon entsteht. Bei der näheren Unters. dieser Rk. ergab sich, daß als Nebenprodd. CO_2 und Buttersäurepropylester entstehen. Vf. nimmt an, daß das Benzophenon bei der Umwandlung in Benzopinakon Wasserstoff aus der Carboxylgruppe der Buttersäure verbraucht. So entsteht intermediär eine Verb. $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO)_2$, die 1 Mol. CO_2 abspaltet u. so Buttersäurepropylester liefert. Dies entspricht früheren Beobachtungen bei der Elektrolyse der Fettsäuren und bei der Einw. von Jod auf Silberbutyrat. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 674 bis 675. 6/5. [11/4*].)

POSNER.

Henri Wohlgenuth, *Synthesen mit Hilfe der gemischten Organozinkderivate*. — γ -Chlorketone und Umwandlungsprodukte. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. 1914. II. 210.) Nachzutragen ist folgendes: γ -Chlor-n.-valeriansäure, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, farblose, etwas dickliche, stark lichtbrechende, nach Baldriansäure riechende Fl., Kp_{10} 115—116°. Äthylester, $C_7H_{13}O_2Cl$, farblose, leicht bewegliche, nach Amylacetat riechende Fl., Kp_9 70,5°. — Diäthylamid, $C_8H_{18}ONCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CON(C_2H_5)_2$, aus dem Chlorid der S. und Diäthylamin in äth. Lsg., farblose, ziemlich bewegliche, angenehm fruchtartig riechende Fl., Kp_{17} 139—140°. — γ -Chlorbuttersäure, $Kp_{11,5}$ 114°, farblose, ölige, nach Buttersäure riechende Fl. Äthylester, Kp_{16} 77°. Chlorid, Kp_{15} 68°. — γ -Brom-n.-valeriansäureäthylester, $C_7H_{13}O_2Br$, farblose, bewegliche, in W. untersinkende, stark lichtbrechende Fl. von angenehmem Geruch, Kp_{12} 89,5—91,5°, färbt sich am Licht allmählich gelb. — γ -Diäthylaminobuttersäureäthylester, $C_{10}H_{21}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, aus dem γ -Chlorbuttersäureäthylester und Diäthylamin im Rohr bei 100°, bewegliche, sich an der Luft rasch rotbraun färbende, Lackmus gegenüber alkal. reagierende Fl. vom Geruch der acyclischen Basen, Kp_{13} 98°. Chloraurat, $C_{10}H_{21}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, orangegelbe Tafeln aus absol. A., F. 81° (Capillare). Chlorhydrat der γ -Diäthylaminobuttersäure, $C_8H_{17}O_2N \cdot HCl$, Krystalle, F. 166° (Capillare), wl. in k. Aceton, zl. in A., ll. in W.

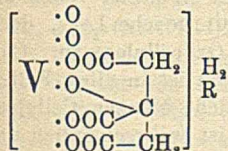
Bei der Einw. von Diäthylamin auf den γ -Brom-n-valeriansäureester bildet sich als Nebenprod. ein Ester $C_7H_{13}O_2$, vom Kp.₈ 39–40°, in welchem in der Hauptsache der Äthylester der Allylessigsäure (γ,δ -Pentensäure), $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, vorliegt, da die S. bei der Oxydation mittels $KMnO_4$, Bernsteinsäure und CO_2 liefert. Die Identität der fraglichen S. mit der Allylessigsäure ergab sich aus der Identität der Anilide der beiden SS. Bei der Darst. des Anilids der fraglichen S. aus deren Chlorid und Anilin entstand neben dem obigen Anilid vom F. 92° ein zweites, isomeres vom F. 45°, in welchem vielleicht ein cis-trans Stereoisomeres des β,γ - oder α,β -Pentensäureanilids vorliegt. Das zweite Anilid ist mit demjenigen der Äthylidenpropionsäure (β,γ -Pentensäure) oder Propylidenessigsäure (α,β -Pentensäure) nicht identisch.

Allylessigsäureäthylester, $C_7H_{13}O_2$, farblose, bewegliche Fl. von durchdringendem, nicht unangenehmem Geruch, Kp.₈ 39–40°, unl. in W., entfärbt sofort 5%ig. $KMnO_4$ -Lsg. Entsteht in besserer Ausbeute durch einstündiges Kochen von γ -Chlor-n-valeriansäureester mit Chinolin, Kp. 146–147°, Kp.₂₀ 55–56°. — *Allylessigsäure*, $C_5H_9O_2$, farblose, ziemlich bewegliche Fl. von buttersäureartigem Geruch, Kp.₁₂ 89–91°, krystallisiert nicht in sd. CH_2Cl , zl. in W., entfärbt sofort $KMnO_4$, addiert Brom. — Chlorid, C_5H_7OCl , nahezu farblose, höchst unangenehm riechende Fl., Kp._{72–78} 62–64°. — Anilid, $C_{11}H_{13}ON$, lange Nadeln aus Pae., F. 45°, und harte, durchscheinende, prismatische Nadeln aus Bzl., F. 92°. — Die durch Zers. der Allylmalonsäure von CONRAD und BISCHOFF erhaltene Allylessigsäure zeigte den Kp._{16–17} 90–92°, der Äthylester den Kp. 144–145,5°, Kp.₁₀ 41°, das Chlorid den Kp._{70–72} 60–61°, das Anilid den F. 92°. — Die β,γ -Pentensäure erhält man neben γ -Valerolacton durch Zers. der Methylparaconsäure, Kp.₁₆ 94–96°. Äthylester, Kp._{15,5} 51–52°. Methylester, Kp.₁₈ 42–43°, Kp.₈₇ 72–75°. Anilid, weiße Blättchen aus Essigester + Pae., F. 72°, wl. in k. A., ll. in Bzl. und Aceton. — α,β -Pentensäureäthylester, Kp.₁₅ 55–55,5°. Anilid, weiße, harte, undurchsichtige Nadeln aus Essigester, F. 98–99°, wl. in Ä., Bzl. und Essigester, zl. in A., ll. in Chlf. u. Aceton. (Ann. Chim. et Phys. [9] 2. 292–332. Okt. 1914) DÜSTERBEHN.

B. L. Vanzetti, *Elektrolyse von organischen Dicarbonsäuren: Acetylendicarbonsäure*. Vf. hat in Fortsetzung seiner früheren Arbeiten (s. Gazz. chim. ital. 39. I. 46; C. 1909. I. 643) jetzt die Elektrolyse der Acetylendicarbonsäure untersucht. Bei der Elektrolyse ohne poröse Scheidewand ergab eine 25%ig. Lsg. des Dikaliumsalzes (17° 4,3–3,8 Volt. Stromdichte 50 Amp. \times qdm) in den ersten Stunden eine fast konstante Entw. von CO_2 , die dann langsam abnimmt. Kohlenoxyd entsteht zuerst in großer Menge, nimmt dann schnell ab, vermehrt sich nach etwa 8 Stdn. wieder stark und sinkt nach etwa 10 Stdn. schnell auf Null. Im umgekehrten Verhältnis zur Kohlenoxydmenge steht die Sauerstoffmenge. Die Summe beider Gase bleibt stets fast konstant. Daneben entsteht Acetylen, aber nur in geringer Menge. Bei der Elektrolyse mit poröser Scheidewand zeigte sich, daß das Acetylen von der Anode herrührt. Nach einer bestimmten Anzahl von Stunden ist die Acetylendicarbonsäure völlig verschwunden. Außerdem wurden geringe Mengen von *Furmarsäure*, aber niemals *Mellitsäure* gefunden. Bei der Elektrolyse reiner Acetylendicarbonsäure in 10%ig. Lsg. (7° 2,5 Volt. Stromdichte 50 Amp. \times qdm) läßt sich erst nach langer Zeit die B. einer äußerst geringen Menge von Acetylen nachweisen, die wahrscheinlich von der anodischen Zers. von Fumar- oder Maleinsäure herrührt, welche wohl von der Darst. der Acetylenearbonsäure stammt. Eine B. von Acetylen durch Elektrolyse von Acetylendicarbonsäure findet offenbar nicht statt. Anscheinend werden die beiden Carboxylgruppen als CO_2 abgespalten, und die beiden mittleren Kohlenstoffatome werden zu CO oxydiert. Kolloidaler Kohlenstoff konnte nicht nachgewiesen werden, ebenso wenig *Mellitsäure*. (Atti R. Accad.

dei Lincei, Roma [5] 24. I. 611—15. [21/3.*] Padua. Inst. f. allgemeine Chemie der Univ.) POSNER.

G. A. Barbieri, *Über komplexe Vanadinsäure-Citronensäureverbindungen.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 408; C. 1915. I. 733.) Bei dem Studium der Vanadyltartrate hat Vf. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 47; C. 1914. II. 1427) die Richtigkeit der BERZELIUSschen Beobachtung über die Löslichkeit der Vanadinsäure in Weinsäure- und Citronensäurelsgg. bestätigt. Die Unters. der hierbei entstehenden komplexen Verb. hatte bei der Weinsäure keine befriedigenden Resultate ergeben. Besser waren die Ergebnisse bei der Citronensäure. Aus der Lsg. von Ammoniummetavanadat und Citronensäure scheidet sich eine gut krystallisierende Verb. von der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ab, und entsprechende Verb. werden mit Kalium- und Natriummetavanadat erhalten. Bei der flüchtigen Unters. dieser Prodd. schien es sich um Additionsprodd. von der Formel $\text{NH}_4\text{VO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ zu handeln. In Wirklichkeit liegen aber komplexe Verb. vor. Das W. in diesen Verb. wird leicht unter 100° abgegeben. Überdies zeigen diese Verb. verschiedene Rkk., welche sich nur durch die Annahme eines auch in Lsg. ziemlich beständigen komplexen Citrovanadats erklären lassen. Die Konstitution der Salze ergibt sich aus der Beobachtung, daß sich Vanadinsäure in Bernsteinsäure nicht löst, wohl aber in vielen Alkoholen unter Esterifikation, und daß sie namentlich mit tertiären Alkoholen beständige Verb. liefert. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die Bindung der Vanadinsäure an Citronensäure (oder an Weinsäure) auf Kosten der alkoh. Hydroxylgruppen erfolgt. Bei den komplexen Salicylaten und Tartraten hat Vf. (l. c.) im Sinne der WERNERSchen Theorie Nebenvalenzbindungen zwischen dem zentralen Metallatom und den Carboxylgruppen angenommen. Bei den Citrovanadaten können sich die drei Koordinationsvalenzen des Zentralatoms mit den drei Carboxylen der Citronensäure ab-



sättigen. Dem würde die nebenstehende Formel entsprechen. Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht die Tatsache, daß es auch gelang, ein neutrales Silbersalz von der Zus. $[\text{V}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6)]\text{Ag}_3$ darzustellen.

Experimenteller Teil. *Ammoniumcitrovanadat*, $[\text{V}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6)]\text{H}_2\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Durch Lösen von Ammoniummetavanadat in Citronensäurelsg. Gelbliche, monokline Krystalle, zll. in w. W. Die Lsg. färbt sich beim Kochen erst grün, dann blau u. entwickelt Acetondämpfe, indem das fünfwertige Vanadin auf Kosten der Citronensäure zu vierwertigem reduziert wird. — *Kaliumcitrovanadat*, $[\text{V}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6)]\text{H}_2\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Entsteht analog oder aus dem Ammoniumsalz und Kaliumchlorid in konz. Lsg. Monokline, farblose Krystalle. Verliert bei 100° 1 Mol. W. — *Natriumcitrovanadat*, $[\text{V}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6)]\text{H}_2\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Farblose, monokline Krystalle. — *Silbercitrovanadat*, $[\text{V}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6)]\text{Ag}_3$. Aus Kaliumcitrovanadat u. Silbernitrat. Weißes, mikrokristallinisches Pulver, unl. in W. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 724—29. 6/5. [11/4.*] Ferrara. Lab. f. allgem. Chemie d. Univ.) POSNER.

Theodor Panzer, *Gewinnung einer diastatisch wirksamen Substanz aus Milchsucker.* XII. Mitteilung. (XI. Mitteilung: Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 115; C. 1913. II. 1689.) Wird reiner Milchsucker mit trockenem HCl-Gas u. darauf mit NH_3 -Gas behandelt, so erhält man aus demselben ein schwach wirkendes Diastasepräparat. Einw. von HCl u. darauf folgendes bloßes Auspumpen genügt nicht und führt zu keiner wirksamen Diastase. Vf. schließt daraus, daß zum Zustande kommen der für die diastatische Wirksamkeit erforderlichen Atomgruppen Stickstoff notwendig ist. Während bei „gekochter“ Diastase der Stickstoff z. B. in Form von Amino-

gruppen von Hause aus vorhanden ist, muß beim Milchzucker dieser Stickstoff erst in Form von NH_3 zugeführt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 93 316—36. 29/12. [25/11.] 1914.) PFLÜCKE.

Theodor Panzer, *Diastasepräparate aus verschiedenen Kohlenhydraten*. XIII. Mitteilung. Durch Einw. von HCl - u. NH_3 -Gas auf Weizenstärke des Handels, I Stärke (KAHLBAUM), Handelsdextrin, Gummi arabicum, Rohrzucker, Maltose, Traubenzucker (MERCK), Galaktose und Fruchtzucker wurden mit Ausnahme beim Fruchtzucker Prodd. erhalten, die schwache diastatische Wirksamkeit besitzen, ähnlich wie beim Milchzucker (vgl. vorsteh. Ref.). Jedoch sind die aus den genannten Kohlenhydraten erhaltenen Diastasepräparate nicht wirksamer als die aus Milchzucker gewonnenen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 93. 339—54. 24/2. 1915. [19/12. 1914.]) PFLÜCKE.

Wilder D. Bancroft, *Oxycellulose*. In der Literatur werden drei verschiedene Oxycellulosen beschrieben. Um zu sehen, ob in der Tat hier mehrere Individuen zu unterscheiden sind, hat **R. H. Currie Jr.** auf Veranlassung von BANCROFT Cellulose mit verschiedenen Oxydationsmitteln behandelt, nämlich HNO_3 , KMnO_4 , KClO_3 , Chlorkalk. Die Cellulose war medizinische Watte, die mit verd. Natronlauge gereinigt war. Die mit verschiedenen Oxydationsmitteln erhaltenen Oxycellulosen verhalten sich sehr ähnlich. Sie verändern beim Erhitzen in Luft auf 100° ihre Farbe nicht, bilden mit h. W. eine gelatinöse M., lösen sich teilweise in KOH oder NaOH mit gelber Farbe. Aus ihrer alkoh. Lsg. mit A. oder S. gefällt, lösen sie sich nach erfolgter Dialyse leicht in W. In kochender Soda lösen sie sich zum Teil und sind in W. l., wenn man sie hieraus mit A. fällt. Wenn die Oxycellulose nicht zu lange erhitzt wird, reduziert sie FEHLINGSche Lsg., doch kommt diese Eigenschaft wahrscheinlich nicht der reinen Oxycellulose zu. Cu -, Al -, Fe -Beizen werden nur schwach adsorbiert. Die Oxydation ist in allen Fällen unvollständig, so daß die Oxycellulose stets noch beträchtliche Mengen Cellulose enthält. Die in der Literatur beschriebene α -Oxycellulose ist wahrscheinlich unveränderte Cellulose mit etwas Oxycellulose. β - u. γ -Oxycellulose, die überwiegend das Oxydationsprod. enthalten, unterscheiden sich wesentlich durch den Grad ihrer Dispersität. (Journ. of Physical Chem. 19. 159—68. Februar. CORNELL University.)

BYK.

Ettore Cardoso, *Experimentelle Bestimmung der kritischen Daten von Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und Methan*. (Vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 34. 20; C. 1912. II. 667.) Vf. dehnt seine Unterss. über die kritischen Daten auf die permanenten Gase aus. Gearbeitet wurde mit dem früher (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 36. 97; C. 1913. II. 1127) beschriebenen Kryostaten. Die Temp. wurde mit einem Pentanthermometer gemessen. Die Reinheit der Gasprobe wurde durch die Konstanz des Verflüssigungsdruckes auf 0,05 Atmosphären garantiert. Die Resultate waren:

	Krit. Druck in Atmosphären	Krit. Temp. in Celsiusgraden		Krit. Druck in Atmosphären	Krit. Temp. in Celsiusgraden
N_2	33,65	—144,7	O_2	49,30	—118,0
CO	34,60	—138,7	CH_4	45,60	— 82,85

(Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 39. 400—2. 15/5. Physikal. Inst. d. Univ. Genf.)

BYK.

Ettore Cardoso, *Dichtigkeiten der koexistierenden Phasen von Methan und Kohlenoxyd*. (Vgl. vorst. Ref.) Die kritische D. von CH_4 hat Vf. zu 0,1623, die-
e-nige von CO zu 0,3110 gemessen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 39. 403—4. 15/5. Genf. Physikal. Inst. d. Univ.)

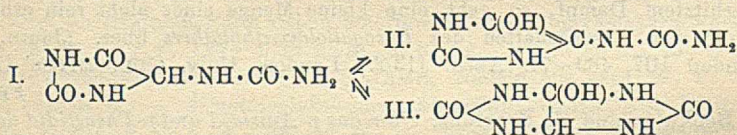
BYK.

M. Scholtz, Über einige Derivate des Harnstoffs. Erhitzt man 10 g Harnstoff mit 10 g Acetophenon 2—3 Stdn. im Ölbad auf 170°, so tritt Kondensation ein unter B. von *Diacetophenonharnstoff*, $C_{17}H_{16}ON_2 = (CH_3)(C_6H_5)C:N \cdot CO \cdot N:C(C_6H_5)(CH_3)$, farblose Prismen aus Bzl. + PAc., F. 176°, ll. in A., Bzl., Ä., Chlf., Eg., unl. in verd. Mineralsäuren, l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, die beim Erwärmen über Rotbraun in Grün übergeht. Beständig gegen sd. alkoh. Kalilauge und sd. Essigsäure, wird durch sd. alkoh. HCl langsam gespalten. — *Dipropionphenonharnstoff*, $C_{19}H_{20}ON_2$, aus Harnstoff und Äthylphenylketon bei 170°, farblose Stäbchen aus A., F. 196—197°, erweicht aber schon von 170° ab unter langsamer Zers., gleicht im übrigen der vorhergehenden Verb., ohne aber die Färbung mit konz. H_2SO_4 zu geben. — Benzophenon liefert unter denselben Bedingungen nicht den erwarteten Dibenzophenonharnstoff, sondern *Benzophenonbiuret*, $C_{15}H_{13}O_2N_3 = (C_6H_5)_2C:N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Nadeln aus A., zers. sich oberhalb 300°, ll. in A. Ausbeute gering wegen B. größerer Mengen von Cyanursäure. — Gleiche Gewichtsmengen von Harnstoff und Acetessigester liefern bei 170° unter Abspaltung von W. u. A. β -*Diureidobuttersäureureid*, $C_7H_{14}O_4N_6 = CH_3 \cdot C(NH \cdot CO \cdot NH_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, weißes, körnig krystallinisches Pulver aus A. + Ä., beginnt oberhalb 130° zu erweichen, ist aber erst bei 170° klar geschmolzen, unl. in Aceton, Bzl., Chlf., ll. in h. Eg. und Pyridin. Verliert bei 200° NH_3 unter B. von *1,3-Diketohexahydrokyanidin-5-methyl-5-essigsäureureid*, $C_7H_{11}O_4N_5 = NH \langle (CO \cdot NH)_2 \rangle C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, krystallinisches Pulver aus A., beginnt bei 170° zu erweichen, zers. sich allmählich oberhalb 200°, ohne einen scharfen F. zu zeigen, ll. in h. A. — Analog verläuft die Rk. zwischen Harnstoff und Benzoylessigester bei 170°. β -*Phenyl- β -diureidopropionsäureureid*, $C_{12}H_{16}O_4N_6 = C_6H_5 \cdot C(NH \cdot CO \cdot NH_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, aus kleinen Stäbchen bestehendes Krystallpulver, F. 213° unter vorheriger, bei 195° beginnender, teilweiser Zers. Geht bei 250° unter Verlust von NH_3 in *1,3-Diketohexahydrokyanidin-5-phenyl-5-essigsäureureid*, $C_{12}H_{13}O_4N_5 = NH \langle (CO \cdot NH)_2 \rangle C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, über, schwach gelbes Krystallpulver aus A., F. 260°, beginnt sich bereits bei 240° langsam zu zers. (Arch. der Pharm. 253. 111—17. 22/5. Greifswald. Pharm. Abt. d. chem. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Henry Drysdale Dakin, Die Konstitution des Allantoins und verwandter Stoffe.

Die optische Inaktivität des Allantoins (I.) war früher (Amer. Chem. Journ. 44. 48; C. 1910. II. 553) in einem Vergleich mit den Hydantoinen durch die Tautomerisation II. erklärt worden. Dagegen hat TITHERLEY (Journ. Chem. Soc. London 103. 1336; C. 1913. II. 1297) angewendet, daß diese Tautomerisation wegen des Fehlens negativer Gruppen unwahrscheinlich sei u. die Racemisierung der α -Aminosäuren zur Folge haben müßte; er nimmt deshalb die Tautomerisation III. an.



Diese Überlegungen können nicht als zutreffend angesehen werden. Inzwischen (Journ. of Biol. Chem. 18. 48; C. 1914. II. 578) ist für eine Reihe von Beispielen gezeigt worden, daß aus verhältnismäßig beständigen aktiven α -Aminosäuren optisch unbeständige Hydantoino hervorgehen. Andererseits haben aber neue Verss. ergeben, daß β -*Methylallantoin* (β -Methylallantoin) und *Homoallantoin* (Pyruvil) nicht in aktive Komponenten gespalten werden können. — *l*- α -*Carbamidopropionsäure*, $C_4H_8O_3N_2 = CH_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$, aus 5 g d-Alanin und 10 g KCNO bei

1-stünd. Erhitzen mit 20 ccm W., sechseckige Prismen aus W., F. 198—200° nach dem Sintern bei 195°, ll. in h. W., l. in 70 Tln. k. W., $[\alpha]_D^{20} = -9,6^\circ$ ($c = 1,281$ in W.). — *l-Methylhydantoin*, $C_4H_8O_2N_2$, aus 3 g *l-α*-Carbamidopropionsäure bei 2-stünd. Kochen mit 50 ccm W. und 9 ccm konz. HCl, Krystalle aus W., F. 175 bis 177°, sl. in W., $[\alpha]_D^{20} = -50,6^\circ$ ($p = 2,836$ in W.) ist ein Minimalwert, wird durch verd. Alkali schnell racemisiert. — *d,l-α-Carbamidopropionsäure*, Krystalle aus W., F. 185° nach dem Sintern bei 182°. — *d,l-α-Methylhydantoin*, Prismen aus W., F. 150°, wird durch sd., verd. $Ba(OH)_2$ in Carbamidopropionsäure zurückverwandelt. (Journ. Chem. Soc. London 107. 434—39. April. [23/2.] New York. The HERTER Lab.)

FRANZ.

Eustace Ebenezer Turner, *Die Bildung von Dialkyloxyanilinen bei Reduktionen*. Der in Anlehnung an ein Verf. von KAUFFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3999; C. 1907. II. 1838) dargestellte 2-Aminoresorciäthyläther ist von dem von PUKALL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 1136) unter diesem Namen beschriebenen Stoff verschieden. PUKALL reduzierte die beiden isomeren Benzolazoresorciäthyläther mit alkoh. $SnCl_2$; die entstehenden Hydrazoverbb. zerfallen in Anilino- und Benzidino-Gruppen, $R \cdot NH_2$, die entweder zu Anilinen weiter reduziert werden oder zu Benzidinen zusammentreten. Letzteres geschieht wahrscheinlich in überwiegendem Maße bei der aus dem 2-Benzolazoresorciäthyläther stammenden 2,6-Diäthoxyanilino-Gruppe, so daß PUKALLS Verb. *4,4'-Diamino-3,5,3',5'-tetraäthoxydiphenyl* sein dürfte, während die 2,4-Diäthoxyanilino-Gruppe wegen der besetzten p-Stellung, sowie die Anilino-Gruppen selbst hauptsächlich zu Anilinen reduziert werden.

Experimentelles. *2-Nitroresorciäthyläther*, aus 10 g 2-Nitroresorcin in 20 ccm 96%ig. A., 20 g C_2H_5Br u. 7,2 g KOH in 24 ccm W. bei 100° in 6 Stdn., grünliche oder fast farblose Nadeln aus A., F. 106,5°, l. in den gewöhnlichen organ. Fl. — *2-Aminoresorciäthyläther*, $C_{10}H_{15}O_2N$, aus 2-Nitroresorciäthyläther beim Erhitzen mit gekörntem Sn und starker HCl, farblose Nadeln aus PAe., F. 57°; $(C_{10}H_{15}O_2N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, rötlichgelbe Nadeln. — *2,6-Diäthoxybenzolo-β-naphthol*, $C_{20}H_{25}O_3N_2$, aus diazotiertem 2-Aminoresorciäthyläther und alkal. β -Naphthol, grün glänzende, tiefrote Tafeln aus Eg., F. 104° bei langsamem Erhitzen. — Bei der Reduktion des *2-Nitroresorciäthyläthers* nach KAUFFMANN entsteht neben dem Amin ein Chlorderivat; die beiden Prodd. lassen sich am besten durch Dest. trennen, da sie sehr beständige feste Lsgg. bilden. — *2-Aminoresorciäthyläther*, bläulich schimmernde, vierseitige Prismen aus PAe., $Kp_{15} 140^\circ$; $C_8H_{11}O_2N \cdot HCl$, farblose Nadeln; $(C_8H_{11}O_2N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, fast farblose Nadeln, die am Licht orange-gelb werden. — *Chlor-2-aminoresorciäthyläther*, $C_8H_{10}O_2NCl$, farblose Nadeln aus PAe., F. 50°; $(C_8H_{10}O_2NCl)_2 \cdot H_2PtCl_6$, Nadeln. — Destilliert man eine mit H_2SO_4 und K_2SO_4 behandelte Lsg. von diazotiertem 2-Aminoresorciäthyläther mit überhitztem Dampf, so geht eine kleine Menge eines nicht rein erhaltenen Stoffes mit den Eigenschaften des *Pyrogalloldimethyläthers* über. (Journ. Chem. Soc. London 107. 469—74. April. [13/2.] London. Univ. GOLDSMITHS' College.)

FRANZ.

H. Beckurts und G. Frerichs, *Über das p-Anisidid und p-Phenetidid der Thioglykolsäure*. (Forts. von Journ. f. prakt. Ch. [2] 66. 172; C. 1902. II. 931.) Bearbeitet von R. Heyser. *Carbaminthioglykolsäure-p-anisidid*, $C_{10}H_{15}O_3N_2S$ = $NH_2 \cdot COS \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, aus p-Anisidin, Monochloressigsäure u. Rhodankalium in alkoh. Lsg. am Rückflußkühler, farblose Nadeln aus A., F. 160—161°, unl. in W., wl. in k., ll. in h. A. — *Thioglykolsäure-p-anisidid*, $C_9H_{11}O_2NS$ = $HS \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, durch Erhitzen der vorhergehenden Verb. mit wss., 10%ig. NH_3 , derbe Nadeln aus A., F. 116°, unl. in W., wl. in k. A., l. in w. A. u. Eg. — *Dithioglykolsäure-p-anisidid*, $C_{18}H_{25}O_4N_2S_2$ = $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot$

S·CH₂·CO·NH·C₆H₄·OCH₃, aus der vorhergehenden Verb. u. FeCl₃ in alkoh. Lsg., farblose Nadeln aus A., F. 185°, unl. in W., wl. in k. A., ll. in h. A. und Eg. — *Methylthioglykolsäure-p-anisidid*, CH₃S·CH₂·CO·NH·C₆H₄·OCH₃, aus Thioglykolsäure-p-anisidid u. CH₃J in Ggw. von alkoh. 1/2-n. Kalilauge bei 100°, farblose, mkr. Nadeln aus verd. A., F. 94°, l. in k. A., fast unl. in W. — In analoger Weise entstehen die folgenden Verb. aus Thioglykolsäureanisidid, alkoh. 1/2-n. Kalilauge und derentsprechenden Halogenverb. — *Äthylthioglykolsäure-p-anisidid*, C₁₁H₁₅O₂NS = C₄H₉S·CH₂·CO·NH·C₆H₄·OCH₃, Nadeln aus verd. A., F. 68°, l. in A., unl. in W. — *Isopropylthioglykolsäure-p-anisidid*, C₁₂H₁₇O₂NS = C₅H₇S·CH₂·CO·NH·C₆H₄·OCH₃, Nadeln aus verd. A., F. 58°, l. in A., unl. in W. — *Isobutylthioglykolsäure-p-anisidid*, C₁₃H₁₉O₂NS = C₄H₉S·CH₂·CO·NH·C₆H₄·OCH₃, farblose Blättchen aus verd. A., F. 86°, l. in h. A. u. Eg., wl. in k. A., unl. in W. — *Benzylthioglykolsäure-p-anisidid*, C₁₆H₁₇O₂NS = C₆H₅CH₂S·CH₂·CO·NH·C₆H₄·OCH₃, Nadeln aus verd. A., F. 82°, l. in h. A., wl. in k. A., unl. in W. — *Äthylenthioglykolsäure-p-anisidid*, C₂₀H₂₄O₄N₂S₂ = CH₃O·C₆H₄·NH·CO·CH₂·SCH₂·CH₂S·CH₂·CO·NH·C₆H₄·OCH₃, mkr. derbe Nadeln aus Eg., F. 177—178°, wl. in A. — *Propylthioglykolsäure-p-anisidid*, CH₃O·C₆H₄·NH·CO·CH₂·SC₃H₇S·CH₂·CO·NH·C₆H₄·OCH₃, Krystallmehl aus verd. A., F. 103°, l. in A., unl. in W. — *Trimethylthioglykolsäure-p-anisidid*, CH₃O·C₆H₄·NH·CO·CH₂·S·CH₂·CH₂·CH₂·S·CH₂·CO·NH·C₆H₄·OCH₃, Blättchen aus verd. A., F. 139°, l. in A., unl. in W. — *Dimethylmethylthioglykolsäure-p-anisidid*, C₂₁H₂₆O₄N₂S₂ = CH₃O·C₆H₄·NH·CO·CH₂·S·C(CH₃)₂·S·CH₂·CO·NH·C₆H₄·OCH₃, durch Einleiten von HCl-Gas in eine Lsg. von Thioglykolsäure-p-anisidid in überschüssigem Aceton, Nadeln aus A., F. 168°, l. in h. A. u. Eg., wl. in k. A., unl. in W. — *Oxäthylthioglykolsäure-p-anisidid*, C₁₁H₁₅O₃NS = OH·CH₂·CH₂·S·CH₂·CO·NH·C₆H₄·OCH₃, Blättchen aus verd. A., F. 78°, l. in A. — *Carboxäthylthioglykolsäure-p-anisidid*, C₁₂H₁₅O₄NS = C₂H₅O·OCS·CH₂·CO·NH·C₆H₄·OCH₃, flache Nadeln aus verd. A., F. 90°, l. in A. — *Thiodiglykol-p-anisididsäureamid*, C₁₁H₁₄O₃N₂S = CH₃O·C₆H₄·NH·CO·CH₂·S·CH₂·CO·NH₂, mkr., flache Nadeln aus A., F. 148°, ll. in h. A., unl. im W. — *Thioglykol-α-lactylsäuremonoanisidin*, C₁₂H₁₅O₄NS = CH₃O·C₆H₄·NH·CO·CH₂·S·CH(CH₃)·COOH, Nadeln aus verd. A., F. 121°, l. in A.

Carbaminthioglykolsäure-p-phenetidid, C₁₁H₁₄O₃N₂S = C₂H₅O·C₆H₄·NH·CO·CH₂·S·CONH₂, aus p-Phentidin, Monochloressigsäure u. Rhodankalium in alkoh. Lsg., weiße Blättchen aus A., F. 123°, unl. in W., wl. in k., leichter in h. A. — *Thioglykolsäure-p-phenetidid*, C₁₀H₁₃O₂NS = HS·CH₂·CO·NH·C₆H₄·OC₂H₅, durch Erhitzen der vorhergehenden Verb. mit wss., 10%ig. NH₃, farblose Blättchen aus verd. A., F. 117°, ll. in A., unl. in k. W. — *Dithioglykolsäure-p-phenetidid*, C₂₀H₂₄O₄N₂S₂, durch Oxydation von Thioglykolsäure-p-phenetidid mit FeCl₃ in alkoh. Lsg., durch den Luftsauerstoff in alkal. Lsg. oder durch CuSO₄ in ammoniakalischer Lsg. im letzteren Falle neben amorphem Cuprothioglykolsäure-p-phenetidid, Nadeln aus h. Eg., F. 186°, l. in h. A. u. h. Eg., wl. in k. A., unl. in W. — *Methylthioglykolsäure-p-phenetidid*, C₁₁H₁₅O₂NS, Nadeln aus verd. A., F. 63°, l. in A., fast unl. in W. — *Äthylthioglykolsäure-p-phenetidid*, C₁₂H₁₇O₂NS, Blättchen aus verd. A., F. 87°, ll. in h. A., unl. in W. — *Isopropylthioglykolsäure-p-phenetidid*, C₁₃H₁₉O₂NS, Nadeln aus verd. A., F. 99—100°. — *Isobutylthioglykolsäure-p-phenetidid*, C₁₄H₂₁O₂NS, Krystalle aus verd. A., F. 106—107°, l. in A., unl. in W. — *Benzylthioglykolsäure-p-phenetidid*, C₁₇H₁₉O₂NS, Nadeln aus A., F. 111°, l. in h. A., unl. in W. — *Äthylenthioglykolsäure-p-phenetidid*, C₂₂H₂₆O₄N₂S₂, farblose Nadeln aus h. Eg., F. 197°, wl. in A. — *Propylthioglykolsäure-p-phenetidid*, C₂₃H₃₀O₄N₂S₂, mkr. Nadeln aus verd. A., F. 158°, l. in A., unl. in W. — *Trimethylthioglykolsäure-p-phenetidid*, C₂₃H₃₀O₄N₂S₂, mkr., farblose Nadeln aus verd. A., F. 147°, l. in w. A., unl. in W. — *Dimethylmethylthioglykolsäure-p-phenetidid*, C₂₅H₃₀O₄N₂S₂, farblose

Nadeln aus A., F. 171°, wl. in k., leichter in h. A., unl. in W. — *Allylthioglykolsäure-p-phenetimid*, $C_{13}H_{17}O_2NS$, farblose Nadeln aus verd. A., F. 78°, ll. in A., fast unl. in W. — *Oxäthylthioglykolsäure-p-phenetimid*, $C_{12}H_{17}O_3NS$, flache Blättchen aus stark verd. A., F. 81°, l. in A. — *Carboxymethylthioglykolsäure-p-phenetimid*, $C_{13}H_{15}O_4NS$, farblose Nadeln aus verd. A., F. 119°, wl. in k., ll. in h. A., unl. in W. — *Carboxäthylthioglykolsäure-p-phenetimid*, $C_{15}H_{17}O_4NS$, farblose, flache Nadeln aus verd. A., F. 106°, ll. in A., unl. in W. — *Thiodiglykolphenetimid-säure*, $C_{12}H_{15}O_4NS$, farblose Nadeln aus verd. A., F. 114°, l. in b. A., unl. in W. ($C_{12}H_{14}O_4NS_2$)₂Ba, Krystalle aus verd. A. — *Thioglykol- α -lactylsäuremonophenetimid*, $C_{15}H_{17}O_4NS$, mkr. Nadeln aus verd. A., F. 113°, l. in A., unl. in W. ($C_{15}H_{16}O_4NS_2$)₂Ba, l. in W., swl. in A. — *Thiodiglykol-p-phenetididsäureamid*, $C_{12}H_{15}O_8N_2S$, Nadeln aus A., F. 155°, l. in h. A., unl. in W. — *Thiodiglykol-p-phenetididsäureäthylester*, $C_{14}H_{19}O_4NS$, langsam krystallinisch erstarrendes Öl. (Arch. d. Pharm. 253. 136 bis 155. 22/5. [22/3.] Braunschweig, Pharm. Inst. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

H. Beckurts und G. Frerichs, *Über die Toluidide der Thiooxybuttersäuren* (vgl. vorst. Ref.). Bearbeitet von H. Strickrodt. — *α -Carbaminthiooxybuttersäure-o-toluidid*, $C_{13}H_{16}O_2N_2S = NH_2 \cdot CO \cdot S \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_7$, aus o-Toluidin, α -Brombuttersäure u. Rhodankalium in alkoh. Lsg., Nadeln aus verd. A., F. 129°, ll. in A., Ä. u. Eg., unl. in W. — *α -Carbaminthiooxybuttersäure-m-toluidid*, breite Nadeln, F. 124°, ll. in A., Ä., Eg., unl. in W. — *α -Carbaminthiooxybuttersäure-p-toluidid*, weiße Nadeln, F. 144°, ll. in A., Ä., Eg., unl. in W. — *α -Thiooxybuttersäure-o-toluidid*, $C_{11}H_{15}ONS = SH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_7$, durch Erhitzen des α -Carbaminthiooxybuttersäure-o-toluidids mit wss. 10%ig. NH_3 , Nadeln aus verd. A., F. 99°, ll. in A., Ä., Eg., unl. in W. — *α -Thiooxybuttersäure-m-toluidid*, Nadeln aus verd. A., F. 72°, l. wie die o-Verb. — *α -Thiooxybuttersäure-p-toluidid*, farblose, derbe Krystalle aus verd. A., F. 77–78°, l. wie die o-Verb. — *α -Dithiooxybuttersäure-o-toluidid*, $C_{22}H_{28}O_2N_2S_2 = C_7H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot S \cdot S \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_7$, durch Oxydation des Thiooxybuttersäure-o-toluidids mit $FeCl_3$, breite Nadeln aus verd. A., F. 139°, l. in w. A. u. Eg., unl. in Ä. u. W. — *α -Dithiooxybuttersäure-m-toluidid*, derbe, krystallinische MM., F. 146°, l. wie die o-Verb. — *α -Dithiooxybuttersäure-p-toluidid*, kleine, undeutliche Krystalle, F. 148–149°, l. wie die o-Verb. — *α -Methylthiooxybuttersäure-o-toluidid*, $C_{12}H_{17}ONS = CH_3 \cdot S \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_7$, aus α -Thiooxybuttersäure-o-toluidid und CH_3J in Ggw. von alkoh. $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge bei 100°, weiße Nadeln aus verd. A., sl. in A., Ä., Eg., unl. in W. — *α -Methylthiooxybuttersäure-m-toluidid*, weiße Nadeln aus verd. A., F. 77°, l. wie die o-Verb. — *α -Methylthiooxybuttersäure-p-toluidid*, farblose, derbe Krystalle, F. 89°, l. wie die o-Verb. — *α -Äthylthiooxybuttersäure-o-toluidid*, $C_{13}H_{19}ONS = C_2H_5 \cdot S \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_7$, Nadeln aus verd. A., F. 69°, sl. in A., Ä., Eg., unl. in W. — *α -Äthylthiooxybuttersäure-m-toluidid*, gelbbraunes, dickliches Öl, sl. in A., Ä., Eg. — *α -Äthylthiooxybuttersäure-p-toluidid*, Nadeln, F. 69–70°, l. wie die o-Verb.

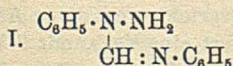
α -Propylthiooxybuttersäure-o-toluidid, $C_{14}H_{21}ONS = C_3H_7 \cdot S \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_7$, weiße Nadeln aus verd. A., F. 66–67°, ll. in A., Ä., Eg., unl. in W. — *α -Propylthiooxybuttersäure-m-toluidid*, gelbbraunes, dickliches Öl, l. in A., Ä., Eg., unl. in W. — *α -Propylthiooxybuttersäure-p-toluidid*, weiße Nadeln, F. 68–69°, l. wie die o-Verb. — *α -Isopropylthiooxybuttersäure-o-toluidid*, Nadeln aus verd. A., F. 74°, ll. in A., Ä., Eg., unl. in W. — *α -Isopropylthiooxybuttersäure-m-toluidid*, Nadeln, die sich bei Zimmertemp. zu einem gelblichen Öl verflüssigen, l. wie die o-Verb. — *α -Isopropylthiooxybuttersäure-p-toluidid*, Nadeln, F. 118°, l. wie die o-Verb. — *α -Benzylthiooxybuttersäure-o-toluidid*, $C_{15}H_{21}ONS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_7$, Nadeln, F. 79–80°, ll. in A., Ä., Eg. — *α -Benzylthiooxybuttersäure-*

m-toluidid, weiße Nadeln aus verd. A., F. 83°, l. wie die *o*-Verb. — α -Benzylthiooxybuttersäure-*p*-toluidid, weiße Nadeln, F. 75°, l. wie die *o*-Verb. — α -Äthylthiooxybuttersäure-*o*-toluidid, $C_{24}H_{32}O_2N_2S_2 = C_7H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot S \cdot C_2H_4 \cdot S \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_7$, farblose Nadeln aus verd. A., F. 158°, wl. in A. u. Eg., unl. in Ä. u. W. — α -Äthylthiooxybuttersäure-*m*-toluidid, Nadeln, F. 114°, l. wie die *o*-Verb. — α -Äthylthiooxybuttersäure-*p*-toluidid, farblose Nadeln, F. 202°, l. wie die *o*-Verb.

α -Dimethylmethylenthiooxybuttersäure-*o*-toluidid, $C_{25}H_{34}O_2N_2S_2 = C_7H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot S \cdot C(CH_3)_2 \cdot S \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_7$, durch Behandeln einer Lsg. von Thiooxybuttersäure-*o*-toluidid in Aceton mit HCl-Gas während 5 Minuten, Nadeln aus verd. A., F. 147–148°, l. in A. u. Eg., unl. in Ä. u. W. — α -Dimethylmethylenthiooxybuttersäure-*m*-toluidid, Nadeln, F. 153°, l. wie die *o*-Verb. — α -Dimethylmethylenthiooxybuttersäure-*p*-toluidid, kleine, undeutliche Krystalle, F. 154–155°, l. wie die *o*-Verb. — α -Carboxymethylthiooxybuttersäure-*o*-toluidid, $C_{19}H_{17}O_3NS = CH_3 \cdot OOC \cdot S \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_7$, kurze Nadeln aus verd. A., F. 64–65°, ll. in A., Ä., Eg., unl. in W. — α -Carboxymethylthiooxybuttersäure-*m*-toluidid, Nadeln, F. 87°, l. wie die *o*-Verb. — α -Carboxymethylthiooxybuttersäure-*p*-toluidid, Nadeln, F. 74–75°, l. wie die *o*-Verb. — α -Carboxyäthylthiooxybuttersäure-*o*-toluidid, $C_{14}H_{19}O_3NS = C_2H_5 \cdot OOC \cdot S \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_7$, Blättchen aus verd. A., F. 101°, sl. in A., Ä., Eg., unl. in W. — α -Carboxyäthylthiooxybuttersäure-*m*-toluidid, gelbes, nach längerem Stehen krystallinisch erstarrendes Öl, l. wie die *o*-Verb. — α -Carboxyäthylthiooxybuttersäure-*p*-toluidid, Nadeln, F. 81°, l. wie die *o*-Verb. — α -Thioglykoloxybutyr-*o*-toluididsäure, $C_{18}H_{17}O_3NS = COOH \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_7$, undeutliche Nadeln aus verd. A., F. 113°, unl. in W., wl. in Ä., leichter in w. A. u. Eg. — α -Thioglykoloxybutyr-*m*-toluididsäure, weißliches, undeutlich krystallinisches Pulver, F. 118°, ll. in A., Ä., Eg., unl. in W. — α -Thioglykoloxybutyr-*p*-toluididsäure, butterartige M., $(C_{14}H_{18}O_3NS)_2Ba$, gelbliche, derbe Krystallmasse aus A. — α -Thioglykoloxybutyr-*o*-toluididsäureäthylester, $C_{15}H_{21}O_3NS = C_2H_5 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_7$, weiße Nadeln aus verd. A., sl. in A., Ä., Eg., unl. in W. — α -Thioglykoloxybutyr-*m*-toluididsäureäthylester, gelbliches, dickliches Öl, ll. in A., Ä., Eg. — α -Thioglykoloxybutyr-*p*-toluididsäureäthylester, Nadeln, F. 47–48°, l. wie die *o*-Verb. — α -Thioglykoloxybutyr-*o*-toluididsäureamid, $C_{18}H_{18}O_2N_2S = NH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_7$, derbe Nadeln aus verd. A., F. 149°, wl. in Ä., leichter in A. u. Eg. — α -Thioglykoloxybutyr-*m*-toluididsäureamid, Nadeln, F. 122 bis 123°, l. wie die *o*-Verb. — α -Thioglykoloxybutyr-*p*-toluididsäureamid, undeutliche Krystallmasse, F. 139–140°, l. wie die *o*-Verb. — α -Thioglykoloxybutyr-*o*-toluididsäureanilid, $C_{19}H_{22}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_7$, Nadeln aus A., F. 163–164°, wl. in Ä., leichter in A. u. Eg., unl. in W. — α -Thioglykoloxybutyr-*m*-toluididsäureanilid, Nadeln, F. 157–158°, l. wie die *o*-Verb. — α -Thioglykoloxybutyr-*p*-toluididsäureanilid, weiße Würzchen, F. 135–136°, l. wie die *o*-Verb. (Arch. der Pharm. 253. 155–81. 22/5. u. 3/6. [25/3]. Braunschweig. Pharm. Inst. d. Techn. Hochschule.)

DÜSTERBEHN.

M. Busch und Wilh. Dietz, Zur Kenntnis des Methenyldiphenylhydrazidins (Phenyliminophenylhydrazinomethans). Bei früheren Unters. über die Konstitution der Hydrazidine (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3001; C. 1910. II. 1915; Journ. f. prakt. Ch. [2] 89. 309; C. 1914. I. 1341) war bemerkt worden, daß die Literaturangaben



über den F. des Methenyldiphenylhydrazidins stark voneinander abweichen. Es lag

die Vermutung nahe, daß auch dieses Hydrazidin in den beiden strukturierten Formen I. und II. aufträte, und die verschiedenen Autoren nicht die gleiche Verb. in Händen gehabt haben. Dies bestätigte sich nicht. Vielmehr liegt der F. des nach verschiedenen Verff. dargestellten Körpers stets bei 109,5°. Zwischen den beiden Konstitutionsformeln I. und II. konnte die Entscheidung für die Formel II. getroffen werden.

Methenyldiphenylhydrazidin (II.). Aus Methenyldiphenylamidin und Phenylhydrazin in wenig Bzl. oder aus Isoformanilidomethyläther und Phenylhydrazin. Farblose Blättchen aus Bzl. oder Ä. + Lg., F. 109,5°. — *Methenyldiphenylamidin* entsteht am besten aus Orthoameisensäureäthylester u. Anilin durch zweistündiges Erhitzen im offenen Gefäß auf 100°. Läßt sich gut aus sd. A. umkrystallisieren. Zerfällt erst bei längerem Stehen mit verd. A. Methenyldiphenylhydrazin liefert bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in Bzl. *Benzolazomethanil*, $C_{13}H_{11}N_3 = C_6H_5N : N \cdot CH : N \cdot C_6H_5$. Rote Krystallbüschel aus Bzl. + PAe., F. 62—63°, sl. in Bzl., ll. in den meisten Lösungsmitteln außer PAe. Zers. sich beim Aufbewahren. In alkoh. Lsg. zerfällt es unter B. von Methenyldiphenylamidin. Beim Erwärmen mit Benzaldehyd liefert Methenyldiphenylhydrazidin hauptsächlich Benzaldehydhydraton. Methenyldiphenylhydrazidin entsteht auch aus Formylphenylhydrazin und Anilin beim Erhitzen mit Bzl. und Phosphorsäureanhydrid. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 91. 325—29. 15/4. Erlangen. Lab. f. angewandte Chemie d. Univ.)

POSNER.

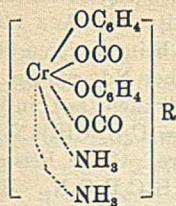
C. Harries, *Über das Homovanillin*. Das von HARRIES u. HAARMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 39; C. 1915. I. 367) als Öl beschriebene *Homovanillin*, $C_9H_{10}O_3$, wird durch Fraktionieren im Vakuum gereinigt, wobei die bei 105—106° unter 25 mm Druck übergehenden Anteile beim Stehen in der Winterkälte allmählich zu einer strahligen Krystallmasse erstarren. Durch Impfen lassen sich dann sämtliche Fraktionen, auch die niedriger siedenden Vorläufe, leicht in den krystallinischen Zustand überführen. Zur weiteren Reinigung wird die Krystallmasse in warmem CS_2 gelöst; beim Erkalten der Lsg. scheidet sich zunächst ein dickes, rötliches Öl aus, von dem man mechanisch trennt. Beim Einstellen der Mutterlauge in eine Kältemischung krystallisiert dann das Homovanillin aus. Prismen oder Blättchen aus CCl_4 , F. 50—50,5°; $Kp_{0,4}$ etwa 116—118°; sublimiert; ll. außer in PAe. und W.; riecht blumenähnlich, aber schwächer als Vanillin. Bei der Dest. hinterbleibt stets ein dickes Öl. Das oben erwähnte dicke, rötliche Öl liefert beim Fraktionieren im Vakuum wieder krystallisiertes Homovanillin neben einem sirupösen Rückstand. Während das dicke, rötliche Öl schon stark in der Kälte reduziert, verändert das krystallisierte, gereinigte Homovanillin in der Wärme FEHLINGSche Lsg. nur mäßig. — *p-Nitrophenylhydrazon*; F. 154,5°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 868—69. 29/5. [8/5.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

G. A. Barbieri, *Die Chromsalicylsäure und ihre Ammoniakderivate*. Vf. hat kürzlich (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 408; C. 1915. I. 733) über die Konstitution einiger komplexer Salicylate berichtet. Die vorliegende Arbeit bestätigt die dort gemachte Annahme. Vf. konnte nämlich aus Chromalaun und

einem Alkalisalicylat eine *Chromsalicylsäure*, $\begin{matrix} C_6H_4O \\ | \\ CO-O \end{matrix} > Cr \cdot OC_6H_4 \cdot COOH, 3H_2O$, er-

halten, die den schon bekannten Ferrisalicylaten entspricht, und deren Ammoniakderivate von besonderem Interesse sind. Die S. liefert eine Verb. mit 3 Mol. NH_3 . Von diesen 3 Mol. ist eines als Ammonium gebunden, denn es läßt sich durch Alkalimetalle oder Silber ersetzen, während 2 Mol. mittels sekundärer Valenzen an

das Chrom gebunden sein müssen, da sie bei den doppelten Umsetzungen unverändert bleiben. Da die Koordinationszahl des Chroms 6 ist, u. das Chrom in der Regel koordinativ gesättigte Verbindungen liefert, und da das Silbersalz wasserfrei ist, W. also nicht zu dem komplexen Anion gehört, muß für die Salze nebenstehende Formel angenommen werden, in der R ein einwertiges Metall ist. Die Ammoniakderivate gehören also zu den Tetracidodiamminosalzen und sind nach der WERNERSchen Nomenklatur als Disalicylatodiamminchromate zu bezeichnen. Die Konstitution der vorher erwähnten, dre Einfachheit halber als Chromisalicylsäure bezeichneten Verb. läßt sich noch nicht mit Sicherheit angeben.

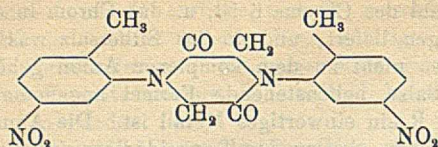


Experimenteller Teil. *Chromisalicylsäure*, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{H}, 3\text{H}_2\text{O}$. Aus Chromalaun in sd. W. bei Zusatz von Salicylsäure u. dann von Natriumcarbonat. Gelbes Pulver, unl. in A. und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, l. in Alkalien und Alkalicarbonaten mit grüner, in Ammoniak und Pyridin mit violetter Farbe. — *Disalicylatodiamminchromsäure*, $[\text{Cr}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2(\text{NH}_3)_2]\text{H}$. Das Ammoniumsalz entsteht aus Chromisalicylsäure u. Ammoniak. Die S. wird mit verd. Mineralsäure in Freiheit gesetzt. Rosafarbiges Pulver, unl. in W. Violett l. in verd. Ammoniak. — Ammoniumsalz, $[\text{Cr}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2(\text{NH}_3)_2]\text{NH}_4, 3\text{H}_2\text{O}$. Rosafarbige, mkr. Nadeln, wl. in W. Die frisch bereitete Lsg. ist violett u. wird beim Stehen oder Erwärmen grün, bei Ammoniakzusatz wieder violett. — Kaliumsalz, $[\text{Cr}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2(\text{NH}_3)_2]\text{K}, 5\text{H}_2\text{O}$. Rosafarbige, mkr. Nadeln. — Natriumsalz, $[\text{Cr}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2(\text{NH}_3)_2]\text{Na}, 6\text{H}_2\text{O}$. Rosafarbige, mkr. Nadeln. — Silbersalz, $[\text{Cr}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2(\text{NH}_3)_2]\text{Ag}$. Rosafarbige, mkr. Nadeln. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 605—10. [21/3.*] Ferrara. Lab. f. allgem. Chemie d. Univ.) POSNER.

Wilhelm Pollak, *Zur Kenntnis der Nitrotolylglycine*. Vf. hat die Einw. von Chlor- u. Bromessigsäure auf die Nitrotoluidine, sowie auf die Pikraminsäure untersucht. Die Rk. verläuft nicht so glatt wie beim o-Nitroanilin, wo einfaches Erhitzen mit Chloressigsäure genügt. Die ungemein schwach basischen Nitroderivate des Toluidins geben mit Chloressigsäure in wss. oder alkoh. Lsg. kaum Spuren von den betreffenden Nitroglycinen; wohl setzen sie sich aber, mit der reaktionsfähigeren Bromessigsäure erhitzt, sowohl in wss. Lsg. als auch in trockenem Zustande in die entsprechenden Nitroglycine um. Die Nitroglycine sind starke, einbasische SS. Das o-Nitrotolylglycin aus 1,2,3-Nitrotoluidin konnte nicht erhalten werden, ebensowenig ein Derivat der *Pikraminsäure*. Dagegen ließen sich m- und p-Nitrotolylglycine in der angegebenen Weise gewinnen. m-Nitrotolylglycine geben beim Erhitzen Piperazinderivate.

Experimenteller Teil. 1,2,4-Nitrotolylglycin, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)^1(\text{NHCH}_2\cdot\text{COOH})^2(\text{NO}_2)^4$. Aus 1,2,4-Nitrotoluidin und Bromessigsäure bei 60—120°. Hellgelbe Nadeln aus W., F. 140°, swl. in k. W., l. in A., Ä. und Eg. — $\text{AgC}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Hellgelbe Nadeln. Zers. sich beim Erhitzen plötzlich. Schwärzt sich an der Luft. — $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Hellgrüne Krystalle aus A., unl. in k. W., wl. in h. A., unl. in Ä. und Bzl. Verliert beim Erhitzen Krystallwasser und wird grau, F. 195°. — *Methylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$. Aus dem Ag-Salz und Methyljodid. Hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 108°, unl. in W., wl. in Ä., ll. in A. und Eg. — *Äthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$. Aus dem Nitrotolylglycin mit A. und HCl. Rotbraune Nadeln aus A., F. 42°, ll. in A., unl. in W., swl. in Bzl. — 1,2,4-Aminotolylglycin, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)^1(\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH})^2(\text{NH}_2)^4$. Aus dem Nitrotolylglycin

durch Reduktion mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure. — $C_9H_{12}O_2N_2 \cdot HCl$.



Braune Krystalle aus A., F. 98°. — *1,2,4-Dinitroditolyl-α,γ-diazipiperazin*, $C_{13}H_{16}O_6N_4$, von nebensiehender Konstitution. Aus 1,2,4-Nitrotolylglycin beim Erhitzen über den F. Hellgelber Nd. aus Eg. +

W., F. 186°. Färbt sich beim Aufbewahren dunkelrot, unl. in Alkalien, swl. in W., Ä. und Bzl., ll. in Eg. — *1,4,2-m-Nitrotolylglycin*, $C_9H_{10}O_4N_2 = C_6H_3(CH_3)(NO_2)^2(NH \cdot CH_2 \cdot COOH)^4$. Aus m-Nitro-p-toluidin und Bromessigsäure. Gelbe Prismen aus A., F. 130°, unl. in k. W., sll. in A. u. Eg., wl. in Ä. — $NH_4C_9H_9O_4N_2$. Rotbraune Prismen, F. 135°, ll. in W., A., Eg. und Ä. — $Pb(C_9H_9O_4N_2)_2 + H_2O$. Orangefarbige, mkr. Nadeln, unl. in k. W., A. und Ä., l. in Eg. — $Cu(C_9H_9O_4N_2)_2 + H_2O$. Grüner Nd., F. 160°, unl. in k. W. und Ä., ll. in A. — *1,2,6-m-Nitrotolylglycin*, $C_9H_{10}O_4N_2 = C_6H_3(CH_3)(NH \cdot CH_2 \cdot COOH)^2(NO_2)^6$. Aus v-m-Nitro-o-toluidin und Bromessigsäure bei 90–100°. Gelbbraune Prismen aus A., F. 152°, unl. in k. W., wl. in Ä., ll. in A. — $Pb(C_9H_9O_4N_2)_2 + H_2O$. Graugelber Nd., F. 170°, unl. in k. W., ll. in A. und Eg.

1,2,5-p-Nitrotolylglycin, $C_9H_{10}O_4N_2 = C_6H_3(CH_3)(NH \cdot CH_2 \cdot COOH)^2(NO_2)^5$. Aus p-Nitro-o-toluidin und Bromessigsäure bei 120–130°. Rotbraune Krystalle aus A., F. 192°, wl. in k. W., unl. in Ä., ll. in A. — $Pb(C_9H_9O_4N_2)_2$. Hellgelber Nd., wl. in W., unl. in Ä., ll. in A. — $Ba(C_9H_9O_4N_2)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Gelbbraune Nadeln, ll. in h. W. — *1,2,5-Nitrosnitrotolylglycin*, $C_9H_9O_5N_3 = C_6H_3(CH_3)(N(NO) \cdot CH_2 \cdot COOH)^2(NO_2)^5$. Aus 1,2,5-Nitrotolylglycin mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure, F. 110°, unl. in W., wl. in Ä., l. in Eg. und A., sll. in Aceton. — *Äthylester des 1,2,5-p-Nitrotolylglycins*, $C_{11}H_{14}O_4N_2$. Aus p-Nitro-o-toluidin u. Chloressigsäureester bei 130–140° oder aus dem Nitrotolylglycin durch Veresterung mit HCl. Krystalle aus Bzl., F. 87°, unl. in W., l. in A., Ä. u. Bzl. — *Methylester des 1,2,5-p-Nitrotolylglycins*, $C_{10}H_{12}O_4N_2$. Aus dem Ag-Salz mit Methyljodid. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 82°, ll. in Bzl. und A. — *1,3,6-Nitrotolylglycin*, $C_9H_{10}O_4N_2 = C_6H_3(CH_3)(NH \cdot CH_2 \cdot COOH)^3(NO_2)^6$. Aus p-Nitro-m-toluidin u. Bromessigsäure bei 85°. Gelbe Krystalle aus W., F. 145°, unl. in k. W., ll. in A., wl. in Ä. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 91. 285–306. 15/4. Wien. Lab. f. chem. Techn. organ. Stoffe d. Techn. Hochschule.)

POSNER.

C. Harries, *Weitere Bemerkungen zu der Arbeit von G. Steimmig: „Beiträge zur Kenntnis des synthetischen Kautschuks aus Isopren“*. (Vgl. STEIMMIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 350. 852; C. 1914. I. 978. 1656; HARRIES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 573; C. 1914. I. 1183.) Der Vf. hat die von ihm (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1999; C. 1914. II. 756) beschriebenen, gereinigten Isoprene von Kp. 33,75–34° durch 6 Wochen langes Erhitzen auf ca. 70° im Rohr polymerisiert. Der so erhaltene *Kautschuk* aus dem Isopren der Badischen Anilin- und Sodafabrik wird fast vollkommen von h. Bzl. aufgenommen, während derjenige aus dem Isopren der Elberfelder Farbenfabriken bei gleicher Behandlung zu einem Drittel ungelöst bleibt, u. letzteres in keiner Weise in Lsg. gebracht werden kann. Dieser Anteil wurde daher getrennt u. gesondert ozonisiert. Der in Lsg. gegangene Kautschuk wurde mit A. gefällt, getrocknet u. in Chlf.-Lsg. ozonisiert. Die Ozonide wurden zerlegt und die Spaltungsprodd. nach dem Verf. von STEIMMIG getrennt, wobei das Hauptgewicht auf die Isolierung des Anilopyrrols zur Best. des Acetylacetons und der Bernsteinsäure gelegt wurde. Ersteres Prod. ließ sich nicht nachweisen, auch konnte die Benzoesäure nicht in krystallinischem Zustande abgeschieden werden. Durch die von dem Vf. vorgenommene Reinigung ist also eine wesent-

liche Änderung in der Zus. der synthetischen Kautschuke gegenüber denen, welche STEMMIG untersucht hat, eingetreten. Weitere Verss. wurden unter Benutzung des Verf. durchgeführt, das der Vf. (LIEBIGS Ann. 406. 182; C. 1914. II. 1239) für die Trennung der Spaltungsprodd. der Ozonide angegeben hat. Hiernach wurden für den Kautschuk aus dem gereinigten Isopren der Badischen Anilin- und Sodafabrik 0,19 g Anilopyrrol, bezw. 0,13 g Acetylaceton und etwa 2 g Bernsteinsäuredimethylester aus 52 g Ozonid, für den Kautschuk aus dem gereinigten Isopren der Elberfelder Farbenfabriken 0,25 g Anilopyrrol, bezw. 0,16 g Acetylaceton und etwa 1,1 g Bernsteinsäuredimethylester aus 68,3 g Ozonid und für einen Kautschuk aus dem gleichen Isopren Elberfeld, das aber nur technisch gereinigt war, 0,6 g Anilopyrrol, bezw. 0,4 g Acetylaceton und 1,5 g Bernsteinsäuredimethylester aus 65,5 g Ozonid erhalten, während STEMMIG bei 50 g Ozonid 2 g Acetylaceton als gefunden angibt. Die Ergebnisse bestätigen die bereits früher von dem Vf. gemachte Annahme, daß das Auftreten des (1,6)-Dimethylcyclooctadiens-(1,5) im künstlichen Kautschuk von gewissen katalytisch wirkenden Beimengungen im Isopren abhängig sei, und führen zu dem Schluß, daß unter Umständen — nämlich, wenn man auf die Reinigung des Isoprens noch größere Sorgfalt legte — der isomere Kautschuk gar nicht gebildet wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 863—68. 29/5. [24/4.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Ludwig Paul, *Über die Verbindungsfähigkeit des Kolophoniums mit seinen Lösungsmitteln, speziell mit den Kohlenwasserstoffen des Petroleums* (vgl. Seifensieder-Ztg. 42. 237; C. 1915. I. 1265). Wird frisch aus der Na-Seife gefällte γ -Pininsäure (KS-Harzsäure) mit 90%igem A. durchgerührt, so bildet sich unter Erwärmen eine Substanz, die A. absorbiert enthält. Dieses sog. „knetbare Kolophonium“ bildet eine kolophoniumähnliche M., die schon durch Handwärme knetbar wird und als Paste in der Zahntechnik usw. verwendet werden kann. Die M. entwickelt einen Alkoholgeruch. Nach längerer Zeit hat die M. ihre Plastizität verloren; die zerriebene Probe entwickelte weiter Alkoholgeruch; F. 105—110°, l. in PAe. Nach längerem Erwärmen auf 50—60° war der F. der M. auf 115—120° gestiegen; er näherte sich also der Sylvinsäure (F. 122—123°); die M. ist aber mit letzterer nicht identisch. Dieses Verschmieren durch A. kommt nur der wasserhaltigen Kolophoniumsubstanz, bezw. dessen Hauptbestandteil (KS-Säure) zu; sie ist begründet in deren Fähigkeit, A. zu absorbieren und beim Liegen diesen, zugleich mit W., abzugeben, wobei eine Art Polymerisierung eintritt. Die Eigenschaften des Kolophoniums ändern sich also mit den Lösungsmitteln. — Die wss. Lsg. der Natronseife der KS-Harzsäure absorbiert verhältnismäßig viel Ä.

Besonders auffallend tritt die Eigenschaft des Kolophoniums andere Körper festzuhalten und mit diesen unbeständige Verb. einzugehen gegenüber den *KW-stoffen des Petroleums* zutage. Die Lösungsfähigkeit des Petroleums für Kolophonium ist eine sehr große. Bei der Dest. dieser Lsgg. geht der größte Teil des Petroleums über. Ein kleiner Teil bleibt (bei 300—340°) mit der Kolophoniumsubstanz verbunden in Form einer farnisähnlichen zähfl. M. Bei dieser Temp. findet auch eine Wasserabgabe statt. Aus dieser Fraktion kristallisierten oftmals große Krystalle der γ -Abietinsäure. Der Destillationsrückstand (bei ca. 340°) beträgt ca. 40% des angewandten Kolophoniums; hellgelbe M., F. ca. 25°; sie stellt wahrscheinlich eine *Verb. des Kolophoniums mit hochsd. KW-stoffen des Petroleums* dar.

Die vom Vf. als „leichter Balsam“ bezeichnete Fl. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 21. 38; C. 1914. I. 1655) muß die Bedingung für die leichte Krystallisation der Abietinsäure sein. Aus dem sog. „schweren Balsam“ erhielt Vf. nach einjährigem Stehen nicht wie TSCHIRCH *Reten* vom F. 98°, sondern *Abietinsäure*, F. 155—163°, als krystallinische M., direkt nach Auswaschen mit Petroleum

und Pressen. Wenn also sowohl Kolophonium wie γ -Pininsäure (KS-Säure) in Ggw. von KW-stoffen des Petroleums in Abietinsäure zerfallen, so ist dieser Zerfall nur möglich durch die Annahme einer KW-stoff-Verb. Der „leichte Balsam“ ist demnach eine Verb. des Kolophoniums mit hochsiedenden KW-stoffen, die ein gutes Lösungsmittel für die entstehende Abietinsäure darstellt; letzere vermag sich aus dieser Lsg. in großen Krystallen abzuscheiden. Der „schwere Balsam“ zeigt mehr die Eigenschaften des Harzöles, ist also frei von KW-stoffen. — Einen noch besseren Beweis für die kohlenwasserstoffbindende Kraft des Kolophoniums zeigt das Verh. des Ca-Salzes der KS-Harzsäure. Dieses ist in Petroleum bis auf einen kleinen Rest l. Harzölbildung tritt bei der Dest. erst bei sehr hoher Temp. ein. Der nach 340–345° zurückbleibende Rückstand (3–5 g aus 10 g des Ca-Salzes) bildet eine rotbraune M., welche mit der 15–20fachen Menge der bei 275–300° sd. Fraktion des Petroleums eine braune Lsg. bildet, die beim Erkalten zu einer kautschukähnlichen M. erstarrt. Bei Verwendung größerer Mengen der Fraktion erstarrt die Lsg. gallertartig; die M. wird aber nach Stehen ebenfalls kautschukartig. Mit *Bzl.* und *Nitrobenzol* erhielt der Vf. auf diese Weise vaserinartige Substanzen. — Die Verbindungsfähigkeit der Kolophoniumsubstanz gegenüber den KW-stoffen wird auch durch das Verh. der Na-Seife der KS-Säure bewiesen. Die Na-Seife erstarrt nach Erhitzen auf 110–120° mit 10 Tln. Petroleum zu einer durchscheinenden farblosen M. Dieses „feste Petroleum“ gibt das gebundene Petroleum allmählich ab. Saugt man die M. ab, so erhält man eine gelbliche Substanz, die sich etwas feucht anfühlt und nach Petroleum riecht. Bei Verwendung der Petroleumfraktion 170–250°, wird die durch Erhitzen mit der Na-Seife erhaltene Mischung schon bei 115° dick u. es tritt Abscheidung des „festen Petroleums“ (NAP) ein. Das „feste Petroleum“ ist brennbar mit rußender Flamme. Die hohe Temp. des mitverbrennenden überschüssigen Petroleums ist nicht imstande, die Form des NAP zu ändern. Bei der Dest. von NAP wird das gebundene Petroleum bei hoher Temp. nahezu vollständig abgegeben. Der Rückstand stellt eine grauweiße, schmierige Substanz dar. Die Verbrennungsrückstände sind dagegen fest (aschenartig). Auch das NH_4 -Salz der KS-Säure ist in der 10fachen Menge Petroleum beim Erhitzen unter Wasserabgabe l.; eine feste Abscheidung erfolgt jedoch bei 115–120° nicht; dies tritt erst beim Erkalten ein. — Zum Schluß diskutiert Vf. die von TSCHIRCH vorgeschlagenen Formeln der Abietinsäure. — Die aus den K- und Na-Seifen der Fettsäuren mit Petroleum abgeschiedenen festen Prodd. können mit den aus Kolophonium erhaltenen Massen nicht verglichen werden. (Seifensieder-Ztg. 42. 393 bis 395. 5/5. 412–13. 12/5. 434–35. 19/5. Straßburg i. E.) SCHÖNFELD.

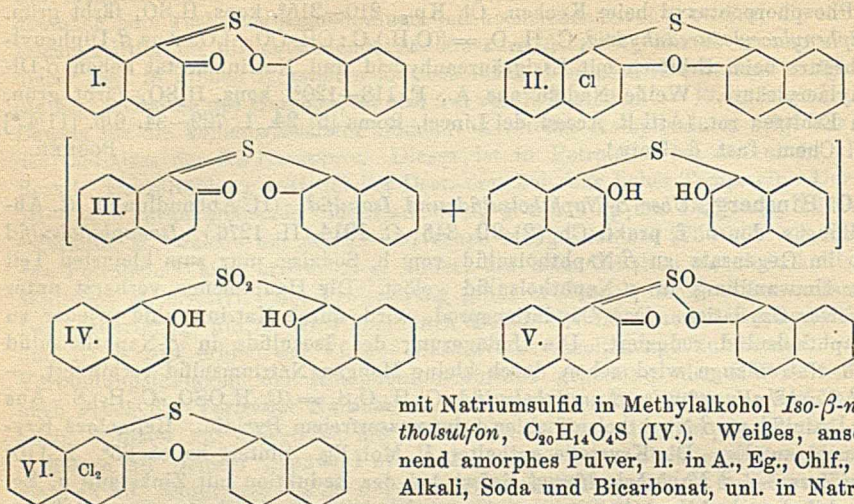
B. de Fazi, *Produkte der Wasserabspaltung aus β -Diphenylmilchsäure*. Vf. hat kürzlich (S. 26) mitgeteilt, daß die β -Triphenylmilchsäure bei der Einw. von Phosphorpentoxyd in α, β -Diphenylindon übergeht. In vorliegender Arbeit sollte untersucht werden, ob aus β -Diphenylmilchsäure in analoger Rk. β -Phenylindon entsteht. Es zeigte sich aber, daß die Rk. hier anders verläuft, doch konnte, wie später mitgeteilt werden soll, das β -Phenylindon auf andere Weise erhalten werden. Phosphorpentoxyd liefert mit der β -Diphenylmilchsäure durch Abspaltung eines Mol. H_2O aus zwei Mol. S. eine S. $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_5$, die als *Dehydrodi- β -diphenylmilchsäure* bezeichnet wird und die Konstitution $[\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{O}$ besitzt. Zum Vergleich wurde durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf β -Diphenylmilchsäure β -Diphenylacrylsäure dargestellt. Bei dieser Rk. entstand neben der letztgenannten S. deren Anhydrid.

Experimenteller Teil. β -Diphenylmilchsäure liefert im wasserfreien Chlf. mit Phosphorpentoxyd *Dehydrodi- β -diphenylmilchsäure*, $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_5 = [\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{O}$. Gelbliche oder weiße Nadeln mit verd. A. oder W., F. 155–158°;

ll. in A., Bzl., Chlf., konz. H_2SO_4 färbt grün, in der Wärme rot. $Ag_2C_{20}H_{24}O_5$, weißer, flockiger Nd. *Äthylester der Dehydrodi-β-diphenylmilchsäure*, $C_{24}H_{24}O_5 = [C_2H_5OOC \cdot CH_2C(C_6H_5)_2]_2O$. Aus β-Diphenylmilchsäureester in wasserfreiem Chlf. mit Phosphorpentoxyd beim Kochen. Öl, Kp_{80} 210–215°, konz. H_2SO_4 färbt grün. *β-Diphenylacrylsäureanhydrid*, $C_{30}H_{22}O_3 = [(C_6H_5)_2C : CH \cdot CO -]_2O$. Aus β-Diphenylmilchsäure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat neben β-Diphenylacrylsäure. Weiße Nadeln aus A., F. 118–120°, konz. H_2SO_4 färbt grün, beim Erhitzen rot. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 729–34. 6/5. [11/4.]* Rom. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

O. Hinsberg, *Über β-Naphtholsulfid und Isosulfid*. (II. Abhandlung.) (I. Abhandlung s. Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 345; C. 1914. II. 1276.) *Isonaphtholsulfid* wird im Gegensatz zu β-Naphtholsulfid von h. Sodalsg. nur zum kleinsten Teil unter Umwandlung in β-Naphtholsulfid gelöst. Die Hauptmenge verharzt unter teilweiser Oxydation. Das Oxydationsprod. wird durch Natriumsulfid wieder zu Isonaphtholsulfid reduziert. Die Umlagerung des Isosulfids in β-Naphtholsulfid durch Natronlauge wird schon durch kleine Mengen Natriumsulfid verhindert. — *Di-β-Naphthalinsufon-iso-β-naphtholsulfid*, $C_{40}H_{26}O_6S_2 = (C_{10}H_6OSO_2 \cdot C_{10}H_7)_2S$. Aus dem Isosulfid u. β-Naphtholsulfchlorid in wasserfreiem Pyridin. Hellgelbes Krystallmehl aus Eg. Die Krystalle enthalten $\frac{1}{2}$ Mol. Eg. Sintert bei ca. 85°. F. 110° unter Zers. — *β-Naphtholsulfoxyd* liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub u. Eg. β-Naphthol und β-Naphthol-α-mercaptan, welch letzteres durch den Sauerstoff der Luft in β-Naphtholdisulfid vom F. 171° übergeht. Gelbe Nadeln aus PAe. oder Eg. Mit Jodwasserstoffsäure zerfällt β-Naphtholsulfoxyd in SO_2 und β-Naphthol, mit Salzsäure in $SOCl_2$ und β-Naphthol. — *Dehydro-β-naphtholsulfid (Iso-β-naphtholsulfoniumanhydrid)* hat nicht die in der ersten Abhandlung vermutete Konstitution, sondern entspricht der Formel I. — *Phenylhydrazon*, $C_{26}H_{18}ON_2S$. Krystallisiert nicht sehr gut. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{26}H_{17}O_3N_3$. Rote Nadeln aus Eg., F. 207°, wl. in A. und Eg., ll. in Chlf. Konz. H_2SO_4 löst grün, beim Erwärmen violett. — *Semicarbazon*. Braunrote Krystalle aus Meth. u. Alkohol. Zers. sich bei 175°. Das Isonaphtholsulfoniumanhydrid liefert beim Stehen mit methylalkoh. HCl das schon bekannte *Chlornaphthathioxin* (II.), das besser als *Chlorisonaphthathioxin* zu bezeichnen ist. Ob das Isonaphtholsulfoniumanhydrid ein Perchlorat bildet, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. — *Halbchinoide Verb.* $C_{40}H_{26}O_4S_2$ (III.). Aus Isonaphtholsulfid in Aceton mit Wasserstoffsuperoxyd und etwas Eg. Hellgelbe Nadeln mit 1 Mol. $CHCl_3$ aus Chlf. + PAe., F. 141° unter Zers. Hellgelbes Pulver mit 1 Mol. H_2O aus Aceton + W. F. 143° unter Zers. Verliert das W. über H_2SO_4 und P_2O_5 . Liefert bei der Reduktion das Isosulfid zurück. Beim Erhitzen für sich oder beim Erwärmen mit Alkali zerfällt es in β-Naphtholsulfid und Iso-β-naphtholsulfoniumanhydrid. Die halbchinoide Verb. entsteht nicht beim Zusammenbringen von Isosulfid und Isosulfoniumanhydrid. Liefert bei weiterer Oxydation eine noch nicht näher untersuchte Verb. (Eg.-haltige gelbe Blättchen aus Eg., F. ca. 70–80°). — *Dehydro-β-naphtholsulfon* reagiert weder mit Nitrophenylhydrazin, noch mit Hydroxylamin und hat demnach die in der ersten Abhandlung angenommene Formel. Es liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in Eg. ein β-Dinaphthol vom F. 197°, $C_{20}H_{14}O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. Blättchen aus Eg. oder kugelige Aggregate feiner Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 197°, zll. in A., Chlf., Eg., löslich in Natronlauge, unlöslich in Soda. Konz. H_2SO_4 löst farblos, in der Wärme violett. $FeCl_3$ gibt keine Färbung. Kuppelt nicht mit Benzoldiazoniumchlorid und Alkali. Ist von dem gewöhnlichen β-Dinaphthol verschieden, aber vielleicht identisch mit dem β-Binaphthol von KAUFFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 807). — *Diacetylverbindung des β-Dinaphthols* vom F. 197°.

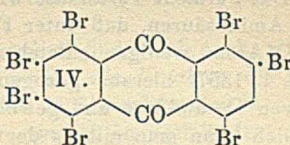
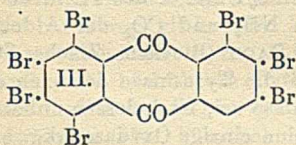
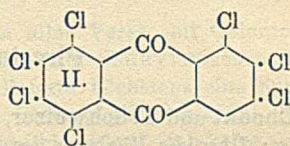
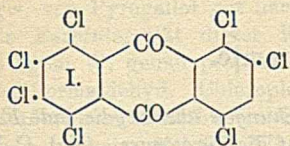
$C_{20}H_{12}(OCO \cdot CH_3)_2$. Nadeln aus A., F. 113°. Liefert bei der Verseifung das β -Dinaphthol vom F. 197° zurück. Dehydro- β -naphtholsulfon liefert bei der Reduktion in alkal. Lösung z. B. mit Zinkstaub, Ammoniak und Methylalkohol oder



mit Natriumsulfid in Methylalkohol *Iso- β -naphtholsulfon*, $C_{20}H_{14}O_4S$ (IV.). Weißes, anscheinend amorphes Pulver, ll. in A., Eg., Chlf., l. in Alkali, Soda und Bicarbonat, unl. in Natriumacetatslg. Sintert bei 85° unter Gelbfärbung; bei 110° dickflüssig, bei ca. 125° dünnflüssig. Die alkal. Lsg. gibt mit Benzoldiazoniumchlorid eine farblose Fällung. Liefert mit Ferricyankalium in alkal. Lsg. Dehydronaphtholsulfon. — *Anhydrid des Iso- β -naphtholsulfons*, $C_{20}H_{12}O_5S$ (V.). Aus dem Sulfon bei 100° oder beim Erwärmen mit wasserentziehenden Lösungsmitteln. Ist noch nicht rein dargestellt worden. Isonaphtholsulfon gibt beim Erwärmen *Isodichlornaphthathioxin* (VI.) u. *Chlorisonaphthathioxin* (II.). (Journ. f. prakt. Ch. [2] 91. 307—24. 15/4. [April.] Freiburg i. B.) POSNER.

Alfred Eckert und Karl Steiner, *Versuche über die Perhalogenierung des Anthrachinons*. Die Vf. haben das bei der durchgreifenden Chlorierung des Anthrachinons mittels $SbCl_5$ erhaltene *Heptachloranthrachinon* als 1,2,4,5,6,7,8-Heptachlorderivat beschrieben. Durch Kondensation von Tetrachlorphthalsäure mit 1,2,4-Trichlorbenzol wird die *Heptachlorbenzoesäure* erhalten u. daraus das 1,2,4,5,6,7,8-*Heptachloranthrachinon* gewonnen. Diese Verb. ist von dem Chlorierungsprod. des Anthrachinons verschieden; letzteres ist demnach als 1,2,3,5,6,7,8-*Heptachloranthrachinon* aufzufassen. 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon geht bei der Einw. von $SbCl_5$ größtenteils in 1,2,3,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon über, in diese Heptachlorverb. wird auch das 1,2,4,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon beim Behandeln mit $SbCl_5$ übergeführt; letztere Verb. hat sich auch unter den Chlorierungsprodd. des Anthrachinons nachweisen lassen. Die 1,2,3,5,6,7,8-Heptachlorverb. dürfte sich aus dem Isomeren infolge einer durch $SbCl_5$ bedingten Wanderung eines α -ständigen Chloratoms bilden. Eine Bromierung des Anthrachinons mittels $SbBr_5$ und Br findet nicht statt, läßt sich jedoch mittels Br in Oleum ausführen (vgl. DRP. 107721; C. 1900. I. 1177). Der Reaktionsverlauf ist wesentlich von der angewandten Halogenmenge, sowie von der Temp. abhängig. Beim Nacharbeiten des erwähnten Patentes wird *Heptabromanthrachinon* erhalten; ein Tetrabromanthrachinon läßt sich nicht isolieren. Mit überschüssigen Br erfolgt bei höherer Temp. Aufspaltung des Anthrachinons unter B. von Perbrombenzoylbenzoesäure, Tetrabromphthalsäure und Hexabrombenzol.

Beim Erhitzen von Tetrachlorphthalsäure mit 1,2,4-Trichlorbenzol und AlCl_3 auf 150° entsteht neben einer in Soda unl., bei 312° schm. Verb. ein Gemisch zweier Heptachlorbenzoylbenzoesäuren. — 1,2,4,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon (I.). Beim Erhitzen des Gemisches der beiden Heptachlorbenzoylbenzoesäuren mit 20%ig. Oleum auf 200° neben Tetrachlorphthalsäure. Blaßgelbe Nadeln aus Chlorbenzol, F. 302° . — Beim Kochen von 1,4,5,6-Tetrachloranthrachinon mit SbCl_5 entsteht das 1,2,3,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon (II.) als Hauptprodd., daneben werden 1,2,4,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon, Perchlorbenzoylbenzoesäure, Tetrachlorphthalsäure und



Hexachlorbenzol erhalten. — Beim Kochen des 1,2,4,5,6,7,8-Heptachloranthrachinons mit SbCl_5 entsteht neben Perchlorbenzoylbenzoesäure und anderen Spaltungsprodd. das 1,2,3,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon, das in organischen Lösungsmitteln bedeutend schwerer l. ist als sein Isomeres. — Heptabromanthrachinon (III. oder IV.). Aus 10 g Anthrachinon und 30 g Br in 200 g 80%ig. Oleum bei 50° . Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, schm. nicht bis 400° ; meist wl. — Perbrombenzoylbenzoesäure, $\text{C}_6\text{Br}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{Br}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Aus 20 g Anthrachinon und 120 g Br in 500 g 70%ig. Oleum auf dem Wasserbade neben Tetrabromphthalsäure und Hexabrombenzol. Farblose Nadeln aus Chlorbenzol, F. 278° ; verwittert an der Luft. Gibt beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf $200-250^\circ$ Tetrabromphthalsäure und Pentabrombenzol. — Pentabrombenzol, C_6HBr_5 . Nadeln aus Eg. oder Chlorbenzol, F. 293° ; zwl. in Eg. Die in der Literatur über das Pentabrombenzol vorkommenden u. sich widersprechenden Angaben von KEKULÉ, von BÄSSMANN, von DIEHL, sowie von JACOBSON und LOEB dürften sich wohl auf unreine Präparate beziehen. — Hexabrombenzol, C_6Br_6 . Aus p-Dibrombenzol in 70%ig. Oleum mittels überschüssigem Br auf dem Wasserbade. Schm. nach dem Umkrystallisieren aus Chlorbenzol bei 306° . (Monatshefte f. Chemie 36. 269—80. 30/4. Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) SCHMIDT.

R. Frh. von Walther, Über Gewinnung von Pikraten des Alkylpyridoniums und analoger Basen. Vf. hat beobachtet, daß Pyridin mit Pikrinsäureäthyläther leicht unter B. von Äthylpyridoniumpikrat reagiert. — Äthylpyridoniumpikrat, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_4$. Aus Pyridin u. Pikrinsäureäthyläther oder auch aus Pyridin, Pikrinsäure und Orthoameisensäureester. Gelbe Blättchen aus absol. A., F. 91° , ll. in w. W. unter teilweiser Zers. Liefert mit verd. Salzsäure Pikrinsäure und eine Lsg. von Äthylpyridoniumchlorid. — Äthylpyridoniumchloroplatinat, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PtCl}_6$. Goldgelbe Flittern, F. 197° . — Äthylchinoliniumpikrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_4$. Aus Chinolin und Pikrinsäureäthyläther. Gelbe Blättchen aus absol. A., F. 151° , ll. in w. W. Gelbe Nadeln aus W. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 91. 329—31. 15/4. Dresden. Organ. chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

F. Schönfeld und H. Krumhaar, *Beitrag zur Kenntnis der Verteilung der Phosphorsäure im Malz*. Zweck der Verss. war, festzustellen, ob und in welcher Menge die Phosphorsäure in Malz an Erdalkalien neben Alkalien gebunden ist. Um die Tätigkeit der Enzyme auszuschließen, haben die Vff. das Feinmehl des Malzes mit W. von 0° extrahiert und im Filtrat die Phosphate bestimmt. Eine Behandlung des Malzes mit h. A. ist für den vorliegenden Zweck ungeeignet, da die l. Phosphate in der Wärme in die unl. Ca- und Mg-Phosphate übergeführt werden. (Wechschr. f. Brauerei 32. 101—3. 13/3. 114—16. 20/3.) SCHÖNFELD.

Physiologische Chemie.

R. Chodat und K. Schweizer, *Neue Untersuchungen über oxydierende Fermente*. VII. Mitt.: *Über die Wirkung der Kohlensäure auf die Tyrosinase*. (Vgl. C. 1913. I. 1353.) Das Ferment *Tyrosinase* wirkt nach früheren Unterss. des Vf. in der Weise auf die Aminosäuren, daß unter Freiwerden von NH_3 und CO_2 der Aldehyd mit einem C-Atom weniger entsteht. Der von A. BACH (Biochem. Ztschr. 60. 221; C. 1914. I. 1357) hieraus gezogene Schluß, daß die Tyrosinase demnach ein Gemenge von Desamidase und gewöhnlicher Phenolase sei, ist indessen unberechtigt. Tatsächlich kann man mittels der Tyrosinase keine einzige Oxydaserwk. erzielen. Außerdem wird die gewöhnliche Phenolase (Laccase) durch Zusatz von S. in ihrer Wrkg. gefördert, während die Tyrosinaserwk. schon durch ganz geringe S.-Konzentrationen aufgehoben wird.

Selbst Kohlensäure hemmt die Tyrosinaserwk. in ausgesprochener Weise. Wenn man durch die Fermentlsg. 5, 15 oder 60 Minuten lang einen CO_2 -Strom leitet, so bleibt sie unwirksam auf Glykokoll bei Ggw. von Kresol, während die Kontrollproben die übliche Rot-Blaufärbung liefern. Die vorherige Behandlung des Glykokolls oder des Kresols mit CO_2 bleibt ohne Wrkg. Die hemmende Wrkg. der CO_2 auf das Ferment kann durch nachträgliches Schütteln wieder aufgehoben werden. Eine vorausgehende Behandlung der Fermentlsg. mittels H_2 schützt es vollständig vor der nachfolgenden CO_2 -Wrkg.

Wenn man das Gemenge von Tyrosinase, Glykokoll und Kresol 1 Stde. im H_2 -Strom hält, bleibt es während dieser Zeit farblos. Bringt man es dann an die Luft, so tritt Färbung schon in 5 Min. auf, während unter gewöhnlichen Verhältnissen die Rk. erst in 30 Min. eintritt. Daraus läßt sich schließen, daß während der Vorbehandlung eine erste Rk., die Vereinigung von Ferment und Substrat, eingetreten ist, die immer eine gewisse Zeit braucht. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 39. 327—31. 15/4. [März.] Genf. Botan. Inst. d. Univ.) RIESSER.

R. Chodat und K. Schweizer, *Über die Bildung von Benzaldehyd durch Tyrosinase*. VIII. Mitt. (VII. vgl. vorst. Ref.) Läßt man *Tyrosinase* auf *Phenylglykokoll* bei Ggw. von Kresol einwirken, so bemerkt man nach 12 Stdn. einen starken Geruch nach *Benzaldehyd* und kann leicht die B. von NH_3 nachweisen. Es ist also auch hier die schon früher nachgewiesene Rk. eingetreten: Abspaltung von CO_2 und NH_3 und Oxydation zu dem um ein C-Atom ärmeren Aldehyd. Gemäß diesen und früheren Verss. könnte die Ggw. von Formaldehyd in grünen Pflanzen auch auf der Wrkg. der in diesen stets vorhandenen Tyrosinase beruhen, die aus Glykokoll Formaldehyd bildet. Dem Chlorophyll dürfte dabei eine fördernde Wrkg. zukommen. In der Tat kann die aus Glykokoll durch Tyrosinase-wirkung gebildete Formaldehydmenge durch Zusatz von Chlorophyllsg. erheblich gesteigert werden. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 39. 331—34. 15/4. [März.] Genf. Botan. Inst. d. Univ.) RIESSER.

R. Chodat und K. Schweizer, *Über die Benutzung der Peroxydase als Reagens auf die Photolyse durch Chlorophyll*. IX. Mitt. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Es wird zunächst bestätigt, daß *Chlorophyll* in wss. Lsgg. nur bei Ggw. von CO_2 und im Licht *Formaldehyd* bildet. Nach der Theorie von USHER und PRIESTLEY (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 101; C. 1911. II. 1155) wird bei der Photolyse der Kohlensäure und des W. durch Chlorophyll neben Formaldehyd Wasserstoff-superoxyd gebildet, u. zwar müßte die Menge des H_2O_2 der Menge des gebildeten Formaldehyds proportional sein. Die Ggw. von H_2O_2 läßt sich durch *Peroxydase* bei Ggw. von Pyrogallol gut nachweisen.

Die Farbintensität dieser Rk. war nun in allen Verss. mit Chlorophyll und CO_2 -haltigem W. genau proportional der Intensität der SCHRYVERSchen Farbreaktion auf Formaldehyd. Chlorophyll ohne CO_2 lieferte höchstens eine Spur beider Rkk., auf Spuren absorbierter CO_2 beruhend; Chlorophyllsg. mit CO_2 gab beide Rkk. sehr intensiv, und CO_2 -Wasser allein, ohne Chlorophyll, gab keine von beiden Rkk. Man kann demnach die Peroxydase als Reagens für die CO_2 - u. H_2O -Photolyse durch Chlorophyll *in vitro* benutzen.

Entsprechend der B. von H_2O_2 durch Chlorophyll findet sich auch, wie gezeigt wird und schon in früheren Unterss. gefunden wurde, die *Katalase*, die aus H_2O_2 den Sauerstoff freimacht, in grünen Pflanzenteilen in überwiegender Menge gegenüber farblosen oder künstlich chlorophyllarm gemachten (etiolierten) Pflanzen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 39. 334—38. 15/4. [März.] Genf. Botan. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

A. Tschirch und H. Schklowsky, *Studien über die Macis*. Die Macis wurde nacheinander mit PAe., A., Chlf. und W. ausgezogen, auf eine nochmalige Unters. des äth. Öles jedoch verzichtet. Der PAe.-Auszug hinterließ nach dem Entfernen des Extraktionsmittels ein braunes Öl, welches beim Abkühlen reichliche Mengen einer bisher unbekanntes S., der *Macilensäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$, abschied, die nach mühsamer Reinigung aus A. in farblosen, mkr. Blättchen vom F. 70° (nicht korr.) erhalten wurden. Bräunt sich mit Osmiumsäure, liefert bei der Molekulargewichtsbest. durch Gefrierpunktserniedrigung in Bzl. den doppelten Wert (453,3 anstatt 226,2), polymerisiert sich also bei dieser Operation. Die Macilensäure ist wl. in k., ll. in h. A., in Chlf., Bzl., Ä., weniger leicht in PAe., unl. in W., wl. in k., ll. in h. Chloralhydratlg. Bildet ein Ag-Salz, $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Ag}$, ein krystallinisches, in W. und A. wl. Ba-Salz und krystallinische Alkalisalze. Jodzahl 111,03. Die Formel der S. kann in $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ zerlegt werden.

Das von der Macilensäure durch Auskrystallisieren möglichst befreite Öl wurde in Ggw. von KOH (5 g auf 300 g Öl) eine Woche lang der Wasserdampfdest. unterworfen. Hierbei bildeten sich nach dem Überdestillieren des äth. Öles 2 Schichten, von denen die eine die in Alkali l., die andere die in Alkali unl. Bestandteile enthielt. Aus der letzteren ließ sich in geringer Menge eine *Säure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$, farblose Krystalle, F. 65° , bildet ein krystallinisches K-Salz, isolieren. — In dem mit PAe. extrahierten Öle war ein Glycerid nicht aufzufinden. Ein eigentliches Fett ist also, wie auch bereits von TSCHIRCH und CREMER beobachtet worden ist, im Macis nicht enthalten. Bei der Verseifung des Öles trat Vanillin auf. — Wird das von der Macilensäure befreite Öl unter stark vermindertem Druck destilliert, so geht zwischen 280 und 290° eine bereits im Kühlrohr erstarrende M. über, aus der durch Krystallisation aus h. A. eine geringe Menge einer S., $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{17} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$, der *Macilensäure*, isoliert werden konnte. Farblose Schuppen, F. 68° (nicht korr.), färbt sich mit Osmiumsäure in der Kälte nicht, gleicht in bezug auf Löslichkeit der Macilensäure, ist aber in Chloralhydrat bereits in der Kälte l. $\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{O}_2\text{Ag}$.

Das mit PAe. erschöpfte Pulver gab an sd. A. einen gelben Farbstoff, einen bei 76–77° schm., farblosen Körper und eine wachsartige Substanz ab, die nach der Hydrolyse durch alkoh. Kalilauge einen farblosen, krystallinischen, offenbar sehr hoch schm., bei 300° verkohlenden Körper lieferte. — Das mit PAe. und A. erschöpfte Pulver gab an Chlf. den Farbstoff in reiner Form und ein Phytosterin, F. 131°, ab. — Durch W. wurde dem mit PAe., A. und Chlf. erschöpften Pulver besonders in der Hitze *Amylodextrinstärke*, $6C_6H_{10}O_5 \cdot 2H_2O$ (?), entzogen. Die offenbar kolloidale Lsg. wird durch Jodjodkalium schön weinrot gefärbt; die Farbe verschwindet beim Erhitzen, tritt aber beim Erkalten wieder hervor. (Arch. der Pharm. 253. 102—9. 22/5. [11/2.] Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

E. P. Hänbler, *Die chemische Zusammensetzung der Würzelchen der Kakao-
bohnen*. (Vgl. Arch. der Pharm. 252. 82; C. 1914. II. 150.) Hinweis auf die Arbeit von St. GOY (Biochem. Zentralblatt 58. 137; C. 1914. I. 277) und die Übereinstimmung seiner und GOYs Resultate hinsichtlich des Gehaltes der Würzelchen an Gesamt- und wasserlöslichem N. (Arch. der Pharm. 253. 109—10. 22/5.) DÜSTERBEHN.

C. Ciaccio, *Untersuchungen über die Autooxydation der Lipoidstoffe und Beitrag zur Kenntnis einiger Pigmente (Chromolipoid) und Pigmentkomplexe*. Vf. hat früher, wie auch HUECK, zwei Hauptarten von Fettpigmenten angenommen, a) Gebilde, die aus der Vereinigung eines Lipoidstoffes mit irgendeinem Pigment, namentlich aus dem Hämoglobin herleitbaren Pigmenten, hervorgehen, b) Gebilde, die nach morphologischen, genetischen und mikrochemischen Daten nicht so sehr als eine Vereinigung von Fett und Pigment, sondern als umgewandelte, und zwar durch einen Oxydationsprozeß verharzte Lipoidstoffe betrachtet werden müssen. Diese Annahme wird durch vorliegende Angaben über Autooxydation ungesättigter Fettstoffe und durch eigene Unterss. gestützt. Für diese dienten Glycerinester, Cholesterinester, Fettsäuren und Seifen, verschiedene Phosphatide u. Cerebroside, Cholesterin, Lecithin, Cuorin, Leberdiphosphatid und direkt aus den entsprechenden Zellelementen extrahierte Lipoidkomplexe. Diese Substanzen wurden in 0,9%ig. NaCl-Lsg. oder RINGERScher Lsg. emulgiert und in dünnen Schichten unter häufigerem leichten Umrühren der Luft ausgesetzt. Durch besondere Modifikationen der Verss. wurden Einfluß des Lichtes, der Temp., der Sterilität und zugegebener Substanzen geprüft. Die erhaltenen *Oxylipoid*e wurden bezgl. ihres mikrochemischen Verhaltens mit den natürlichen Fettpigmenten verglichen.

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß ungesättigte Fettstoffe bei der Autooxydation, die durch Fe, Mn, Mg bedeutend beschleunigt werden kann, Veränderungen in Farbe, Konsistenz, Löslichkeitsverhältnissen, Verhalten gegen Alkalien und SS. erleiden, während das charakteristische Verhalten gegenüber den gebräuchlichen Lipoidreagenzien erhalten bleibt. Die Eigenschaften der Oxydationsprodukte decken sich mit denen der sogenannten Fettpigmente oder Lipofuscine, die in gewissen n. und pathologischen Zellelementen angetroffen werden, und die danach als derartige Prodd. angesprochen werden dürfen. Auf Grund der mikrochemischen Eigenschaften lassen sich diese Oxy- oder Chromolipoiden sowohl von anderen elementaren Pigmenttypen als auch von den Pigmentkomplexen differenzieren, ferner untereinander in verschiedene Oxydationsstufen und, je nach ihrer Abstammung aus Phosphatiden oder Fettsäuren, in zwei Grundtypen sondern. Die aus Phosphatiden färben sich mit Sudan III und Scharlach R nur schwach, reagieren nach dem Verf. von FISCHLER nicht, nach dem von SMITH-DIETRICH dagegen schon nach kurzer Chrombehandlung. Die Oxylipoiden aus Fettsäuren sind dagegen ausgezeichnet durch intensive Färbung mit Sudan und Scharlach, deutlich positives

Verhalten bei dem Verf. nach FISCHLER, bei dem nach SMITH-DIETRICH dagegen erst nach langer Chrombehandlung.

In biologischer Beziehung rechnet Vf. die Chromolipoide zu den „Abnutzpigmenten“, die auch weiterer Umwandlung fähig sein und unter einigen Verhältnissen als O-Überträger dienen dürften. (Biochem. Ztschr. 69. 313—33. 7/6. [16/2.] Palermo. Inst. für operative Medizin der Kgl. Univ.) SPIEGEL.

Ernst P. Pick und R. Wasicky, *Über die Wirkung des Papaverins und Emetins auf Protozoen*. Da das Papaverin in vielfacher Hinsicht eine ähnliche physiologische Wrkg. zeigt, wie das Emetin, die Arbeiten von WINDAUS es ferner sehr wahrscheinlich erscheinen lassen, daß zwischen beiden Alkaloiden auch eine enge chemische Verwandtschaft besteht, sollte geprüft werden, ob dem Papaverin ähnlich wie dem Emetin die Eigenschaft zukommt, die Amöbendysenterie spezifisch zu beeinflussen. Durch Verss. an einigen Protozoenarten wurde festgestellt, daß das Papaverin eine intensive Giftwrkg. den gewählten Testobjekten gegenüber zeigte. In gleicher Weise wie das Papaverin wirkte das diesem in seiner chemischen Konstitution und Wrkg. auf die Darmmuskulatur verwandte Narkotin. (Wien. klin. Wchschr. 28. 590—91. 3/6. Wien, Pharmakolog. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

L. D'Amato, *Übt das in der Nahrung enthaltene Cholesterin einen Einfluß auf die Cholesterinausscheidung in der Galle aus?* Bei Hunden mit künstlicher Gallenistel wurde die Ausscheidung des Cholesterins, sowohl des freien als des gebundenen, und der *gallensauren Salze*, durch Darreichung von lipoidreicher Nahrung stets vermehrt, aber nur um sehr kleine Beträge. Die Auffassung, daß die Galle der hauptsächliche Ausfuhrweg für das in der Nahrung aufgenommene Cholesterin sei, findet in diesem Ergebnis keine Stütze, auch nicht unter der Annahme der Umwandlung in Cholelsäure (GRIGAUT). (Biochem. Ztschr. 69. 217—24. 30/4. [26/1.] Neapel. I. Medizin. Klinik der Kgl. Univ.) SPIEGEL.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Wilhelm Völtz, *Nährstoffbilanzen für Rohstoffe und ihre Erzeugnisse bei der alkoholischen Gärung*. Derartige Bilanzen hat Vf. auf Grund von Durchschnittswerten der Zusammensetzung und der Ausbeute, sowie von Verdauungsversuchen an Wiederkäuern und Schweinen mit Unterstützung von W. Dietrich für Bierbrauerei u. Kartoffelbrennerei errechnet. Bei der *Bierbrauerei* ergibt sich für den Gesamtverlust an nutzbaren Calorien aus 100 kg Gerste (286100 Cal.) der Wert 39140. Von dem ursprünglichen Werte finden sich in Malzkeimen 3,5%, Biertrebern 22,3%, Bier 58,5%, Hefe u. Geläger 1,3%, Trub 0,7%. Der Ausnutzungswert der Gerste ist aber hier nach den Verhältnissen beim Schwein eingesetzt, für den Menschen wäre ihre direkte Verwertung nicht höher als bei der Überführung in Bier.

In der *Brennerei* liegen die Verhältnisse infolge der Erhöhung der Verdaulichkeit des Proteins noch günstiger. Die Umwandlung der Kartoffelnährstoffe in A. und Schlempe führt bei n. Vergärung von 80% nach Verss. am Schwein zu einem Verlust von 6,3% an ausnutzbaren Nährstoffen, nach Verss. an Wiederkäuern aber zu einem Gewinn von 8,5 und, wenn noch die Verluste beim Mälzen berücksichtigt werden, von 7,2%. Als besonderer wirtschaftlicher Vorteil der Brennerei wird hervorgehoben, daß nur der in letzter Linie der Atmosphäre entstammende A. der Wirtschaft entzogen wird, während alle in den Rohstoffen enthaltenen Bestandteile des Bodens in die Schlempe übergehen u. somit wieder zur Verwertung im Land-

wirtschaftsbetrieb gelangen. (Biochem. Ztschr. 69. 334—52. 7/6. [19/2.] Berlin. Ernährungsphysiologische Abt. d. Instit. für Gärungsgewerbe d. Kgl. Landwirtschaftl. Hochschule.) SPIEGEL.

E. Salkowski, *Über die gleichzeitige Veränderung des Gehaltes an Glykogen, an Stickstoff und an Enzymen in der Hefe*. Polemische Bemerkung zu der gleichlautenden Arbeit von SIXTEN KULLBERG (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 92. 340; C. 1915. I. 61). Vf. weist noch einmal auf die Ergebnisse seiner früheren Arbeit (vgl. hierzu Ztschr. f. physiol. Ch. 92. 75; C. 1914. II. 1008) hin. Das Verf. von SCHÖNFELD und KRAMPF der Glykogenbest. kann nicht auf die Hefe angewandt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 93. 336—38. 29/12. [1/12.] 1914.) PFLÜCKE.

P. Köthner, *Einfluß von Boroformiat auf pathogene Bakterien*. (Vgl. Pharmaceutical Journ. 159. 457. 472; C. 1915. I. 213. 214.) Verss. über den Wert des Natriumboroformiat als bakterientötendes Mittel für sich allein und unter Zusatz von SS. führten zu folgenden Ergebnissen: Natriumboroformiat ohne Agenzien, die die Entw. der Ameisensäure begünstigen, befördert das Wachstum der Bakterien. In Verbindung mit Weinsäure besitzt es in hoher Verdünnung (1:100-n.) diese Eigenschaft noch in größerem Maße. Dagegen entwickelt es in nur wenig höherer Konzentration (1:100-n. Boroformiat und 5:100-n. Weins.) sowohl mit Weins., wie mit HCl und Salicyls. eine stark baktericide Wrkg. Besonders Boroformiat mit Salicyls. wirkt innerhalb weiter Grenzen der Konzentration und des Mischungsverhältnisses vollkommen abtötend auf pathogene Bakterien. Mit den im Handel befindlichen Präparaten *Verkalbin* und *Thymosal*, welche Zusammenstellungen von Boroformiat mit Salicyls. sind, wurden ähnliche Erfolge erzielt. (Vgl. GMINDER, Arb. Kais. Gesundh.-Amt 48. 285; C. 1915. I. 390.) (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 622. 20/5. Berlin.) BORINSKI.

Sidney Hagman, *Beobachtungen über das Co-Enzym der Hefe*. EULER und JOHANSSON (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 347; C. 1912. I. 1324) haben auf die Bedeutung hingewiesen, die eine Unters. über die bei der Gärung auftretende Differenz ΔC zwischen der %ig. Drehungsabnahme und der entwickelten CO_2 für die Deutung des Gärungsprozesses haben kann. Vf. fand, daß diese Differenz negativ wird bei einer Gärung mit ausgewaschener Hefe und aus Hefeextrakt hergestelltem Co-Enzympräparat, nicht aber, wenn das Co-Enzym von anorganischem Phosphat befreit war. Ihre Größe zeigte sich abhängig von der Zeit u. von den anwesenden Mengen Hefe u. Phosphat. (Biochem. Ztschr. 69. 403—15. 7/6. [28/2.] Stockholm. Biochem. Lab. d. Univ.) SPIEGEL.

Walter Frei und Anton Krupski, *Über die Wirkung von Giftkombinationen auf die Bakterien*. Es wird der Vers. gemacht, bereits vorhandene und eigene Ergebnisse über Kombination von Giften, insbesondere von Bakteriengiften, in ein System zu bringen u. unter einheitlichen Gesichtspunkten physikalisch-chemischer und pharmakotherapeutischer Natur zusammenzufassen und zu erklären. Einzelheiten entziehen sich dem Referat an dieser Stelle. (Intern. Ztschr. f. Biol. 2. 118 bis 196. 15/6. [8/3.] Veterinärpatholog. Inst., Univ. Zürich.) FRANCK.

U. Friedemann, Bendix, Hassel und W. Magnus, *Der Pflanzenkrebserreger (B. tumefaciens) als Erreger menschlicher Krankheiten*. Nach den ersten Abschnitten wurde einwandfrei das bisher nur als Pflanzenparasit bekannte *B. tumefaciens* als Erreger eines Falles von Ophthalmia purulenta duplex und dreier Fälle von Meningitis purulenta beim Menschen festgestellt. Es ergab sich ferner, daß der

Erreger des Pflanzenkrebses mindestens in zwei, serologisch unterscheidbaren, Varietäten vorkommt; beide wurden auch bei den menschlichen Erkrankungen beobachtet. Die vom Menschen gezüchteten Stämme vermochten teilweise bei Pflanzen keine Tumoren zu erzeugen; diese Fähigkeit wird aber auch bei echten, pflanzlichen Stämmen durch Tierpassage erheblich vermindert. Durch mehrere Beobachtungen ist es wahrscheinlich geworden, daß *B. tumescens* auch an manchen Darmkrankungen, die bisher nicht aufgeklärt werden konnten, Schuld trägt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 80. 114—44. 23/4. Berlin. Bakteriolog. Lab. des Städt. Krankenhauses Moabit.)

SPIEGEL.

Medizinische Chemie.

Ernst Hirsch, *Über physiologische Tagesschwankungen im Blutzuckergehalt des Menschen und Beeinflussung desselben durch Äther- und Chloroformnarkose*. (Vgl. auch E. HIRSCH und H. REINBACH, Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 292; C. 1914. II. 427.) Der Blutzuckergehalt des gesunden, vollständig nüchternen Menschen übersteigt nicht den Wert von 0,12%; dasselbe unterliegt beim gesunden Menschen ganz wesentlichen Tagesschwankungen, die von Menge u. Art der zugeführten Nahrung abhängig sind, und erreicht ca. $2\frac{1}{2}$ —4 Stdn. nach dem Mittagessen die höchsten Werte bis ca. 0,18%. In 24 chirurgischen Fällen trat nach vollständig gleichmäßiger Chlf.- oder Ä.-Narkose, bezw. Mischnarkose bei gleichzeitiger O-Zufuhr (ROTH-DRÄGER-App.) regelmäßig eine Steigerung des vorher normalen Blutzuckergehaltes auf, deren obere Grenze 0,18—0,19% (nur einmal 0,21%) betrug. In keinem Fall wurde Ausscheidung von Zucker im Harn beobachtet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 93. 355—69. 24/2. [21/12.] 1914. Lab. des städtischen Krankenhauses in Wiesbaden [Direktor: W. WEINTRAUD].)

PFLÜCKE.

Johann Hammerschmidt, *Verwendung von Tierkohle bei Vaccineuntersuchungen*. (Vgl. R. KRAUS und B. BARBARA, Dtsch. med. Wochenschr. 41. 393; C. 1915. I. 1325.) Es konnte festgestellt werden, daß es möglich ist, mit Hilfe von Tierkohle den Vaccineerreger — als Ausgangsmaterial dienen unter Zusatz von physiologischer NaCl-Lsg. zerkleinerte Schutzpocken von Jungrindern —, der nur in geringer Menge bakteriendichte Filter passiert, aus dem Filtrat bakterienfrei zu sammeln. (Wien. klin. Wchschr. 28. 414—15. 22/4. Wien, staatl. Impfstoffgewinnungsanstalt.)

BORINSKI.

Rudolf Kraus und B. Barbará, *Über die Adsorption bakterieller Toxine durch Tierkohle in vitro und im Organismus*. (Vgl. vorst. Ref. u. Dtsch. med. Wochenschr. 41. 393; C. 1915. I. 1325.) Durch Verss. wurde nachgewiesen, daß Hämotoxine, wie z. B. das Toxin *Vibrio Nasik*, in vitro von Tierkohle (MERCK) ebenso neutralisiert und unwirksam gemacht wird, wie von einem Antitoxin. Auf diese Weise läßt sich demnach die Adsorptionskraft der Tierkohle für bakterielle Toxine in vitro demonstrieren. Auch die Menge der Tierkohle, welche eine bestimmte Menge Hämotoxin zu binden vermag, läßt sich quantitativ genau bestimmen. Es gelang ferner, durch innerliche Darreichung von Tierkohle mit Dysenterietoxin intravenös injizierte Kaninchen zu heilen und damit den Beweis zu erbringen, daß Tierkohle imstande ist, nicht bloß Gifte im Darminnern, sondern auch in der pathologisch veränderten Schleimhaut unschädlich zu machen. (Wien. klin. Wchschr. 28. 524 bis 525. 20/5. Buenos-Aires, bakteriolog. Institut des „Departements Nacional de Higiene“.)

BORINSKI.

Artur v. Kouschegg, *Komplementbindung bei Variola*. Aus einer Reihe von Verss. ging hervor, daß die Komplementbindung bei Variola mit Borkenextrakt als

Antigen eine spezifische Rk. dieser Erkrankung bildet. (Wien. klin. Wchschr. 28. 442—44. 29/4. Wien. Prosektur des K. K. Kaiser Franz Joseph-Spitals.) BORINSKI.

H. Keitler und K. Lindner, *Über die Abderhaldensche Dialysiermethode.* In 24 Fällen von intakter Schwangerschaft ergab die Rk. in 75% der Fälle zutreffende Resultate. In einer zweiten Gruppe wurden Fälle von abgelaufener Schwangerschaft untersucht. Die Rk. war in 52% spezifisch. In einer dritten Gruppe sind 27 Fälle von Carcinom zusammengestellt, von denen 15 eindeutige Resultate gaben. In einer vierten Gruppe sollte festgestellt werden, wie sich das Blut der Myomträgerin zum Tumor verhält. Das Ergebnis war in 11 von 21 Fällen spezifisch. In fünf Fällen von Blutungen jugendlicher Individuen (Gruppe V) wurde viermal Ovar als alleiniges Substrat abgebaut. Eine Gruppe von 6 Männereris, die zur Kontrolle angesetzt wurden, ergab mit allen Substraten negative Resultate. — Auf Grund ihrer Verss. gelangen Vf. zu dem Ergebnis, daß dem ABDERHALDENSCHEN Verf. bis heute keine absolute Beweiskraft zukommt. (Wien. klin. Wchschr. 28. 549—55. 27/5. Wien. Gynäkolog. Abt. des städt. Kaiser-Jubiläumsspitals.) BORINSKI.

Mineralogische und geologische Chemie.

Albert und Alexandre Mary, *Untersuchungen über unvollkommene Krystalle aus einem kolloidalen Mittel.* Unvollkommene Krystalle nennt Vf. die ovalen oder sphärischen, gewöhnlich mkr. kleinen, beim Eindampfen Krystalloide gelöst enthaltender Solen entstehenden Gebilde. Besonders fallen Calciumcarbonat, -phosphat, Sulfate und Fluoride der Edelmetalle, Kupfercarbonat, Alkalicarbonate, -formiate und -chloride, Ammoniumsulfat, Bariumsalze usw. in solchen Globoiden aus kolloidalen Lsgg. aus. Als kolloidale Substanzen kommen Kieselsäure, Ovalbumin, Gummi, Ölsäure und Gelatine in Betracht. Die gewöhnlich konzentrische Struktur unvollkommener Krystalle weist auf periodische Krystallisation hin. Entstehung: Nach CURIE nimmt ein Krystall in konz. Lsg. die Gestalt an, für welche die zur Herst. der Oberfläche nötige Energie $AS + A_1S_1 + A_2S_2 + \dots$ ein Minimum wird ($S =$ Trennungsfächen, $A =$ zugehörige Capillaritätskonstanten). Bei den unvollkommenen Krystallen ist die Krystallsubstanz reichlich mit kolloidalen Verunreinigungen durchsetzt. Die Capillaritätskonstante wird dadurch eine andere, und ihr neuer Wert A' liegt zwischen dem normalen A und einem theoretischen Wert β , der sich ergibt unter der Annahme, daß die Krystallsubstanz ganz durch das kolloidale Medium ersetzt ist. β ist größer als A . Der Einfachheit halber wird angenommen, daß $A' = (A + \beta) : 2$, $A'_1 = (A_1 + \beta) : 2$ usw. sei. Diese arithmetischen Mittel sind sämtlich aus dem gleichbleibenden Wert β und den ungleichen Werten A, A_1, \dots gebildet und werden zueinander in einem Verhältnis stehen, daß sich mehr dem Werte β nähert, als A, A_1 usw. Schließlich können A', A'_1, \dots einander nahe gleich werden, die Verhältnisse ähneln denen bei einem isotropen Medium. Die unter dem Einfluß der Capillarkräfte entstehende Oberfläche muß daher mehr u. mehr zur Kugel werden. (Bull. d. l. Soc. Belge de Geol. Procès. verb. 26. 69—73; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. I. 307—8. 12/6. Ref. UHLIG.) ETZOLD.

Chase Palmer, *Buntkupferkies Silber niederschlagend.* Bei der Fortsetzung der Studien über das Ausfällen des Ag durch Mineralien (vgl. PALMER u. BASTIN, Economic Geology 8. 140; ferner PALMER, Ztschr. f. Krystallogr. 54. 433; C. 1915. I. 852) beschäftigt sich Vf. mit dem Buntkupferkies (Bornit), dessen Zus. noch nicht hinreichend aufgeklärt ist. Das von Virgilina, Virginia, stammende Material (Zus.:

62,50 Cu, 11,64 Fe, 25,40 S, danach Cu_2FeS_4) wurde fein gepulvert u. dann 6 Stdn. auf dem Wasserbade, sowie 6 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. mit Silbersulfatlg. behandelt. Es ergab sich, daß für jedes gel. Atom Cu 1 Atom freies und 1 Atom gebundenes Ag niedergeschlagen worden war, demnach ist der Buntkupferkies die Cuproverb. $5\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Fe}_2\text{S}_3$ oder $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{S}_8$, und die Rk. verläuft nach der Gleichung $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{S}_8 + 10\text{Ag}_2\text{SO}_4 = 10\text{Ag} + \text{Ag}_{10}\text{Fe}_2\text{S}_8 + 10\text{CuSO}_4$. 1 g Bornit vermag 2,15 g Ag als Metall und Sulfid auszufällen. (Journ. of the Washington Acad. of Sciences 5. 351—54. 19/5. Geol. Survey.)

ETZOLD.

R. Kraemer, *Die Mineralien der St. Kreuzer Erzgänge*. Die paragenetischen Verhältnisse sind im Original einzusehen. Der *Eisenspat* vom Wilhelmstollen hat D. 3,63 und Zus. 1. entsprechend der Formel $17\text{FeCO}_3\cdot 2\text{MgCO}_3\cdot 2\text{CaCO}_3\cdot \text{MnCO}_3$. — Der *Ankerit*, welcher als $\frac{1}{2}$ mm dicke Krusten die Bleiglanzkrystalle von Rumbach überzieht, hat D. 3,19 u. Zus. 2., entsprechend der Formel $39\text{FeCO}_3\cdot 38\text{CaCO}_3\cdot 5\text{MgCO}_3\cdot 2\text{MnCO}_3$. — *Perlspar*: 3. vom Musloch-Stimbachgang, D. 2,77, Zus. 15 $\text{CaCO}_3\cdot 6\text{FeCO}_3\cdot 5\text{MgCO}_3$, 4. vom Rumbachgang, D. 2,99, Zus. $7\text{CaCO}_3\cdot 2\text{FeCO}_3\cdot 2\text{MgCO}_3$. — Der *Bleiglanz* führte im Mittel Ag: im Musloch-Stimbachgang bei Stimbach (östliche Talseite) 0,14%, bei Herrschaft 0,08%, im Rumbachgang 0,04%. — *Pittizit* (*Arseneisensinter*) aus der Muslochgrube enthielt 41,23% FeAsO_4 , 6,15% $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$, 25,54% $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 27,08% H_2O .

	CaCO_3	MgCO_3	FeCO_3	MnCO_3	Unl.	Summe
1.	7,48	7,34	79,83	4,67	1,11	100,43
2.	40,39	4,32	48,44	2,45	2,39	97,99
3.	56,58	16,32	26,81	0,19	0,10	100,00
4.	61,70	16,34	20,30	—	0,09	98,43.

(Mitt. d. geol. Landesanstalt von Els.-Lothr. 8. 449—509; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. I. 331—33. 12/6. Ref. HENGLEIN.)

ETZOLD.

Henry S. Washington, *Die Berechnung von Calciumorthosilicat in der Norm vulkanischer Gesteine*. Bei der Aufstellung des quantitativen Systems wurde zunächst als Standardmineral Calciumsilicat, $4\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$, gewählt. Als sich herausgestellt hatte, daß nicht dieses, sondern das Silicat $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ existiert, wurde letzteres der Rechnung zugrunde gelegt. Da nun RANKIN und WRIGHT (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 39. 1; C. 1915. I. 522) beim Studium des ternären Systems $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ dargetan haben, daß $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ nicht stabil ist und ein nur kleines Feld einnimmt, während das Orthosilicat $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ in drei stabilen Formen je nach der Temp. existiert und ein breites Feld belegt, scheint es angebracht, das Orthosilicat als Standardmineral zu wählen, zumal da dasselbe auch als Monticellit bekannt ist. Die hierdurch erforderlich werdende Aufstellung neuer Gleichungen für die Norm, sowie die Berechnungsweise sind im Original nachzulesen. Bei der Berechnung von 6000 Analysen für die zweite Auflage der „Sammlung von Gesteinsanalysen“ hatte Vf. nur in 80 Fällen nötig, das Orthosilicat einzuführen. (Journ. of the Washington Acad. of Sciences 5. 345—50. 19/5. Geophysical Laboratory.)

ETZOLD.

Analytische Chemie.

Jan Smit, *Einige Bemerkungen über die Sauerstoffbestimmungen in Wasser nach der vom Codex Alimentarius (2. Aufl., 3) empfohlenen Methode*. Die Konzentration der NaOH- und KOH-Lsg. ist auf das Doppelte zu erhöhen. (Chemisch Weekblad 12. 476—81. 15/5. Groningen.)

SCHÖNFELD.

J. Schumacher, *Eine weitere empfindliche Jodprobe für den praktischen Arzt.* (Vgl. Dtsch. med. Wochenschr. 41. 196; C. 1915. I. 1340.) Eine Probe des zu untersuchenden Urins wird mit der gleichen Menge Wasserstoffsuperoxydlsg. und etwa $\frac{1}{6}$ des Volumens einer 1%ig. alkoh. Benzidinlsg. versetzt. Wird der obere Teil der Fl. in einer Bunsenflamme bis eben zum Aufkochen erhitzt, so färbt sie sich bei Anwesenheit von Jod sofort oder nach kurzer Zeit braun bis schwarz, bei größeren Jodmengen unter Abscheidung eines ebenso gefärbten Niederschlages. In zugesetztes Chlf. geht die Farbe beim Schütteln quantitativ über, so daß auf diese Weise auch noch geringe Mengen Jod nachgewiesen werden können. Normale Urine färben sich nach dem geschilderten Verf. nicht. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 532. 29/4. Berlin.)
BORINSKI.

Alfred Tingle, *Eine qualitative Reaktion zum Nachweise von Nitraten.* Sie beruht darauf, daß Sulfosalicylsäure beim Erhitzen mit Nitraten Nitrosalicylsäure und diese beim Alkalischemachen stark gelb oder rotgelb gefärbte Salze gibt. Ist die zu prüfende Substanz fest, so erhitzt man sie im Reagenzrohre vorsichtig mit einem geringen Überschuß des Reagenses, das eine Lsg. von 2 g Salicylsäure in 30 ccm H_2SO_4 (D. 1,84) ist. Einen Tropfen der erhaltenen Fl. versetzt man auf einer weißen Porzellanunterlage mit einigen Tropfen konz. KOH, bis Alkalität eintritt; Eintritt einer Gelb- oder Orangefärbung zeigt Ggw. von Nitraten an. Ist die Substanz fl., so werden einige Tropfen davon mit einigen Tropfen des Reagenses im Porzellanschälchen vorsichtig bis zur Entw. von H_2SO_4 -Dämpfen erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit KOH versetzt. Eine deutliche Gelbfärbung wird noch durch einen Tropfen einer 0,1%ig. Lsg. von KNO_3 gegeben. Ggw. von Chloriden stört nicht. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 393. 30/4. [26/2.*])
RÜHLE.

E. Bernard, *Beiträge zur titrimetrischen Bestimmung des Ammoniaks nach L. W. Winkler.* (Landw. Vers.-Stat. 86. 331—37. 27/5. — C. 1915. I. 272.)
SCHÖNFELD.

B. C. P. Jansen, *Ein beständiges Ureasepräparat.* Ein zur Best. von Harnstoff geeignetes Ureasepräparat erhält man durch Vermischen des wss. Sojabohnenextraktes (1 Tl. gepulverter Sojabohnen wird während einiger Stdn. mit 5 Tln. W. extrahiert, darauf wird das Gemisch zentrifugiert) mit dem gleichen Vol. Glycerin. Nach 3 Monaten war eine solche Lsg. ebenso wirksam wie eine frisch bereitete Lsg. Das Präparat braucht nicht abgewogen zu werden, abmessen genügt. (Chemisch Weekblad 12. 483. 15/5. Amsterdam, physiol. Lab. Univ.)
SCHÖNFELD.

K. Baumann und J. Großfeld, *Über die Erkennung und Bestimmung der Benzoesäure in animalischen Nahrungsmitteln.* Vff. besprechen zunächst die zum Nachweise der Benzoesäure bereits vorgeschlagenen Rkk., von denen sie insbesondere die Rkk. nach MOHLER und nach JONESCU, beide in der von VON DER HEIDE und JACOB (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 19. 137; C. 1910. I. 1189) abgeänderten Form, nachprüfen. Es werden für diese Rkk. die vorteilhaftesten Versuchsbedingungen angegeben, nach denen die MOHLERSche Rk. noch 0,1 mg, die Rk. von JONESCU noch einige mg Benzoesäure erkennen ließ; Vff. halten die letztere Rk. nicht für unbedingt zuverlässig, da sie in einigen Fällen auch größere Mengen Benzoesäure nicht anzeigte. Schwieriger als der Nachweis ist die Reindarstellung der Benzoesäure, zumal aus fett- und proteinreichen Nahrungsmitteln. Es werden auch die hierzu bereits vorliegenden Verff. besprochen. Einen bedeutenden Fortschritt stellt hier das Verf. von KRÜGER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 26. 12; C. 1913. II. 818) dar.

Die eigenen Verss. führten die Vff. zu folgendem allgemeinen Arbeitsweg:

Überführung etwa vorhandener Benzoesäure in ihre Alkalisalze, Fällung gebildeter Alkaliseifen mit CaCl_2 und der Proteine mit Phosphorwolframsäure u. Ausschüttlung der freien Benzoesäure im Filtrate. Die Fällung der Fettsäuren als Ca-Seifen erfolgt vollständig nur, wenn kein freies Alkali in der Lsg. vorhanden ist; Ca-Benzolat ist in W. ll., so daß eine Ausfällung der Benzoesäure durch CaCl_2 nicht zu befürchten ist. Danach wird wie folgt verfahren: 1. Bei Milch. 100 ccm, die nicht über 0,5 g Benzoesäure enthalten dürfen, werden im 250 ccm-Kolben mit alkoh. Phenolphthaleinslg. und starker K_2CO_3 -Lsg. bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt, auf etwa 200 ccm verd. und mit 20 ccm CaCl_2 -Lsg. (200 g trockenes Salz zu 1 l gel.) vermischt, wobei Entfärbung und B. eines Nd. eintritt; um diesen vollständig zu machen, wird der Kolben $\frac{1}{4}$ Stunde im sd. Wasserbade erhitzt; nach dem Abkühlen wird zur Marke aufgefüllt und durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. Bei älterer Milch erfolgt die Filtration oft langsam und gibt ein trübes Filtrat; dies hat indes keine Einw. auf die Genauigkeit der Best. Eine gemessene Menge des Filtrats, etwa 175 ccm, werden in einem 200 ccm-Kolben mit einigen Tropfen gesättigter CuSO_4 -Lsg. (Bindung von H_2S) und dann mit 10 ccm phosphorwolframsaurem Na (200 g wolframsaures Na, 120 g phosphorsaures Na gel. in 1 l W.) versetzt. Dann wird mit verd. H_2SO_4 (1 Raumteil S. : 3 W.) bis zur Marke aufgefüllt und über Nacht beiseite gestellt. Nach dem Filtrieren werden 100 ccm mit CCl_4 während 6 Stunden perforiert; dann wird der Auszug mit dem gleichen Raumteil neutralen, phenolphthaleinhaltigen A. verd. und mit $\frac{1}{10}$ -n. Lauge titriert. Bei Unters. reiner Milch ergab sich ein Verbrauch von 0,1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge. Aus den verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge (n) berechnet sich ein Gehalt an Benzoesäure von $x = 0,03486 (n - 0,1) \text{ g}$. — 2. Bei Fetten und Fettzubereitungen. 50 g Fett (bei wenig Benzoesäure 100 g oder mehr), wie Butter und Margarine, das nicht mehr als 0,4 g Benzoesäure enthalten darf, werden in einem Becherglase vorsichtig geschmolzen, in 150 ccm technischem, durch Destillation über CaO oder Alkalien entsäuertem Benzol gelöst und unter Nachspülen mit Äther in einen Scheidetrichter gebracht. Etwa vorhandenes Serum (bei Butter, Margarine) kann im Becherglase verbleiben. Die Lösung des Benzols wird mit 20 ccm h., phenolphthaleinhaltiger K_2CO_3 -Lsg. durchgeschüttelt; verschwindet dabei die Rotfärbung, so muß mehr davon zugefügt werden, bis sie eben wieder eintritt. Die wss. Schicht wird dann in das Becherglas zurückgegeben und die Ausschüttlung mehrere Male mit h. W. wiederholt. Die vereinigten Auszüge werden mit etwas Bimsstein und 20 ccm CaCl_2 -Lsg. versetzt und in einer Schale ohne Aufkochen erwärmt, bis der Geruch nach Bzl. verschwunden ist. Dann wird in ein 200 ccm-Kölbchen gegeben, bei proteinfreien Fetten etwas Gelatinslg. zugefügt, zur Marke aufgefüllt und filtriert. Ein gemessener Teil des Filtrats, etwa 175 ccm, wird im 200 ccm-Kölbchen mit 10 ccm Lsg. von phosphorwolframsaurem Na versetzt und mit verd. H_2SO_4 zur Marke aufgefüllt. Am besten nach einigen Stunden Stehens wird filtriert, und es werden 100 ccm des Filtrates, wie bei Milch angegeben, perforiert usw. Aus den verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge (n), vermindert um die beim blinden Verss. gefundene Menge (p), ergibt sich die Menge der Benzoesäure zu $x = 27,88 (n - p) \text{ mg}$. p ergab sich bei Schmalz (100 g) zu 0,05, bei zwei Buttern (50 u. 100 g) zu entsprechend 0,25 u. 0,50, bei Palmfett (50 g) zu 0,15 ccm. — Beleganalysen zeigen, daß die Genauigkeit des Verf. für die Praxis ausreichend ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 29. 397—409. 15/5. [31/3.] Recklinghausens Öffentl. chem. Unters.-Amt)

RÜHLE.

N. Schoorl, Erweiterung der Zuckerreduktionstabelle. Der Vf. hat für Galaktose, Mannose, Arabinose, Xylose und Rhamnose das Reduktionsvermögen der Fehlingschen Lsg. nach der jodometrischen Titriermethode (Chemisch Weekblad 9.

687; C. 1912. II. 1240) (Kochdauer 2 Min.) festgestellt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

cem $\frac{1}{10}$ -n. Thio- sulfat	Cu mg	Cu ₂ O mg	CuO mg	Galak- tose mg	Mannose mg	Ara- binose mg	Xylose mg	Rham- nose mg
1	6,4	7,2	8,0	3,3	3,1	3,0	3,1	3,2
2	12,7	14,3	15,9	7,0	6,3	6,0	6,3	6,5
3	19,1	21,4	23,9	10,4	9,5	9,2	9,5	9,9
4	25,4	28,6	31,8	14,0	12,8	12,3	12,8	13,3
5	31,8	35,8	39,8	17,5	16,1	15,5	16,1	16,8
6	38,2	42,9	47,8	21,1	19,4	18,7	19,4	20,2
7	44,5	50,1	55,7	24,7	22,8	21,9	22,8	23,7
8	50,9	57,3	63,6	28,3	26,2	25,2	26,2	27,2
9	57,3	64,4	71,6	32,0	29,6	28,6	29,6	30,8
10	63,6	71,6	79,5	35,7	33,0	32,0	33,0	34,4
11	70,0	78,8	87,5	39,4	36,5	35,4	36,5	38,0
12	76,3	85,9	95,4	43,1	40,0	38,8	40,0	41,6
13	82,7	93,0	103,4	46,8	43,5	42,2	43,5	45,2
14	89,1	100,2	111,4	50,5	47,0	45,6	47,0	48,8
15	95,4	107,4	119,3	54,3	50,6	49,0	50,6	52,4
16	101,8	114,5	127,3	58,1	54,2	52,4	54,2	56,0
17	108,1	123,7	135,2	61,9	57,9	55,8	57,9	59,8
18	114,4	128,9	143,1	65,7	62,6	59,3	62,6	63,5
19	120,8	136,0	151,0	69,6	65,3	62,9	65,3	67,3
20	127,2	143,2	159,0	73,4	69,2	66,5	69,2	71,0
21	133,5	150,4	166,9	77,2	73,1	70,2	73,1	74,8
22	139,8	157,5	174,8	81,2	77,0	74,0	77,0	78,6
23	146,2	164,6	182,8	85,1	81,0	77,9	81,0	82,4
24	152,6	171,8	190,8	89,0	85,0	81,8	85,0	86,2
25	159,0	179,0	198,8	93,0	89,0	85,7	89,0	90,0

(Chemisch Weekblad 12. 481—82. 15/5. Utrecht. Pharm. Univ.-Lab.) SCHÖNFELD.

B. Lucks, Über Fischmehlverfälschung durch Kadavermehl und deren mikroskopischer Nachweis. Die Unters. der Fischmehle wird in folgender Weise vorgenommen: Die Probe wird im Originalzustand auf Schimmel, Milben u. dgl. geprüft. Ca. 5 g der fein gemahlten Probe werden in einem Spitzglas mit Chlf. übergossen, um Knochen- u. Grätenreste zu gewinnen. Nach Umrühren läßt man $\frac{1}{2}$ —1 Min. stehen; das Chlf. mit den oben schwimmenden Fleischteilen wird abgegossen und die Grätenreste mit Ä. abgespült. Dann werden sie unter dem Mikroskop geprüft (über die mkr. Unterscheidungsmerkmale der Knochen und Gräten vgl. im Original). — Ca. 5 g Mehl werden mit verd. HNO₃ bis zum Kp. erhitzt, sodann wird durch ein Mullsieb kolliert. Ein Teil der mit HNO₃ gekochten Probe wird mkr. unters. (Schimmel), der Rest wird mit 2%iger NaOH gekocht, wobei die Fleischfaser zerstört wird. Sind im Mehle Pflanzenteile vorhanden, so bleibt auf dem Koliertuch ein aus Pflanzenteilen bestehender Rückstand zurück. Enthält dieser nicht nur Holzteilchen, sondern Stroh- und Stengelreste, Reste von Hafer, Gerste, Lein, Raps usw., so kann ein Verschnitt mit Kadavermehl vorliegen. Dies wird zur Gewißheit, wenn daneben Knochenteile neben den Grätenresten vorzufinden werden. Bestehen letztere nur aus Knochenteilen, und fehlen die in Heringsmehlen stets vorhandenen Eier, so liegt reines Kadavermehl vor. Fleischmehle sind nach dem Auskochen mit HNO₃ schwärzlichgelb gefärbt; mkr. finden sich neben Muskelfasern andere Gewebeteile (in Kadavermehlen finden sich nach Auskochen mit Lauge hauptsächlich Vegetabilien und Schnenteile). Heringsmehle

sind nach dem Auskochen mit HNO_3 gelblichbraun gefärbt und zeigen u. Mk. fast nur Muskelfasern. Dorschmehle u. ähnliche Fischmehle werden durch Einw. von HNO_3 hellgelb. (Landw. Vers.-Stat. 86. 289—322. 27/5. Landw. Versuchsstation Danzig.) SCHÖNFELD.

M. S. Salamon und W. M. Seaber, *Der Nachweis kleiner Mengen Paraffin in Bienenwachs und die Bestimmung einer neuen Kennzahl für ostindisches und europäisches Bienenwachs.* Zum Nachweis von Paraffin nach WEINWURM werden 5 g Bienenwachs mit alkoh. KOH verseift, der A. verdunstet, der Rückstand mit 20 ccm Glycerin gel. u. 80 ccm h. W. zugefügt. Reine Wachse geben eine klare, paraffinhaltige Wachse eine trübe bis opake Lsg. Diese Best. ist nach den Vf. indes nicht zuverlässig; auch die Best. der KW-stoffe, sowie der Säure- und Esterzahlen versagt unter Umständen. Vf. benutzen den Umstand, daß Paraffin viel weniger l. in h. alkoh. Lsg. ist, als die KW-stoffe, die natürlich im Bienenwachs vorkommen; sie bestimmen den *Trübungspunkt* der alkoh. Seifenlsg., der für reines europäisches Wachs bei $59,5-60,5^\circ$ und für ostindisches Wachs bei $56-57^\circ$ liegt. Durch Zusatz von Paraffin wird der Trübungspunkt erhöht. Zur Best. verseift man 1 g Wachs über der Flamme während einer Stunde mit 10 ccm $\frac{1}{2}$ -n. alkoh. KOH und 10 ccm A.; dann entfernt man den Kolben von der Flamme, führt ein Thermometer ein u. beobachtet unter ständigem Rühren die Temp., bei der Trübung eintritt; sie ist scharf zu bestimmen und konstant. Es wurde gefunden F. bei:

Wachsen von europäischem Typ

ursprüngliche Probe	mit $\frac{5}{100}$ mit $\frac{10}{100}$	
	Paraffin	
Benguellawachs	60°	64° 74,5°
Spanisches Wachs	60°	63° 73,5°
Marokkanisches Wachs	60°	65° 75°
Ostafrikanisches Wachs	60°	64° 74°
Englisches Wachs	60°	66° 75°
Westafrikanisches Wachs	60°	64° 75°
Abessinisches Wachs	60°	64,5° 75°

Wachsen von ostindischem Typ

Chinesisches Wachs	56°	62° 70°
Kalkuttawachs	56°	62° 70°

Das verwendete Paraffin besaß F. $50-60^\circ$. Bei Paraffin mit geringerem F., etwa 42° , ist der Trübungspunkt etwas geringer, gewöhnlich 63° für $\frac{5}{100}$ Zusatz; ein solches niedrigschmelzendes Paraffin ist aber bereits durch den F. eines damit verfälschten Wachses und die Veränderungen dessen sonstiger physikalischen Beschaffenheit zu erkennen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 461—62. 15/5. [5/4.*].) RÜHLE.

J. Pritzker, *Die Berechnung des Invertzuckergehaltes im Weine aus dem gewogenen Kupferoxydul, resp. Kupfer.* (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 6. 62—65. — C. 1915. II. 102.) DÜSTEBEHN.

E. Baier und P. W. Neumann, *Über den Nachweis von Citronensäure im Wein.* Die Beseitigung der Weinfarbstoffe mit Tierkohle u. von überschüssigem KMnO_4 mit H_2O_2 , haben Vf. bereits mehrere Jahre vor GÜNTHERS Veröffentlichung (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 46. 1; C. 1914. I. 59), wenn auch in etwas anderer Weise vorgenommen. Vf. verfahren im allgemeinen wie folgt: Man neutralisiert 25 ccm Wein mit Lauge, macht mit Essigsäure gegen Lackmuspapier deutlich sauer, läßt

mit 3 g reiner, von CaCO_3 -freier Blutkohle 10 Min. unter öfterem Schütteln bei gewöhnlicher Temp. stehen und filtriert. Zu 10 ccm des klaren Filtrates setzt man 1 ccm Reagens von DÉNIGÈS (Lsg. von 5 g HgO in 100 ccm W. und 20 ccm konz. H_2SO_4), erhitzt zum Sieden und filtriert nur, wenn eine Ausscheidung erfolgt ist. Man fügt dann tropfenweise eine 1%ig. Lsg. von KMnO_4 hinzu, bis sich Manganoxyde abscheiden, die durch H_2O_2 beseitigt werden. Ggw. von Citronensäure gibt sich durch B. einer starken weißen Trübung, bezw. eines Nd. zu erkennen. Zur weiteren Wesensbest. dieses Nd. von *acetondicarbonsaurem Hg* schleudern ihn Vff. aus, bringen ihn mit wenig W. auf ein kleines Filter, waschen dreimal mit wenig k. W. und lösen in 2—3 ccm einer 10%ig. NaCl -Lsg. Zum Filtrate fügt man einige Tropfen verd. FeCl_3 -Lsg. (1 Teil officinelle Lsg. in 10 Tln. W.), wodurch sich die Lsg., wenn Citronensäure vorhanden war, infolge B. von *acetondicarbonsaurem Fe* mehr oder weniger himbeerrot färbt. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 29. 410—11. 15/5. [25/3.] Nahrungsmittelunters.-Amt d. Landwirtschaftskammer f. d. Provinz Brandenburg.) RÜHLE.

G. Frerichs und A. Mannheim, *Hämatoxylin als Indicator bei maßanalytischen Alkaloidbestimmungen und die Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Chinarinde*. Die Ergebnisse ihrer Unters. über diesen Gegenstand fassen Vff. wie folgt zusammen: 1. Die indirekte Titration der Chinaalkaloide mit frisch bereiteter Hämatoxylinlsg. als Indicator nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches ist nicht möglich. — 2. Die indirekte Titration der Chinaalkaloide mit Hämatein enthaltender Hämatoxylinlsg. ist unzuverlässig. — 3. Die direkte Titration der Chinaalkaloide mit $\frac{1}{10}$ -n.-HCl und frischer oder alter Hämatoxylinlsg. als Indicator ist einfacher und sicherer als die indirekte Titration. — 4. Der Zusatz von Ä. bei der direkten Titration nach dem Vorschlage von FROMME ist überflüssig und nicht zweckmäßig. — 5. Als Indicatorlsg. wird eine vorrätig zu haltende Lsg. von Hämatoxylin in A. 1:100 empfohlen. — 6. Die Best. des Alkaloidgehaltes der Chinarinde nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches liefert meist viel zu niedrige Ergebnisse, weil die Alkaloide beim Ausziehen der Rinde nicht völlig in Lsg. gehen. — 7. Das von FROMME angegebene Verf. — Vorbehandlung der Rinde mit HCl-haltigem W. — ist einfach und zuverlässig. — 8. Die von GAZE angegebene Abänderung der Vorschrift des Arzneibuches — Verminderung der Menge der Rinde und Zusatz von A. — kann bei Rinden mit hohem Alkaloidgehalt niedrigere Werte liefern als das FROMMESCHE Verf. — 9. Die umständliche Reinigung der Alkaloide nach der Vorschrift des Arzneibuches ist überflüssig. Die nach dem FROMMESCHEN Verf. isolierten Rohalkaloide können ohne Reinigung direkt titriert werden. (Arch. der Pharm. 253. 117—35. 22/5. [25/3.] Bonn.) DÜSTERBEHN.

Alexander T. Hough, *Die Analyse von Gerbstoffen*. Vf. bespricht die Arbeit BENNETTS (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 1182; C. 1915. I. 1022), deren Ergebnisse geeignet sind, das gegenwärtig offizielle Verf. der Gerbstoffanalysen wesentlich zu verbessern und gibt einige Erläuterungen und Verbesserungsvorschläge an, die sich bei Unters. von Lsgg. frischer Gerbstoffe und von Gerbextrakten, insbesondere auf ein vollkommenes Neutralisieren des Hautpulvers unter Benutzung des Verf. von PARKER und HOUGH (Collegium 1908. 165; C. 1908. II. 104), auf die Verminderung der Menge des verwendeten Hautpulvers und auf die Benutzung eines basischeren Chromsalzes zum Chromieren des Hautpulvers beziehen. (Vgl. nachfolgendes Ref.) (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 472—73. 15/5.) RÜHLE.

H. G. Bennett, *Die Analyse von Gerbstoffen, eine Antwort*. Kurze Entgegnung auf die Einwendungen HOUGHS (vgl. vorsteh. Ref.). (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 473. 15/5.) RÜHLE.

J. Boas, *Eine Verbesserung der Phenolphthalinreaktion zum Nachweis okkultur Blutungen in den Faeces*. Das Wesen der Phenolphthalinrk. auf okkulte Blutungen besteht darin, daß bei Ggw. von oxydierenden Substanzen, wie Blut, bezw. dessen hämatinhaltige Bestandteile, das Phenolphthalin zu Phenolphthalein oxydiert wird, und dieses in alkalischer Lsg. die bekannte Rotfärbung gibt. — Zur Herstellung der Phenolphthalinlsg. werden 25 g Kal. caust. in 100 g Aq. dest. gelöst, 1 g Phenolphthalin hinzugefügt und zur Entfernung der stets vorhandenen Spuren von Phenolphthalein unter Zusatz von metallischem Zink bis zur Entfärbung der Lsg. gekocht. Nach dem Erkalten wird auf das ursprüngliche Volumen gebracht und filtriert.

Die Ausführung der Rk. empfiehlt Vf. in folgender als Phenolphthalinringprobe bezeichneten Modifikation. Aus den zu untersuchenden Faeces wird ein Eisessig-Alkoholextrakt (5 Tropfen Eisessig zu 15–20 g A.) hergestellt. Von dem Phenolphthalinreagens tropft man 15 Tropfen in ein Reagensglas, läßt hierzu 5–6 Tropfen 3%ig. H_2O_2 zufließen und fügt dann 2 ccm absoluten A. hinzu. Sodann läßt man etwa die Hälfte des Faecesextraktes durch ein Filter zu der Mischung laufen, so daß das Filtrat vom Rande her langsam die Lsg. berührt. Ist Blutfarbstoff vorhanden, so bildet sich sofort oder allmählich ein rotgefärbter Ring. — Die Probe ist in dieser Form der Guajac- und Benzidinprobe weit überlegen, eignet sich aber ausschließlich für die Blutuntersuchung in Faeces. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 549–50. 6/5. Berlin.)

BORINSKI.

Technische Chemie.

Hugo Krueger, *Ein neues Verfahren zur Unschädlichmachung und Wiedergewinnung von Abfalllaugen*. Prioritätsanspruch auf den von den Lochnerwerken (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 27. 320; C. 1914. II. 271) empfohlenen Verdampföfen zur Regenerierung der in Laugen enthaltenen Bestandteile. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 656. 18/12. [10/7.] 1914. Biebrich a. Rh.)

PFLÜCKE.

Charles G. Cresswell, *Mögliche Quellen für Kaliumoxyd*. Vf. erörtert zunächst kurz die Entw. des deutschen Kalibergbaues in handelspolitischer Beziehung, weist auf die Bestrebungen hin, Ersatz für deutsche Kaliumsalze zu finden, u. bespricht dann eingehend das V. und die Gewinnung von K, bezw. seiner Salze aus Seewasser, Kelp, Melassen, Feldspat und anderen Mineralien, aus Abwässern von Sulfitcellulosefabriken und von Rohwolle. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 387–93. 30/4. [15/4.*])

RÜHLE.

Piero Fenaroli, *Über das allgemeine Verhalten der Elemente Schwefel, Selen und Tellur in Natron-Calciumsilycatgläsern, mit besonderer Berücksichtigung der durch dieselben bewirkten Färbungen*. Zusammenfassende Wiedergabe der Ergebnisse früherer Arbeiten über das Färben der Gläser mit Se, Te und S (vgl. Chem.-Ztg. 38. 873; C. 1914. II. 663). In den durch diese drei Elemente bewirkten Färbungen herrscht weitgehende Analogie. S, Se u. Te sind nur dann imstande, in den Natronkalksilycatgläsern Färbungen hervorzurufen, wenn sie im Elementarzustand oder in Form von Alkalipolysulfiden oder -telluriden anwesend sind. Die durch die Polysulfide usw. bewirkten Färbungen sind mit den durch die freien Elemente hervorgerufenen Färbungen nahe verwandt. Man kann also die durch die drei Elemente bewirkten Färbungen als eigentlich diese Elemente selbst ansehen, die überhaupt nur von der Art und Weise ihrer Lsg., d. h. von ihrem verschiedenen Dispersionsgrade in der Lsg. abhängen. (Kolloid-Zeitschrift 16. 53–58. Februar.)

SCHÖNFELD.

R. Frh. von Walther, *Zur Wasserlöslichkeit des Glases*. Vf. hat bei der Best. des Formaldehyds durch Erhitzen mit Ammoniak ungenaue Resultate infolge der Wasserlöslichkeit des Glases beobachtet. Die Löslichkeit des Glases läßt sich durch Kochen mit W. unter Zusatz einiger Stäubchen eines geeigneten Indicators, z. B. Alizarin demonstrieren. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 91. 332. 15/4. Dresden. Organ. chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Alexander Silverman, *Die Verwendung von Bariumverbindungen bei der Fabrikation von Glas*. Nach einigen geschichtlichen Bemerkungen wird die Einw. des Ba auf die physikalischen Eigenschaften des damit hergestellten Glases erörtert; es schließen sich einige kurze Bemerkungen über Herst. u. chemische Zus. solchen Glases an, sowie die Wiedergabe von in der Literatur niedergelegten Erfahrungen über Ba-Glas und von Auskünften hierüber, die dem Vf. von amerikanischen Chemikern zugehen. Nach den Erfahrungen des Vf. kann Ba bei der Herst. von Opal- und Alabasterglas Kalk und Bleiglätte ganz oder teilweise ersetzen, als Erfolg wird unter anderem eine Vertiefung der Weiße des Erzeugnisses erreicht. Die Erörterungen lassen den Wert der Ba-Verbb. für die Herst. gewisser Gläser erkennen. Gegenüber der Verwendung von CaO erzeugt man bei Verwendung von Ba-Verbb. Glas von höherer D. und höherer Lichtbrechung; in dieser Beziehung ähnelt Ba-Glas dem Pb-Glas. Die spezifische Wärme des Ba-Glases ist geringer als die des Ca-Glases, Elastizität und Zähigkeit sind größer. Hinsichtlich Härte und Ausdehnungskoeffizienten gleichen die Ba-Gläser den Pb-Gläsern. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 399—402. 30/4. [19/3*].) RÜHLE.

Judson G. Smull, *Die Ursachen der Opalescenz von Glas*. Vf. gibt einen Überblick über die bisherigen Unterss. hierüber und bespricht anschließend eigene Unterss. zur Feststellung der wahren Ursachen für das Eintreten der Opalescenz bei der Herst. von Opalgläsern. Danach beruht die Opalescenz in der Abscheidung von SiO_2 oder Al_2O_3 oder beiden in sehr fein zerteiltem, wahrscheinlich kolloidalem Zustande in dem Glas. Die vorteilhafteste Bedingung für diese Abscheidung bietet ein Glas mit geringem Schmelzpunkt. Die Abscheidung selbst wird erreicht durch Verwendung von Silicaten, wie Feldspat, in Verbindung mit einem Fluorid; durch Verwendung eines Doppelfluorids, wie Kryolith, oder eines Silicofluorids, in beiden Fällen mit oder ohne Zusatz von Feldspat; durch Verwendung der üblichen Glasbestandteile und Zusatz eines Fluorids oder anderer Stoffe zu der geschmolzenen M. Als eine Erklärung für das Eintreten der Opalescenz kann das verschiedene Lichtbrechungsvermögen der Glasmasse und der in dieser abgeschiedenen, für das Eintreten der Opalescenz als Ursache erkannten Oxyde (SiO_2 , Al_2O_3 , SnO) herangezogen werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 402—5. 30/4. [19/3*].) RÜHLE.

F. Wüst und R. Stotz, *Über den Einfluß des Phosphors auf die mechanischen Eigenschaften des grauen Gußeisens*. Vff. untersuchten chemisch, mechanisch und mkr. verschiedene Gußeisensorten (mit 0,03—2,04% P), die aus schwedischem Holzkohlenroheisen und schwedischem Nageleisen unter Zusatz von Ferrosilicium, bzw. Ferromangan, sowie von Ferrophosphor hergestellt waren. Die statischen Festigkeitseigenschaften (Zugfestigkeit, Biegezugfestigkeit, Durchbiegung, spezifische statische Biegearbeit) des grauen Gußeisens werden durch geringe Phosphorzusätze (bis 0,3%) günstig beeinflusst; eine ungünstige Wrkg. tritt erst bei mehr als 0,6% P auf. Die dynamischen Festigkeitseigenschaften (spezifische Schlagarbeit an ungekehrten Biegeproben) werden durch Phosphor bis zu 0,6% ungünstig beeinflusst; höhere Phosphorgehalte verursachen nur geringe weitere Verschlechte-

rung. Die Wrkg. des P wird nicht wesentlich durch andere Beimengungen (Mn usw.) beeinflusst. Das Gefüge des Graugusses wird durch P in dreifacher Weise verändert, indem der Graphit sich in Nestern ansammelt, phosphorhaltiges, ternäres Eutektikum auftritt, und der Perlit eine Entmischung in globulären Perlit und Sorbit erfährt. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 12. 89—96. April. 105—19. Mai. Aachen. Eisenmänn. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Franz Altnéder, *Über die elektrolytische Kupferraffination*. Verf. erörtert die technische Kupferraffination nach den Verf. von SMITH, RANDOLPH, STALMAN, HAYDEN und beschreibt eine technische Verbesserung des Verfahrens von HAYDEN. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Bányászati és Kohászati Lapok 48. 1—11; Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 12. 173—78. [8/5.]) GROSCHUFF.

Krumbhaar, *Über die modernen Verfahren zur Verarbeitung von Holzöl*. Bericht über die Holzölverarbeitung zu Anstrichmaterialien. (Farbenzeitung 29. 877—79. 15/5.) SCHÖNFELD.

Wilder D. Bancroft, *Die Theorie des Färbens. IV.* (Vgl. Journ. of Physical Chem. 18. 385; C. 1914. II. 809.) Aus einer Reihe fremder Verss. über die Verteilung von Farbstoffen und Beizen zwischen der Faser und der Lsg. zieht der Vf. die folgenden Schlüsse: 1. Bei der Adsorption von Tannin durch Wolle oder Baumwolle entstehen keine stöchiometrischen Verb. 2. Chrom- und Eisenbeize fixieren Alizarin durch Adsorption. 3. Tonerde wirkt lediglich adsorbierend auf Krystallponceau, Echtgrün, Säuregrün, Säureviolett, Croceinorange, Alizarin gelb und Echtblau. 4. Tonerde adsorbiert die blaue Form von Kongorot und stabilisiert vielleicht die rote Form der freien S. 5. Die Eosinlacke stellen Fälle von Adsorption dar, wenn auch unter gewissen Umständen entsprechende chemische Verb. dargestellt werden können. 6. Tannin adsorbiert basische Farbstoffe. 7. Kieselsäure adsorbiert Methylenblau. 8. Lackfarben sind im allgemeinen Adsorptionsverb. Verb. nach stöchiometrischen Verhältnissen bilden sich nur in Ausnahmefällen. 9. Die Beizung basischer durch saure Farben und umgekehrt geschieht durch Adsorption. 10. Die Fixationsmittel für die Beizen wie Natriumphosphat, Natriumarseniat, Kalk, Brechweinstein wirken als Kolloide der entgegengesetzten Vorzeichen wie die Beizen. 11. Ferriarseniat und Zinnphosphat bilden sich nicht unter den gewöhnlichen Bedingungen der Fällung, trotzdem beide Verb. bekannt sind. Wahrscheinlich gilt das gleiche auch für Aluminiumphosphat, -silicat, -oleat. 12. Die Wrkg. von Kalk auf Alizarin bei der Alaunbeize beruht wahrscheinlich auf der Peptonisierung der Tonerde. 13. Bei der Rk. von Tannin mit Sb-Salzen handelt es sich sicher um Adsorption. 14. Das Verhalten der Fe-Salze gegen Ölbeizen deutet Adsorption an, wenn man auch die B. bestimmter Oleate in einzelnen Fällen nicht ausschließen kann. 15. Alles in allem spielt die B. stöchiometrischer Verb. in der Färbepaxis keine beträchtliche Rolle. (Journ. of Physical Chem. 19. 50—64. CORNELL University.) BYK.

Wilder D. Bancroft, *Die Theorie des Färbens. V.* (Vgl. vorst. Ref.) Aus der Literatur zieht Vf. die folgenden Schlüsse bezüglich der Echtheit von Farben. Wenn ein Gewebe die Farbe vollständig aus dem Farbbad herauszieht, so gibt das gefärbte Gewebe keinen Farbstoff an ein erschöpftes Bad oder irgend eine schwächer lösende Fl. ab. Durch Erhitzen werden die Farbstoffteilchen im Gewebe gröber und dadurch waschechter. Viele Farben sind lichtechter in Eisen-, Chrom- und Kupferbeizen als in Zinn- oder Aluminiumbeizen. Vf. bringt dies mit der Lichtabsorption der gefärbten Beizen in Verb. Die Widersprüche bezüglich der

Echtheit der Farben auf verschiedenen Geweben rühren vielfach von mangelnder Bestimmtheit der experimentellen Bedingungen her. So werden nicht immer genügend der Einfluß der Gewebefaser und der Beize voneinander getrennt. (Journ. of Physical Chem. 19. 145—58. Februar. CORNELL University.) BYK.

Emil Heuser, *Über die Bildung von Furfurol beim Dämpfen des Holzes*. Eine Unters. des beim Dämpfen des Holzes sich bildenden Kondensats zeigte, daß letzteres, sofern das Holz 8 Stdn. bei 4 Atmosphären gedämpft wurde, beträchtliche Mengen von Furfurol aufwies. Auch in dem abblasenden Dampfe einer nur mit W. durchgeführten Strohkochung ließ sich Furfurol nachweisen. Erhitzt man Strohhäcksel oder Holzmehl mit W. unter gewöhnlichem Druck, so läßt sich in den Destillaten kein Furfurol nachweisen, auch wenn dem W. etwas CH_3COOH oder HCOOH zugesetzt wird. Dies gilt auch für die Pentose, die für die Abspaltung von Furfurol aus Stroh oder Holz hauptsächlich in Frage kommt, für die *Xylose*. Mit **B. Forsgren** u. **R. Holmström** ausgeführte Verss. zeigten, daß durch *Kochen der Xylose mit Wasser unter Druck* beträchtliche Mengen Furfurol entstehen, die sich bei Zusatz kleiner Mengen von CH_3COOH oder Ameisensäure fast um das Dreifache steigern; außerdem kann eine Steigerung des Druckes die Ausbeute noch weiter erhöhen. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 654—55. 18/12. [28/9.] 1914.) PFLÜCKE.

H. K. van Vloten, *Resinate* (vgl. Chemisch Weekblad 12. 160; C. 1915. I. 1099). Ergänzende Bemerkungen über Hg-Resinat. (Chemisch Weekblad 12. 483—84. 15/5. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

H. Koppers, *Chlorammonium (Salmiak), ein neues Nebenprodukt der Kokereien, Gaswerke usw.* Erwiderung auf die Veröffentlichung von **W. STROMMINGER** (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 27. 518; C. 1914. II. 1410). (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 656. 18/12. [16/5.] 1914.) PFLÜCKE.

L. Hamburger, *Verhalten der Halbwatllampen gegenüber Gasfüllungen aus Stickstoff, dem kleine Mengen Methan oder Kohlenoxyd beigefügt sind*. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 291—94. 22/6. — C. 1915. I. 770.) SCHÖNFELD.

Patente.

Kl. 1a. Nr. 284666 vom 30/10. 1912. [2/6. 1915].

Alfred Gründler, Berlin, *Verfahren zum Trennen von Stoffen verschiedenen spezifischen Gewichts, insbesondere von Feuerungsrückständen, unter Anwendung einer Scheideflüssigkeit von mittlerer Dichte*. Es wird eine Scheidefl. aus wasserhaltigen, durch Zusatz von W. oder spezifisch schwereren Fl. auf den jeweilig gewünschten Dichtegrad verd. Aluminiumsilicaten verwendet.

Kl. 8i. Nr. 284761 vom 21/2. 1913. [7/6. 1915].

Deutsche Gold- & Silber-Scheide-Anstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Bleichen von Faserstoffen mit alkalischen, Sauerstoff abgebenden Lösungen*, dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichmittel ätzalkal. (z. B. durch Auflösen von Natriumsuperoxyd hergestellte) Wasserstoffsuperoxydlsgg. verwendet werden, welche geringe Mengen von Magnesiumverb. oder besser noch kolloidale Reaktionsprodd. von Kieselsäure oder Silicaten auf Magnesiumverb. enthalten, wie solche z. B. durch Einführung der Komponenten in die Lsg. erzeugt werden können.

In manchen Gegenden finden sich Wässer, welche das zum Haltbarmachen von Natriumsuperoxydlsgg. oder von Ätzalkali enthaltenden Wasserstoffsuperoxydlsgg. erforderliche lösliche Magnesiumsalz, bezw. eine für den gleichen Zweck brauchbare Kieselsäure-Magnesiaverb. enthalten.

Kl. 8k. Nr. 285050 vom 5/8. 1913. [15/6. 1915].

Lepetit, Dollfus & Gansser, Chemische Fabrik, Mailand, Italien, Verfahren zur Darstellung von stark wirksamen, haltbaren, technischen Pankreaspräparaten, auch unter Verwendung von Glycerin, dadurch gekennzeichnet, daß man die Drüsen auf einer Reibmühle irgendwelcher Art mit Zusatz von mindestens demselben Gewicht harter, kristallinischer oder scharf getrockneter poröser Zuckerarten, mit oder ohne Glycerin, fein zerreibt und den Brei eine Zeitlang sich selbst überläßt. Das Pankreaspräparat nach dem vorliegenden Verf. soll als Diastaseersatz Verwendung finden, z. B. zum Entschlichten von schwer appetitierten Stoffen in kurzer Zeit, in wenigen Minuten oder höchstens einer Stunde, zur Verflüssigung von Stärkeabkochungen bei der Darst. von Appreturmassen u. dgl.

Kl. 8k. Nr. 285138 vom 26/10. 1912. [18/6. 1915].

(Die Priorität der Vereinigten Staaten vom 30/10. 1911 ist anerkannt.)

Frank E. Barrows, Washington, V. St. A., Verfahren zur Herstellung von wasserdichten Geweben und Stoffen. Die wasserdicht zu machenden Gewebe oder Stoffe werden mit synthetischen Gummi ergebenden KW-stoffen, wie *Isopren*, *Erythren*, *Diisopropenyl* oder einem anderen substituierten Erythren oder einer Mischung aus diesen behandelt u. diese KW-stoffe dann durch Polymerisation in bekannter Weise in synthetischen Gummi übergeführt.

Kl. 8m. Nr. 284853 vom 7/2. 1914. [5/6. 1915].

Wilhelm Buschhüter, Crefeld, und Max Voigt, Traar, Kr. Crefeld, Verfahren zum Fixieren von Eisenoxyd auf Seide und ähnlichen Fasern. Es werden die mit Eisenbeize behandelten Fasern mit Bastseifenlsgg. oder Seifenlsgg. mit eventuellem Zusatz von Albuminoidstoffen oder Traubenzucker getränkt, gedämpft und gewaschen.

Kl. 8m. Nr. 284854 vom 3/1. 1914. [8/6. 1915].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung weiß ätzbarer Graufärbungen auf Pelzen, Haaren, Federn und ähnlichen Stoffen. Es wurde gefunden, daß kernacidylierte Pyrogallole, z. B. das *Trioxyacetophenon*, sich zur Herst. bleigrauer Färbungen eignen, bei denen eine weiße Ätzung erzielt werden kann.

Kl. 8m. Nr. 284887 vom 23/9. 1913. [8/6. 1915].)

J. P. Bemberg Akt.-Ges., Barmen-Rittershausen, Verfahren und Vorrichtung zum Chromieren von Anilinschwarzfärbungen. Man läßt das mit dem Chromierbad getränkte und ausgepreßte Gewebe noch einen Luftgang durchlaufen, wobei man diese Behandlungsfolge nach Bedarf mehrmals wiederholt. Der Luftgang bewirkt eine schnellere und gründlichere Oxydation.

Kl. 8m. Nr. 284888 vom 21/12. 1912. [8/6. 1915].)

(Zus.-Pat. zu Nr. 270520; C. 1914. I. 926.)

B. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Metallukverbindungen der Küpenfarbstoffe. Außer den durch das Hauptpatent geschützten Magnesiumleukverb. der Küpenfarbstoffe lassen sich auch andere in

W. swl. Metalleukoverbb. der Küpenfarbstoffe darstellen, wenn man die Alkalileukoverbb. mit den entsprechenden Metallsalzen umsetzt. Im Gegensatz zu den Magnesiumleukoverbb. lassen sich Aluminium-, Zink-, Chrom-, Eisen-, Zinnleukoverbb. usw. vorteilhaft nur durch doppelte Umsetzung gewinnen, da die betreffenden Hydroxyde nicht alkalisch genug reagieren, um die Reduktion durch Hydrosulfit energisch genug zu unterstützen. Die Verb. sollen außer zu färberischen und Druckzwecken auch als Ausgangsmaterialien zur Darst. weiterer Farbstoffe Verwendung finden. Das Aussehen der Metalleukoverbb. ist dem der entsprechenden Magnesiumleukoverbb. sehr ähnlich.

Kl. 8m. Nr. 285230 vom 4/4. 1914. [22/6. 1915.]

(Zus.-Pat. 283742; C. 1915. I. 1031.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung von Färbungen auf der pflanzlichen Faser*, darin bestehend, daß man an Stelle von Benzoyl-1,7-aminonaphtholen die N-Arylsulfoderivate des 1,7-Aminonaphthols mit unsulfierten Diazo-, Diazoazo- oder Tetrazoverbb. kombiniert.

Kl. 8m. Nr. 285322 vom 17/1. 1914. [25/6. 1915.]

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung trockener Leukoverbindungen von Farbstoffen*. Die Leukoverb. kann in gelöster oder ohne Zusatz schützender Stoffe, wie Sirup, Dextrin usw. verwendet werden. Es wurde gefunden, daß Leukoverbb. vorteilhaft in der Weise eingedampft werden können, daß man sie zu feinstem Nebel verstäubt u. diesem einen heißen Gasstrom entgegenführt. Man kann hierbei sogar einen heißen Luftstrom benutzen, indem offenbar die Berührung der Luft mit der einzudampfenden Masse so kurz ist, daß keine Zeit für die Oxydationswirkung vorhanden ist.

Kl. 8m. Nr. 285323 vom 4/2. 1914. [25/6. 1915.]

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zum Färben von Nitrocellulose*. Es hat sich herausgestellt, daß man wertvolle Färbungen für Nitrocellulose bekommt, wenn man den Nitrocelluloselsgg. solche Körper einverleibt, die durch nachfolgende Oxydation die gewünschte Färbung ergeben. Die Oxydation kann vor oder nach dem Auftragen des Lackes durch den Sauerstoff der Luft erfolgen. Zur Beschleunigung und vollkommenen Durchführung der Oxydation können der Nitrocelluloselsg. Katalysatoren oder Oxydationsmittel oder beides gleichzeitig einverleibt werden.

Kl. 8n. Nr. 284855 vom 25/9. 1912. [11/6. 1915.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 281859; C. 1915. I. 339.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von echten Drucken*, darin bestehend, daß man die Fixierung statt durch Dämpfen durch eine Behandlung mit alkal. Mitteln bewirkt.

Kl. 8n. Nr. 284856 vom 20/10. 1912. [8/6. 1915.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 281859; (s. vorst. Ref.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von echten Drucken*. Es hat sich gezeigt, daß auch die Chromverb. von chromierbaren Azofarbstoffen zur Herstellung von echten Drucken verwendbar sind. Die so erhältlichen Drucke zeichnen sich vor den mittels der chromierbaren Azofarbstoffe unter Zusatz von Chromsalzen hergestellten Drucken durch bessere und vollständigere Fixierung und bessere Echtheitseigenschaften aus. Durch Behandeln mit alkal. Mitteln, wie Soda oder Ammoniak, können die Druckfarben aus Gemischen

von Azofarbstoff und Chromsalzen im Gegensatz zu den bei vorliegendem Verfahren verwendeten Chromverbb. praktisch nicht fixiert werden.

Kl. 8n. Nr. 284877 vom 21/11. 1913. [8/6. 1915].

Kattundruckerei J. Heilmann & Co. u. Martin Battagay, Mülhausen i/Els., *Verfahren zur Erzeugung von Kondensationsprodukten aus Oxazinfarbstoffen, bezw. ihren Abkömmlingen mit Phenolen, Aminen, Aminophenolen, Aldehyden, Ketonen und deren Derivaten.* Das Verf. besteht darin, einen Oxazinfarbstoff, insbesondere Einwirkungsprodd. von Nitrosodialkylanilinchlorhydraten, mit Gallussäure oder ihren Abkömmlingen gelöst oder suspendiert mit Phenolen, Aminen, Aminophenolen, Aldehyden, Ketonen u. ihren Abkömmlingen (insbesondere Sulfosäuren) mit Chromacetat oder neutralem Chromat, bezw. auch Tannin zu mischen, auf die Faser aufzubringen und durch erhöhte Temp. (Trocknen, bezw. Dämpfen) zur Entwicklung zu bringen. Geeignete neutrale, saure oder alkal. Zusätze, wie Chlorammonium, Soda, Essigsäure, Ameisensäure, Bisulfit oder Rongalit, sind für die Reaktion vorteilhaft.

Kl. 8n. Nr. 285023 vom 20/4. 1913. [15/6. 1915].

Hermann Dutschke, Elberfeld, *Verfahren, um Baumwollsatın, bezw. Baumwollgewebe einen seidenartigen Glanz zu geben.* Das Verf. besteht darin, daß man die Waren nach dem Färben im trockenen oder nassen Zustande mit einer Lsg. von Chlornatrium oder Chlorammonium imprägniert. Im nassen Zustande muß die Ware eine entsprechende mehrprozentige Lösung als im trockenen Zustande passieren. Danach läßt man die Waren einen Kalandar, welcher z. B. auf 150 bis 200° erhitzt ist, je nach ihrer Feuchtigkeit ein- bis zweimal passieren, und zwar darf die Ware bei diesem Arbeitsgang nicht vollständig trocken werden. Je nach dem gewünschten Glanzeffekt und den Qualitäten der Waren entsprechend ist das Verf. zu wiederholen.

Kl. 12g. Nr. 285025 vom 15/4. 1913. [12/6. 1915].

Elektro-Osmose, Akt.-Ges. (Graf Schwerin Ges.), Frankfurt a/M., *Verfahren zur Herstellung haltbarer kolloidaler Metallösungen.* Es wurde gefunden, daß man zur Stabilisierung von Metallsolen vorteilhaft lösliche *Kieselsäure* verwenden kann. Falls durch die Herstellungsweise der Metallsole Elektrolyte in die Lsg. mit hineingekommen sind, werden die Präparate vorteilhaft elektroosmotisch gereinigt. Die Anwendung von Hydrazinhydrat zur Reduktion ist besonders vorteilhaft, weil das Kieselsäuresol gegen Hydrazinhydrat unempfindlich ist, während es durch andere Reduktionsmittel, wie z. B. Formaldehyd, ungünstig beeinflußt werden und zur Gelbildung neigen kann. Eine lösliche Kieselsäure von etwa 2,5% Kieselsäuregehalt liefert mit verd. Gold- oder Silbersalzlsg. u. Hydrazinhydrat ein vollständig klares braunes *Silbersol*, bezw. tiefblaues *Goldsol*.

Kl. 12h. Nr. 285111 vom 24/6. 1913. [21/6. 1915].

(Die Priorität der österreichischen Anmeldung vom 25/6. 1912 ist beansprucht.)

(Zus.-Pat. zu Nr. 284341; C. 1915. II. 53.)

Hugo Andriessens und Julius Scheidemandel, München, *Verfahren zur Durchführung chemischer Gasreaktionen mit Hilfe eines verbreiterten Lichtbogens*, dadurch gekennzeichnet, daß der zwischen den Elektrodenenden, deren Verbindungslinie parallel oder annähernd parallel zur Achse des Magnetfeldes liegt, gebildete Lichtbogen mit isonisierter Luft (Gasen, Dämpfen usw.) angeblasen wird.

Kl. 12i. Nr. 284815 vom 13/3. 1914. [5/6. 1915].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Stickoxyden durch katalytische Oxydation von Ammoniak*, mittels der

Oxyde von Metallen der Eisengruppe oder Gemische solcher als Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man die genannten Oxyde mit Ausnahme von Kiesabbränden in Form einer Anzahl getrennter Stücke anwendet. Die Größe u. Form der Stücke kann von Fall zu Fall, z. B. je nach der Weite des Kontaktrohres, sehr verschieden sein; dabei ist es vielfach vorteilhaft, dieselben durch Erhitzung u. dgl. vorzubehandeln, damit im Kontaktrohre keine zur Bildung unregelmäßiger Lücken führende Sinterung eintritt. Die Stücke können sowohl von dichter wie von poröser Beschaffenheit sein. Im ersteren Falle ist es besonders zweckmäßig, von Stücken auszugehen, die durch Zerkleinerung aus dem Schmelzfluß erstarrter oxydischer Massen erhalten werden. Eine passende formbeständige Kontaktmasse erhält man z. B., wenn man reines Eisenpulver im Sauerstoffstrom entzündet, zu Oxyduloxyd einschmilzt und die erstarrte M. z. B. in hirsekorn- bis erbsengroße Körner bringt. Es können jedoch auch andere, z. B. durch Zerkleinerung von Erzen — sofern diese genügend rein sind — gewonnene Stücke verwendet werden. Zur Erleichterung des Gasdurchganges können den Stücken gasdurchlässige Körper beigemischt werden. Geeignete poröse Kontaktmassen erhält man beispielsweise durch Calcinieren von leicht zersetzlichen Salzen, wie Nitraten usw., und passende Zerkleinerung des Prod.; man kann auch zweckmäßig von Hydroxyden und anderen Verbb. ausgehen, die unmittelbar geformt werden. So kann man z. B. die Hydroxyde o. dgl. von Eisen, Mangan, Chrom, Uran usw. aus geeigneten Salzlsgg. (wie des Nitrats oder Sulfats) mittels Ammoniak, Ammoniumcarbonat u. dgl. fällen und den gut gewaschenen und passend entwässerten Nd. in Formen pressen.

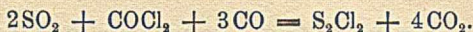
Kl. 12i. Nr. 284816 vom 14/3. 1914. [5/6. 1915].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff* aus Kohlenstoff, kohlenoxydhaltigen Gasen, Wasserdampf u. Alkali- oder Erdalkalioxyden oder -hydroxyden, dadurch gekennzeichnet, daß unter erhöhtem Druck gearbeitet wird. Besonders gut haben sich Braunkohle und Holzkohle bewährt, da diese Kohlenarten, wie gefunden wurde, im Gegensatz zu Koks und Steinkohle schon bei bedeutend niedriger Temp. und viel schneller reagieren. Die Anwendung erhöhten Druckes, welche gleichzeitig die Anwendung entsprechend erhöhter Temp. ermöglicht, bedingt einen so bedeutend schnelleren Reaktionsverlauf, daß man beim Arbeiten nach vorliegendem Verf. in einem App. in der Zeiteinheit die vielfache Menge des Wasserstoffes herstellen kann, den man unter sonst gleichen Verhältnissen beim Arbeiten unter gewöhnlichem Druck erhält.

Kl. 12i. Nr. 284935 vom 15/4. 1914. [10/6. 1915.]

Chemische Fabrik Buckau, Magdeburg, *Verfahren zur Herstellung von Thionylchlorid, bzw. Schwefeltetrachlorid*. Die Einw. von Phosgen auf Schwefeldioxyd erfolgt bei höherer Temp., teils nach der Gleichung: $\text{SO}_2 + \text{COCl}_2 = \text{SOCl} + \text{CO}_2$, teils nach der Gleichung: $\text{SO}_2 + 2\text{COCl}_2 = \text{SCl}_4 + 2\text{CO}_2$. Beide Rkk. verlaufen meist nebeneinander, und zwar überwiegt die erstere bei niedrigeren Temp. und bei einem Überschuß von Schwefeldioxyd. Die geschilderte Einw. von Phosgen auf Schwefeldioxyd vollzieht sich sowohl beim Erhitzen der beiden verflüssigten Verbb., im geschlossenen Gefäß, als auch durch gegenseitige Einw. im gasförmigen Zustande. Im ersteren Falle sind Katalysatoren nicht unbedingt notwendig, die technisch bequem ausführbare Einw. der beiden Verbb. in Gasreaktion verläuft mit praktisch genügender Geschwindigkeit nur in Ggw. von Katalysatoren, wobei in erster Linie indifferente Körper mit großer Oberfläche, wie Holzkohle, in Betracht kommen. Als Reaktionstemp. kommt praktisch eine solche zwischen 200 u. 400° in Betracht. Das entstehende Schwefeltetrachlorid ist je nach den Druck- u. Temperaturverhältnissen mehr oder weniger in gewöhnlichen Chlorschwefel, S_2Cl_2 , und

freies Chlor dissoziiert; man kann freies Chlor durch Beimischung von Kohlenoxyd zum Reaktionsgemisch wieder in Phosgen verwandeln:



An Stelle von Phosgen kann auch ein Gemenge von Kohlenoxyd und Chlor Verwendung finden, weil sich diese beiden Gase unter denselben Bedingungen, die für die hier beschriebene Rk. erforderlich sind, zu Phosgen vereinigen, und zwar schon bei niedrigen Temp.: $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{CO} = \text{SOCl}_2 + \text{CO}_2$. Das nach vorstehender Gleichung erforderliche Gemisch von SO_2 und Cl_2 kann durch Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 , ersetzt werden, welches bekanntlich bei Temp. von etwa 100° so gut wie vollständig in SO_2 und Cl_2 dissoziiert ist.

Kl. 12i. Nr. 284995 vom 25/11. 1913. [12/6. 1915].

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges. und Hans Klencke, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit eines Turmsystems ohne Kammern zur Herstellung von Schwefelsäure*. Es werden beim Betrieb des Turmsystems in einem Teil der säurebildenden Türme oder in allen die Gase von oben nach unten in an sich bekannter Weise geführt.

Kl. 12k. Nr. 285354 vom 16/9. 1913. [28/6. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 257188; C. 1913. I. 1245.)

Heinrich Koppers, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Beheizung der stickstoffhaltigen Massen durch die von ihrem Ammoniakgehalt unter möglichster Aufrechterhaltung ihres Wasserdampfgehaltes befreien u. entsprechend vorgewärmten Gase in einem an sich bekannten Kreislaufverfahren bewirkt.

Kl. 12i. Nr. 284970 vom 7/9. 1912. [12/6. 1915].

Bruno Rinck, Wansleben am See, *Verfahren zur Verfestigung von Endlaugen der Kali- und Sodafabriken durch Versprühen in einem Feuergasstrom*, gekennzeichnet durch die Verwendung einer für andere Eindampfungszwecke bekannten Apparatur, die aus einem Hohlzylinder mit unterer Einführung von Endlaugen u. Feuergasen in Gleichstrom besteht.

Kl. 12o. Nr. 284617 vom 17/8. 1913. [31/5. 1915].

(Die Priorität der österr. Anmeldung vom 17/8. 1912 ist beansprucht.)

Armin Hochstetter, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Säurechloriden aus den Alkalisalzen der entsprechenden organischen Säuren und Phosgen*, dadurch gekennzeichnet, daß man 1 Mol. des Alkalisalzes im geschlossenen Gefäß mit mindestens 1 Mol. Phosgen (für jede vorhandene Carboxylgruppe) erhitzt. Es gelingt so das Säurechlorid in quantitativer Ausbeute zu erhalten, und zwar ohne daß Anhydrid als Nebenprod. entsteht. Man erhält z. B. aus Natriumacetat u. Phosgen bei 120° , wobei man die auftretende Kohlensäure kontinuierlich ablassen kann, fast reines Acetylchlorid.

Kl. 12o. Nr. 284762 vom 21/10. 1913. [3/6. 1915].

Knoll & Co., Chemische Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines Salzes der Cholsäure*. Es wurde gefunden, daß das Kobaltsalz der Cholsäure, innerlich dargereicht, stark desinfizierende Eigenschaften hat und, in therapeutischen Dosen gegeben, die Magenschleimhaut nicht reizt. Das cholsaure Kobalt kann nach den bekannten Wegen der Salzbildung, z. B. durch Umsetzung

des Natriumsalzes der Cholsäure, mit Kobaltacetat dargestellt werden. Es hat die Formel $(C_{24}H_{39}O_6)_2Co$.

Kl. 12 o. Nr. 284764 vom 29/11. 1913. [31/5. 1915.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 280226; C. 1914. II. 1370.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung der Oxy-Isopropyl-derivate von Kohlenwasserstoffen und deren Abkömmlingen*, dadurch gekennzeichnet, daß man auf diese Ausgangsstoffe an Stelle von Natriumacetat hier allgemein ätherlösliche Alkaliacetone einwirken läßt. Durch Kondensation von *Kaliumacetat* mit *Acetylen* erhält man *3-Methylbutinol*, $(CH_3)_2C(OH) \cdot C : CH$.

Kl. 22 a. Nr. 284699 vom 23/3. 1913. [3/6. 1915.]

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von substantiven Polyazofarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß blaue Triazofarbstoffe von wertvollen Eigenschaften entstehen, wenn man ein diazotiertes p-Nitroamin mit einer Naphtholsulfosäure kuppelt, den entstandenen Monoazofarbstoff reduziert, weiter diazotiert und mit 1,6- oder 1,7-Naphtylaminsulfosäure kombiniert und diesen Disazofarbstoff nochmals diazotiert und zum Schluß mit Resorcin kombiniert. Zu demselben Ziele gelangt man, wenn man ein Acetyl-p-diamin diazotiert, mit einer Naphtholsulfosäure kuppelt, den erhaltenen Monoazofarbstoff verseift und wie beschrieben weiter verarbeitet. Dieselben Farbstoffe werden auch erhalten, wenn man von der 4-Nitro-1-naphthylamin-6- oder -7-sulfosäure, bezw. der 4-Acidylamino-1-naphthylamin-6- oder -7-sulfosäure ausgeht, indem man sie mit einem Amin mit freier p-Stellung kuppelt und den weiter diazotierten Monoazofarbstoff mit einer Naphtholsulfosäure kuppelt. Der Disazofarbstoff wird reduziert, bezw. verseift, weiter diazotiert und mit Resorcin kombiniert. Endlich kann man die Farbstoffe auch noch auf einem dritten Wege erhalten, indem man die Monoazofarbstoffe vom Typus $NH_2 \cdot X \cdot N_2 \cdot Cl\text{evesäure}$ diazotiert, mit einer Naphtholsulfosäure kuppelt, weiter diazotiert und mit Resorcin kombiniert. Die so erhaltenen Disazofarbstoffe färben Baumwolle in grün- bis rotblauen schönen Nuancen an; die Färbungen sind von hervorragender Waschechtheit, die durch Nachbehandlung mit Formaldehyd noch gesteigert wird; die Lichtechtheit ist ebenfalls eine gute.

Kl. 39 b. Nr. 284708 vom 2/6. 1911. [4/6. 1915.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 277653; C. 1914. II. 856.)

Julius Stockhausen, Crefeld, *Verfahren zur Herstellung elastischer oder plastischer Massen aus Glyceringelatine*, dadurch gekennzeichnet, daß anstatt Campher aliphatische u. aromatische Säure- oder Oxyssäureester, wie Essig-, Benzoe-, Milch- oder Salicylsäureester, verwendet werden.

Kl. 40 c. Nr. 284742 vom 6/1. 1914. [4/6. 1915.]

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Alkalimetallen und ihren Legierungen durch Elektrolyse ihrer Hydroxyde*. Es gelingt, eine weit bessere Ausbeute, als es bisher möglich war, zu erzielen, wenn man das an der Anode wasserhaltig gewordene Alkali durch Zufuhr von frischem wasserfreiem Ätzalkali aus dem App. entfernt. Das wasserhaltige Alkali wird aufgefangen, in passender Weise entwässert und alsdann der Zelle von neuem zugeleitet, wobei man das verbrauchte Alkali in passender Weise ersetzt.