

Chemisches Zentralblatt.

1915 Band II.

Nr. 13.

29. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Herz, *Molekeldurchmesser und Molekelgewicht*. Vf. berechnet aus der Oberflächenspannung und aus der Verdampfungswärme die Molekulardurchmesser einer Anzahl organischer Verb. In der Reihe der aliphatischen einwertigen A. steigt der Durchmesser mit dem Mol.-Gew., ebenso für eine Anzahl anderer homologer Reihen. Isomere zeigen Unterschiede der Durchmesser, die um so größer sind, je größer der konstitutive Unterschied der Verb. ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 373. 1/8. 1915. [9/12. 1914.] Breslau. Pharmazeutisches Inst. der Univ.) BYK.

O. Lehmann, *Über Lösung und Ausscheidung von Stoffen, insbesondere flüssiger Krystalle*. Bei Ausscheidung fl. oder fester Körper aus Lsgg. sind im allgemeinen folgende Kräfte in Betracht zu ziehen: die Expansivkraft, das Selbstreinigungsvermögen, der Kohäsions- oder Adhäsionsdruck und speziell bei fl. Krystallen die molekulare Richtkraft, welche alle genannten Kräfte beeinflusst. Die B. von Krystallen, insbesondere von Mischkrystallen beruht nicht einfach auf Überwiegen des VAN'T HOFFSchen osmotischen Druckes über die Lösungstension, sondern ist im wesentlichen eine Wrkg. derselben Kräfte, welche die Adsorption bedingen. Die Krystalle wachsen durch Anlagerung fertig gebildeter Moleküle, die in Lsg. vorhanden sind. (Ann. d. Physik [4] 47. 832—52. 17/8. [1/7.]) BYK.

D. Reichstein, *Der Zusammenhang zwischen elektrolytischen und rein chemischen Vorgängen. IV.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 20. 406; C. 1914. II. 451). Das Fallen der *Auflösungsgeschwindigkeit des Ni in $H_2O_2 + 0,04$ -n. H_2SO_4 -Lsg.* bei konstant bleibender Konzentration der Versuchslösung läßt sich auf zwei Faktoren zurückführen: eine Veränderung der kristallinen Struktur der Oberfläche und auf die *Passivierung des Ni*. Ein in 3%ig. H_2O_2 -Lsg. passiviertes Ni-Blech aktiviert sich in $H_2O_2 + 0,04$ -n. H_2SO_4 -Lsg. Dabei erreicht die Auflösungsgeschwindigkeit einen hohen Wert, wonach das Ni-Blech sich wieder passiviert, trotzdem die Zus. der Versuchslsg. praktisch konstant bleibt. Es existieren zwei verschiedene passive Zustände beim Ni: bei einem handelt es sich um eine hohe Konzentration von O_2 und kleine von O im Elektrodenvolumen, beim zweiten ist es umgekehrt. In *Chromsäurelsgg.* passiviert sich das Ni schneller und bei bedeutend kleineren Konzentrationen als in H_2O_2 -Lsgg.; Vf. erklärt dies durch die bedeutend schnellere Ausbildung von atomistischem Sauerstoff durch Chromsäurelsgg. In Chromsäurelsgg. lassen sich leicht stationäre Auflösungsgeschwindigkeiten ausfindig machen. Als Kriterien der stationären Auflösungsgeschwindigkeit dienen die Erreichung der stationären Geschwindigkeit von aktiver u. passiver Seite her, und die der Theorie entsprechende Verschiebung der stationären Geschwindigkeit. Die Tatsache, daß die Aktivierung der Ni-Platte nach der Erreichung der stationären Geschwindigkeit einen höheren Geschwindigkeitswert als den maximalen stationären liefert, bildet eine Bestätigung der Ballasttheorie. Die langsame Passivierung des Ni in Chrom-

säurelsgg. läßt sich auf langsame Ballastausbildung im Elektrodenvolumen (O_2) zurückführen. Es wurden die Hauptgleichungen der Verdrängungstheorie präzisiert formuliert. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 359—72. 1/8. 1915. [21/11. 1914.] Zürich. Chemisches Inst. der Univ.) BYK.

W. Schlichter, *Die spontane Elektronenemission glühender Metalle und das glühelektrische Element*. Im allgemeinen erfolgt die Unters. der Elektronenemission seitens einer glühenden Elektrode in der Weise, daß man durch eine äußere, in den Stromkreis eingeschaltete E.M.K. einen Sättigungsstrom erzeugt. Da es indes zweifelhaft bleibt, wie weit die benutzte Hilfsspannung die Emission von Ionen u. Elektronen beeinflusst, läßt Vf. diese weg und erhält so den „spontanen“ Glühstrom. Der App. besteht aus einer doppelwandigen evakuierten Quarzröhre. Die Glühelektrode umkleidet in Form eines Pt-Bechers die unterste Kupfer der inneren Röhre; die kühlere Elektrode liegt in Form eines weiteren und höheren Pt-Bechers an der Innenseite der äußeren Wandung der Röhre an. Die Heizung erfolgt durch einen mit Pt-Drähten durchzogenen kleinen Schamottekörper. Die beiden Pt-Becher bilden die Elektroden des glühelektrischen Elements u. werden durch ein Galvanometer kurzgeschlossen. Den so zur Messung gelangenden Strom nennt Vf. den spontanen Kurzschlußstrom. Dieser erfolgt anfangs so, als ob die Glühelektrode nur positive Teilchen, Ionen, emittierte, um dann bei länger fortgesetztem Glühen seine Richtung zu wechseln; schließlich hat man eine reine Elektronenemission. Beim Vergleich von Sättigungsstrom u. spontanem Strom zeigt sich, daß im ersteren Falle mehr Elektronen emittiert werden; doch verschwindet diese Differenz um so mehr, je freier die Glühelektrode von Gasen ist. Die Größe der Differenz kann als Maß der Unreinheit der Elektrode angesehen werden. Die Abhängigkeit des spontanen Kurzschlußstroms von der Temp., die sogenannte Temperaturcharakteristik, hat die gleiche Form wie beim Sättigungsstrom, aber andere Konstanten; ihr Wert hängt vom Gasgehalt der Elektroden ab. Eine Elektrode, die die Fähigkeit zur Emission positiver Ionen durch Glühen verloren hat, gewinnt sie durch Behandlung mit Salpetersäure zurück. Die Veränderung der Elektrode in glühelektrischer Beziehung durch die Gase erfolgt durch Okklusion im Innern des Pt und durch Adsorption an der Oberfläche. Die Okklusion bewirkt Erhöhung des Emissionsvermögens für Elektronen durch Verminderung ihrer Austrittsarbeit; die adsorbierte Schicht wirkt umgekehrt. Im Falle des Pt überwiegt erfahrungsgemäß der erstere Effekt. Ein wohl definierter Zustand der Elektrode ist nur der von Gasen freie Endzustand, in dem die Konstanten der Temperaturcharakteristik mit denjenigen der Temperaturcharakteristik für den Sättigungsstrom übereinstimmen. Für Ni-Elektroden geht die positive Emission sehr rasch zurück. Hier ist der Sättigungsstrom unverhältnismäßig stärker als der spontane Strom. Beide sind beim Ni nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ verschieden. Beim Sättigungsstrom ist der Austritt der Elektronen nicht rein thermisch, sondern teilweise auch elektrisch bedingt und hängt so von der Größe der Hilfsspannung ab. Für die Ermittlung der eigentlichen Metallkonstanten in der Temperaturcharakteristik sind also nur diejenigen des spontanen Stromes ohne weiteres verwendbar. Die Sättigungscharakteristiken liefern nur in solchen Fällen richtige Werte, in denen sie bei hoher Reinheit des Metalls mit den spontanen Charakteristiken identisch werden.

Will man die Anordnung als galvanisches Element benutzen, so ist es nicht kurz, sondern durch einen gegen seinen inneren merklichen Widerstand zu schließen. Die Abhängigkeit des zu beobachteten Stroms von der Klemmenspannung bildet die Arbeitscharakteristik des Elements, die es zusammen mit seiner Temperaturcharakteristik vollständig so beschreiben gestattet. Beim Glühelement findet eine Umwandlung thermischer in elektrische Energie statt. Es arbeitet sehr unökono-

misch wegen der enormen Verluste durch Wärmeleitung und Wärmestrahlung; der Nutzeffekt ist nur von der Größenordnung 10^{-11} . Die nach Abzug von Leitung und Strahlung verbleibende Energie wird aber recht gut ausgenutzt. (Ann. der Physik [4] 47. 573—640. 5/8. [14/6.] Göttingen. Univ.-Inst. f. angewandte Elektrizität.) BYK.

E. A. Holm, *Nachtrag zu der Arbeit: Berichtigung des Curie-Langevinschen Magnetisierungsgesetzes für die molekulare Weglänge.* (Vgl. S. 10.) Berichtigung einiger Druckfehler und schärfere Präzisierung der den früheren Überlegungen zugrunde liegenden Hypothese. (Ann. der Physik [4] 47. 694—96. 5/8. [9/6.] Stockholm. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Ed. Schloemann, *Fortschritte der wissenschaftlichen Photographie.* Sammelreferat für das Jahr 1914 über Silber und seine Verbb., Kolloidchemie, Emulsion und Reifung, analytische Methoden zur Emulsionstechnik, Struktur photographischer Schichten, latentes Bild, Umkehrerscheinungen, Entw., Fixieren, Verstärken, Abschwächen, Schwärzung und Sensitometrie, optische Sensibilisierung, Lichtfilter, Photographie in natürlichen Farben, Positivverf., Wrkkg. fremder Energiearten auf Bromsilbergelatine. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 15. 55—64. 78—96. Juli-August.) BYK.

J. Maldiney, *Über die verzögernde Wirkung des Zuckers bei der Entwicklung und über die Durchlässigkeit der Gelatine für den Metol-Hydrochinonentwickler bei seiner Verwendung im reinen Zustand oder unter Zuckerzusatz.* Die vom Vf. beobachtete verzögernde Wrkg. des Zuckers beruht auf einer Erhöhung der Viscosität des Entwicklers, der so langsamer durch die Gelatineemulsion hindurchdiffundiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 73—76. 26/7. [12/7.]) BYK.

E. Gehrcke und L. Janicki, *Die Abhängigkeit des photoelektrischen Aufladepotentials vom Material.* Die Unters. betrifft den Photoeffekt an Metalloberflächen (Pt), die infolge ihrer Vorbehandlung durch Kathodenerstäubung als rein anzusehen sind. Anwesenheit von H_2 , He, H_2O -Dampf in der lichtelektrischen Zelle verhindert das Auftreten eines positiven Aufladepotentials. Im hohen Vakuum tritt ein solches von +2,3 Volt auf, das reproduzierbar ist, sofern die Zerstäubung in H_2 vorgenommen wurde. Verss. mit Au, Cu, Zn, Al ergaben keine wesentliche Abhängigkeit des Effekts von der Natur des Metalles. Vf. erklären ihre Beobachtungen dadurch, daß die schnellsten aus dem Metall ausgelösten Photoelektronen nicht aus dem Metallatom, sondern aus dem in ihm okkludierten H_2 stammen. Hierdurch wird insbesondere die Gleichheit des Aufladepotentials für die verschiedenen Metalle verständlich. (Ann. der Physik [4] 47. 679—93. 5/8. [29/5.] Charlottenburg. Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) BYK.

Fritz Paneth, *Über die Arbeiten des Instituts für Radiumforschung.* Vf. bespricht die wichtigsten Arbeiten, die bisher aus dem Wiener Institut für Radiumforschung hervorgegangen sind, und skizziert die Richtlinien, in denen sich die Unterss. des Instituts bewegen. (Die Naturwissenschaften 3. 437—43. 20/8. Wien.) BUGGE.

M. Born, *Über die natürliche optische Aktivität von Flüssigkeiten und Gasen.* Vf. zeigt mathematisch, daß entsprechend der Theorie von VAN'T HOFF ein asymmetrisches Tetraeder das einfachste Modell eines optisch-aktiven Moleküls ist. (Physikal. Ztschr. 16. 251—58. 1/7. u. 15/7. [1/7.] Berlin.) BYK.

A. J. Dempster, *Über die Breite von Spektrallinien*. Bei der Lichterregung durch Elektronen von einer Wehneltkathode sind die Zusammenstöße nicht elastisch. Die Struktur einer komplizierten Linie wird mit dieser Erregungsart nicht einfacher. Die Lichtschwingungen sind über einen großen Geschwindigkeitsbereich der anregenden Elektronen gleich homogen. In einer Quarz-Hg-Lampe wird die Hauptlinie der grünen Linie mehr verbreitert als die Trabanten. Die Verbreiterung von He-Linien durch die oszillierende Entladung geht im allgemeinen mit dem Starkeffekt parallel; doch kann die Absorption auch einen großen Einfluß haben. Mit einer schwachen Induktorentladung wird die grüne Hg-Linie durch Druck von He-Gas mehr verbreitert, als man nach dem Starkeffekt erwarten sollte. H_{α} wird durch He-Druck weniger verbreitert als durch H_2 -Druck. Durch Erregung der Linie $\lambda = 4686$ Angströmeinheiten durch schnelle Kathodenstrahlen ist es möglich, die Linie sehr scharf zu erhalten und eine genaue Interferometerwellenlängebest. zu machen. Die Zuordnung von Linien zu einem bestimmten At.-Gew. bleibt unsicher, solange nicht die Ursachen aufgedeckt sind, weshalb H_{β} und H_{γ} stärker verbreitert werden als H_{α} , da diese Linien doch sicher nicht von denselben Zentren emittiert werden. (Ann. der Physik [4] 47. 791—808. 17/8. [21/6.] Würzburg. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Konrad Friedersdorff, *Der Dopplereffekt der Kanalstrahlen in Argon*. Die Arbeit bestätigt für eine große Anzahl von Linien die Ergebnisse, die STARK und KIRSCHBAUM (Ann. der Physik [4] 42. 241; C. 1913. II. 1649) im Bereiche von 4300—4000 Angströmeinheiten erhalten haben, für den Bereich von 4965,4 bis 2884,1 Angströmeinheiten. Die Linien des roten Argonspektrums haben einwertige, die des blauen zwei- und höherwertige Atomionen zu Trägern. Zwischen den verschiedenwertigen Teilchen stellt sich durch Neutralisation, bezw. Ionisation ein Gleichgewicht her. Die Zahl der einwertigen bewegten Atomionen nimmt mit wachsender Spannung ab; bei 42000 Volt ist sie fast 0, bei 30000 Volt kommen neben serienlosen Linien vor allem die Serien C und D zur Emission. Neben zwei- und dreiwertigen Teilchen scheinen bei hoher Spannung auch vierwertige bewegte Atomionen in den Argonkanalstrahlen aufzutreten. Die Zuordnung der Linien zu verschiedenartigen Trägern ist aber nicht mit Sicherheit durchzuführen. (Ann. der Physik [4] 47. 737—62. 17/8. [11/6.] Halle. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

B. Winawer und St. Sachs, *Energiemessungen an Röntgenstrahlen*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 15. I. 895; C. 1915. I. 188.) Die Methode der Energiemessung besteht darin, daß eine gegebene Röntgenstrahlung mit der γ -Strahlung des Ra in einem dünnwandigen Luftpneumatometer verglichen wird. Aus dem Verhältnis der beobachteten Ströme, dem bekannten Absorptionskoeffizienten der γ -Strahlen in Luft und einem durch Messung der Absorption in W. oder in fl. Luft leicht bestimmbar Koeffizienten der X-Strahlen läßt sich das wahre Radiumäquivalent der Röntgenstrahlung berechnen. (Physikal. Ztschr. 16. 258—64. 1/7. u. 15/7. [8/6.] Frankfurt a. M. Lab. d. Veifa-Werke.) BYK.

P. Ludewig, *Das Bedürfnis nach einer Einheitshärteskala in der Röntgentechnik*. In der Röntgentechnik mißt man die Einheit der Härte mit mindestens neun verschiedenen Skalen, die nicht das geringste miteinander zu tun haben. Nach einer Besprechung dieser Meßmethoden und Skalen macht Vf. Vorschläge zur Vereinheitlichung der Härtebest. und Dosierung der X-Strahlen. (Die Naturwissenschaften 3. 403—7. 30/7. Freiberg i. S.) BUGGE.

H. v. Wartenberg, *Thermochemie*. (Vgl. auch C. 1914. I. 1987.) Bericht über Veröffentlichungen von April 1914 bis April 1915 nach folgender Einteilung:

Temperaturmessung, spezifische Wärmen, Wärmetönungen, Gleichgewichte bei höheren Temperaturen. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 11. 97 bis 106. 15/7.) PFLÜCKE.

Elisabeth Benedict, *Bestimmung der wahren Temperatur fester Körper aus dem Schnittpunkt der logarithmischen Isochromaten im sichtbaren Spektrum.* Der Schnittpunkt der schwarzen, bezw. grauen logarithmischen Isochromaten ist ein empfindliches Kriterium für die Konstanz des Absorptionsvermögens der Temperaturstrahler. Auf Grund der Geradlinigkeit der an Kohlenfadenlampen gemessenen logarithmischen Isochromaten und der Existenz ihres Schnittpunktes ergibt sich, daß die Kohle der Glühlampen und des positiven Kraters der Bogenlampe bei Normaltemperatur für den sichtbaren Teil des Spektrums in einem Temperaturintervall von 1500—4200° absol. ein konstantes Absorptionsvermögen besitzt, d. h. wie ein grauer Körper strahlt. Daher kann man für Strahlungsmessungen im Sichtbaren den schwarzen Körper durch Kohlenfadenlampen von bekannter Oberfläche ersetzen. Der Schnittpunkt der grauen logarithmischen Isochromaten liefert für graue Körper eine exakte Angabe der wahren Temp. Die mit dieser Methode erhaltene wahre Größe der Normaltemp. der Bogenlampe beträgt 4200° absol. mit einem maximalen Fehler von 1%. Aus dem Fehlen des Schnittpunktes grauer logarithmischer Isochromaten, die auf Platin, Osmium und Osramlampen und den Auerbrenner als Vergleichslichtquellen bezogen sind, ergibt sich die selektive Strahlung dieser Lichtquellen. Es wird nachgewiesen, daß die Energieverteilung im sichtbaren Teil des Spektrums für die Strahlung des Pt gegeben ist durch die

Gleichung: $E_{\lambda} = C \cdot \lambda^{-0.3} \cdot e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}$, wo λ die Wellenlänge, e die Basis der natürlichen Logarithmen, C u. c_2 Konstanten sind. Hat man bei einer beliebigen Temp. die Abhängigkeit des Absorptionsvermögens eines Metalles von der Wellenlänge bestimmt, so gelangt man durch eine jeder Wellenlänge entsprechende Parallelverschiebung der grauen, logarithmischen Isochromaten zu einem Schnittpunkt, der die wahre Temp. des betreffenden Strahlers genau angibt. Die Unterss. an Nernstfäden ergaben, daß ihre Emission bei tieferen Temp. selektiv ist und sich bei höheren der eines schwarzen, bezw. grauen Strahlers nähert. (Ann. der Physik [4] 47. 641—78. 5/8. [30/4.] Breslau. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

Georg von Elissafow, *Zur Frage über den katalytischen Einfluß der Gefäßwände.* (Vorläufige Mitteilung.) Die durch die Oberfläche fester Stoffe (Glaswolle, Seesand) beschleunigte Zers. des H_2O_2 wird durch den Zusatz von Schwermetallsalzen weit stärker beschleunigt, als es der Summe der Einzelwirkungen entspricht. Der Verlauf der Katalyse von Glaswolle plus Schwermetallsalz ($CuSO_4$, $MnSO_4$) vollzieht sich praktisch nach der ersten Ordnung. Es wurde die Adsorption von $CuSO_4$, bezw. Cu durch Glaspulver (aus Jenaer Glas) gemessen; für kleine Konzentrationen gilt die Adsorptionsisotherme, bei größeren tritt Sättigung ein. Die bei Glaswolle (Jenaer Glas) plus $CuSO_4$ gemessenen Zersetzungsgeschwindigkeitskonstanten des H_2O_2 sind den von dem Glas adsorbierten Mengen $CuSO_4$, bezw. Cu proportional. Es dürfte also allgemein die von der festen Grenzfläche adsorbierte Menge Schwermetallsalz für den Verlauf der Rk. maßgebend sein. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 352—56. 1/8. 1915. [Juni 1914.] Charkow. Univ.-Lab. f. Techn. Chemie.) BYK.

Anorganische Chemie.

Guiseppe Oddo, *Molekulargewicht des Wassers im Zustande des gesättigten Dampfes zwischen -20° und $+270^{\circ}$.* Spontane, elektrolytische Dissoziation des

Wasserdampfes. I. Nach den in der Literatur vorliegenden Daten ist unterhalb 32° die D. des gesättigten W.-Dampfes kleiner, oberhalb dieser Temp. größer, als sich nach der Regel von AVOGADRO berechnet. Für die Temp. unter 32° schließt Vf. hieraus auf eine Dissoziation, die er, ohne indes Leitfähigkeitsmessungen anzustellen oder anzuführen, als eine elektrolytische ansieht. (Gazz. chim. ital. 45. I. 319—38. 18/4. [März.] Pavia. Univ.-Inst. f. allgem. Chemie.) BYK.

Guisepe Oddo, *Spontane Ionisation des atmosphärischen Wasserdampfes und ihre Bedeutung im Haushalt der Natur. Zweite Mitteilung über gesättigte Dämpfe.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Vf. will durch die von ihm angenommene spontane Ionisation des atmosphärischen W.-Dampfes eine Reihe von meteorologischen u. biologischen Prozessen als Elektrolysen erklären. Es handelt sich dabei um Bildung von NH_3 , HNO_3 , H_2O_2 , O_3 in der Atmosphäre, um die Chlorophyllassimilation, Atmung der Tiere u. die physiologische Rolle der Haut. (Gazz. chim. ital. 45. I. 395—412. 18/5.) BYK.

W. Kropp, *Ein Versuch von J. J. Thomson über die Dissoziation des Joddampfes beim Durchgang des elektrischen Funkens.* Der von J. J. THOMSON (Proc. Royal Soc. London 42. 343) aus einigen Verss. gezogene Schluß, daß Joddampf beim Durchgang elektrischer Entladung eine starke Druckzunahme zeigt, die stundenlang anhält, konnte nicht bestätigt werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 356—59. 1/8. 1915. [19/11. 1914.] Münster i. W. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

J. Böeseken, *Einfluß einiger Polyoxyverbindungen auf die elektrische Leitfähigkeit der Borsäure.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 34. 96; C. 1915. I. 1164.) 1,2-Dioxy-naphthalin übt auf die Leitfähigkeit der Borsäure einen stark ausgeprägten positiven Einfluß aus. Ähnlich wirkt 3,4-Dioxybenzoesäure und Gallussäure. Dinitro-3,5-brenzcatechin übt trotz der sehr geringen Löslichkeit in W. einen stark positiven Einfluß aus. Es wurde ferner der Einfluß von 4-Nitroresorcin und von Oxyhydrochinon untersucht (vgl. Tabellen im Original); letzteres erniedrigt die Leitfähigkeit der Borsäure. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 34. 272—78. [8/5.] Organ. chem. Lab. Techn. Hochschule. Delft.) SCHÖNFELD.

J. Böeseken und K. Brackmann, *Einfluß einiger Polyphenole auf die elektrische Leitfähigkeit der Phosphorsäure.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten den Einfluß von Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon und Pyrogallol auf die elektrische Leitfähigkeit der Phosphorsäure. Die Leitfähigkeit nimmt bei Zusatz dieser Phenole ab. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 34. 279—82. [8/5.] Organ.-chem. Lab. Techn. Hochschule. Delft.) SCHÖNFELD.

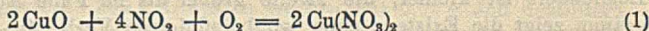
J. Eggert, *Zur Aktivierung von H_2 und O_2 durch Platin.* Die Beschleunigung der Oxydation und Reduktion von Metallsalzlsgg. durch O_2 und H_2 mit Hilfe von Pt tritt dann am stärksten auf, wenn das ungelöste Gas und die Lsg. selbst in dünner Schicht am Katalysator haften. H_2 vermag sich im platinieren Pt zu verteilen und kann chemische Wrkgg. auch an anderer als der Okklusionsstelle ausüben. Der Zusammenhang dieser Tatsache mit der Wirksamkeit einer Gaselektrode wird erörtert. Bei Drucken von 0,25—4 Atmosphären läßt sich aus der Reaktionsgeschwindigkeit schließen, daß H_2 und O_2 bei ihrer Adsorption durch die Pt-Elektrode das HENRYsche Absorptionsgesetz befolgen. Elektrolytisch niedergeschlagenes Pt und Pd besitzen nahezu die gleichen, die kolloidalen Lsgg. dieser Metalle aber infolge ihrer größeren Oberfläche beträchtlich höhere Aktivierungswrkgg. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 349—52. 1/8. 1915. [10/9. 1914.] Berlin. Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) BYK.

G. Gallo, *Beitrag zur Kenntnis des Gipses vom technischen Standpunkt aus.* (Vgl. R. GRENGG, Ztschr. f. anorg. Ch. 90. 327; C. 1915. I. 521.) Prioritätsreklamation betreffend den Pseudomorphismus des Gipses. (Gazz. chim. ital. 45. I. 386. 18/4. [4/2.])
Byk.

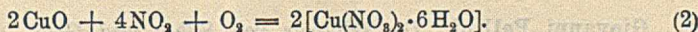
Julie Bender, *Über die kritische Temperatur des Quecksilbers.* (Vgl. MENZIES, Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1065; C. 1913. II. 1368.) Vf. beobachtete in Capillaren aus geschmolzenem Quarz die Ausdehnung von Hg mit steigender Temp. mit geeignetem Fernrohr. Die kritische Temp. liegt nicht bei 1270°, wie KOENIGSBERGER (Chem.-Ztg. 36. 1321; C. 1913. I. 13) früher angegeben hat, sondern über 1500°. Die DD. des Dampfes und der Fl. von Hg werden bis zu 1400° bestimmt. Zwischen 1200 und 1300° zeigt der Hg-Dampf ein blaues Leuchten, das sich mit zunehmender Temp. steigert. (Physikal. Ztschr. 16. 246—47. 1/7. u. 15/7. [Juni.] Freiburg i. B. Math.-physik. Inst. d. Univ.)
Byk.

Martin Knudsen, *Die maximale Verdampfungsgeschwindigkeit des Quecksilbers.* Die Verdampfungsgeschwindigkeit, d. h. die M. des Dampfes, den die Flächeneinheit in der Zeiteinheit abgibt, ist von vielen Verhältnissen abhängig, insbesondere von der Art und Weise, in der der Dampf von der Oberfläche weggeführt wird. Wenn es jedem die Oberfläche verlassenden Dampfmolekül unmöglich ist, wieder zu ihr zurückzukehren, so läßt sich aus dem Dampfdruck des Stoffes eine obere Grenze der Verdampfungsgeschwindigkeit finden; denn wenn sich der Stoff mit seinem gesättigten Dampf im Gleichgewicht befindet, muß die Anzahl von Molekülen, die in jeder Sekunde vom Flüssigkeits- in den Dampfzustand übergeht, der Anzahl von Molekülen gleich sein, die vom Dampf in den Flüssigkeitszustand übergehen. Letztere ist aber aus der kinetischen Gastheorie her bekannt. Man erhält so als maximale Verdampfungsgeschwindigkeit: $G = 43,75 \cdot 10^{-8} \sqrt{\frac{\mu}{\vartheta}} \cdot p$ (μ Mol.-Gew., ϑ absol. Temp., p Dampfdruck in Dyn/qcm). Das Verhältnis zwischen einer tatsächlich beobachteten Verdampfungsgeschwindigkeit und der maximalen bezeichnet Vf. als Verdampfungskoeffizient. Für *Quecksilber* richtet sich dieser Koeffizient, wie experimentell gezeigt wird, in hohem Grade nach der Beschaffenheit der Oberfläche. Bei vollständig reiner Oberfläche kann er tatsächlich 1 sein. In diesem Falle verdampft das Hg von der Oberfläche aus nach dem Gesetz der molekularen Effusion durch eine Öffnung von der Größe der Oberfläche. (Ann. der Physik [4] 47. 697—708. 5/8. [24/6.] Kopenhagen.)
Byk.

Luigi Rolla, *Über die Zersetzungstemperatur des Kupfernitrats.* CuO wird bei verschiedenen Temp. einem Strome von NO₂ und O₂ ausgesetzt und die Temp. bestimmt, bei welcher keine Gewichtszunahme des CuO mehr eintritt. Bei dieser Temp. sind in der durch die Gleichung:



ausgedrückten Rk. die beiden festen Substanzen als Bodenkörper vorhanden. Diese Temp. ergibt sich experimentell zu etwa 250°, woraus sich nach dem NERNSTschen Wärmetheorem die Reaktionswärme zu 48917 cal. berechnet. Bekannt ist die Wärmetönung der Rk.:



Man braucht also noch die Hydratationswärme des Kupfernitrats, die Vf. an Hydraten von verschiedenem, experimentell bestimmtem Wassergehalt ermittelt und auf 6H₂O umrechnet. Er erhält so für die Reaktionswärme von (1) 47592 cal.,

was auf 2,6% mit dem berechneten Werte übereinstimmt. (Gazz. chim. ital. 45. I. 444—50. 18/5. [14/2.] Genua. Univ.-Lab. f. allgem. Chemie.) BYK.

Hans Fritze, *Die optischen Konstanten durchsichtiger Silber- und Kupferschichten*. Vf. untersucht bei durchsichtigen Ag- u. Cu-Schichten in ausgedehnter und systematischer Weise die Abhängigkeit der optischen Konstanten von der Dicke der Schicht u. von der Wellenlänge. Der Brechungsquotient durchsichtiger Ag-Schichten nimmt mit zunehmender Dicke im untersuchten Intervall von 0,6 bis 105 $\mu\mu$ stetig ab, während der Absorptionskoeffizient hier zunimmt, wenn auch nicht in demselben Maße. Beide Konstanten nähern sich bei einer bestimmten Grenzdicke den Konstanten des massiven Metalls an, wie durch Vergleich mit der DRUESCHEN Reflexionsmethode festgestellt wurde. Die Definition „massive Metallschicht“ hat ihre Berechtigung erst von 105 $\mu\mu$ Dicke an. Bei Cu ist eine so starke Abhängigkeit wie bei Ag nicht zu konstatieren. Ag-, bzw. Cu-Schichten zeigen in allen Schichtdicken anomale, bzw. n. Dispersion, ganz so, wie es den zugehörigen massiven Metallen eigentümlich ist. Ag-Schichten, mögen sie durch Kathodenzerstäubung oder auf chemischem Wege hergestellt sein, sind bei derselben Wellenlänge und Dicke durch dieselben Konstantenwerte charakterisiert. Die HAGEN-RUBENSsche Methode zur Best. der Absorptionskoeffizienten (Ann. der Physik [4] 8. 444) durchsichtiger Metallschichten führt nicht zu den richtigen Werten, da die Größe der Absorptionskoeffizienten eine Funktion der Dicke ist. Durch gleichzeitige Anwendung der KUNDTschen Prismenmethode und einer strengen metalloptischen Theorie auf ein und dasselbe Metallprisma konnte Vf. bei Cu und Ag nachweisen, daß die erstere nicht die richtigen Werte für die Brechungsquotienten liefert. Die Abweichungen sind erheblich u. nicht durch Beobachtungsfehler zu erklären. (Ann. d. Physik [4] 47. 763—90. 17/8. [14/6.] Breslau.) BYK.

N. Parravano und U. Perret, *Über die Legierungen von Mangan und Wismut*. Vf. bestätigen das Zustandsdiagramm von BEKIER (Internat. Ztschr. f. Metallographie 7. 83.) Bei 1238° existiert ein Tripelpunkt mit einer festen und zwei fl. Phasen; die letzteren enthalten 30%, bzw. 93% Mn. Durch die Unters. wird die Verb. BiMn wahrscheinlich gemacht. (Gazz. chim. ital. 45. I. 390—94. 18/5. Padua, Univ.-Lab. f. allgem. Chemie, u. Rom, Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

N. Parravano, *Über die Mangan-Gold-Legierungen*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 45. I. 1; C. 1915. I. 975.) Nach der Analogie mit Ag und Cu sollte man für die Au-Mn-Legierungen eine vollständige Mischbarkeit im fl. Zustand und im festen Zustand eine ausgedehntere Mischbarkeit als für das System Au-Fe erwarten. Doch ist das tatsächliche Verhalten der Au-Mn-Legierungen, wie aus den gemeinsam mit U. Perret ausgeführten Verss. hervorgeht, hiervon verschieden. Mn löst sich im festen Zustand in Au bis zu 10,5%, Au in Mn bis zu 25%; die erstere Löslichkeit ist kleiner, die zweite größer als im Falle Au-Fe. Das Schmelzdiagramm zeigt die Existenz einer wohl definierten Verb. *Au-Mn*, die im festen Zustand sowohl Au wie Mn löst, eine Mischungslücke zwischen 50 u. 57,5% Mn und komplizierte Umwandlungen im festen Zustand, die noch nicht näher untersucht sind. (Gazz. chim. ital. 45. I. 293—303. 18/4. Padua, Univ.-Lab. f. angew. Chemie, u. Rom, Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

Giovanni Pellini, *Die Telluride von Silber und Gold*. (Vgl. PELLINI und QUERCIGH, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 445; C. 1911. I. 381.) Vf. führt die thermische Analyse des Systems Ag_2Te — $AuTe_2$ durch. Aus den geschm. Legierungen dieser beiden chemischen Individuen scheidet sich eine Verb. des

beute wesentlich erhöht. — IV. *Synthese von Polyglykolen und Polyglycerinen. Polyglykol aus Butylenglykol.* 200 g Butylenglykol werden mit 1 g Jod 8 Stdn. auf 130° erhitzt. Neben einem Teil Crotylalkohol wird in der Hauptsache ein Gemisch nicht näher untersuchter Polyglykole erhalten. Polyglycerin wird durch Erwärmen von Glycerin mit $\frac{1}{3000}$ des Gewichtes an Jod erhalten. — V. *Kondensation von Glykolen mit Aldehyden. 1-Methylpropandioläthylal.* B. aus 50 g Butylenglykol und 60 g Acetaldehyd und 0,3 g Jod durch 4—6-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade. Die gleiche Kondensation erreicht man durch Kondensation mit wenig 20%ig. H_2SO_4 . (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1748—63. Juli. [3/5.] Pittsburgh. The Mellon Inst. of the Univ.)

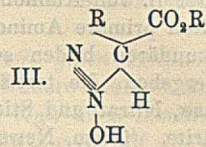
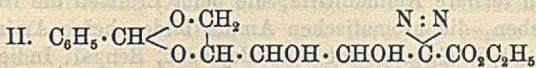
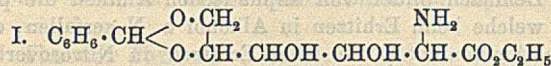
STEINHORST.

J. Salkind und P. Pischtschikow, *Über die Hydrierungsgeschwindigkeit von Tetramethylbutindiol in Gegenwart von kolloidalem Palladium unter verschiedenen Bedingungen.* In einer früheren Arbeit wurde gezeigt (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1875; C. 1914. I. 1813), daß bei Ggw. von kolloidalem Pd Acetylen-glykole zunächst 2 H-Atome addieren unter B. von Äthylenglykolen; die weitere Hydrierung erfolgt bedeutend langsamer. Vff. untersuchten nun den Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die *Hydrierung der dreifachen Bindung.* Für die Unters. wurde *Tetramethylbutindiol* verwendet, der App. ist l. c. beschrieben. Die Hydrierung kommt zum Stillstand, erst nachdem ein gewisser H-Überschuß verbraucht war; dies hängt wahrscheinlich mit der Adsorption des H durch Pd zusammen. Für die Verss. verwendeten Vff. 0,01 Mol. Glykol und einige mg Pd. Es zeigte sich, daß hierbei die nach der Formel für monomolekulare Rkk. berechneten k -Werte schnell zunehmen. Bei Anwendung der Formel $k_1(1 + \varepsilon x) = \frac{1}{t} \log \alpha + \frac{\varepsilon x}{a - x}$ erhält man (bei $\varepsilon = 2$) für k_1 ziemlich konstante Werte. In den im Original befindlichen Tabellen sind neben den k -Größen auch die k_1 -Werte ber. Einfluß der Temp. Die Temperaturerhöhung um 1° (bei 10—20°) entspricht einer Zunahme von 0,0021 g für k_1 . Der Temperaturkoeffizient $\left(\frac{k_1^{20^\circ}}{k_1^{10^\circ}}\right)$ entspricht 1,75; dieser relativ hohe Wert weist darauf hin, daß der Hydrierungsprozeß auf chemische Erscheinungen zurückzuführen ist. — Bei kleinen Pd-Mengen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit schneller zu, als die Katalysatormenge; von 2 mg Pd an ist die Geschwindigkeit der Katalysatormenge proportional. — Einfluß der Menge des Lösungsmittels. Bei einer bestimmten Glykol- und Pd-Menge existiert eine bestimmte, für die Reaktionsgeschwindigkeit am vorteilhafteste Konzentration; bei weniger oder mehr konz. Lsgg. ist die Reaktionsgeschwindigkeit geringer (vgl. Tabellen im Original). Aus Verss. in W., CH_3OH und A. ergibt sich, daß die Natur des Lösungsmittels nicht ohne Einfluß ist auf die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. auch das Lösungsmittel wirkt katalytisch. Die Zunahme von k während der Hydrierung ist entweder auf die B. des positiven Katalysators (Äthylenglykol) oder auf das Verschwinden des negativen Katalysators (Tetramethylbutindiol) zurückzuführen. Verss. ergaben, daß diese Erscheinung hauptsächlich von der Menge der Acetylenverb. abhängig ist, d. h. Tetramethylbutindiol übt auf die Rk. einen verzögernden Einfluß aus. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1527—39. 28/11. 1914. Petersburg. Chem. Lab. Technol. Inst.)

SCHÖNFELD.

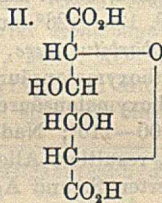
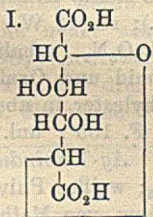
P. A. Levene und F. B. La Forge, *Über die Waldensche Umlagerung bei Hexosen.* (Vgl. S. 155.) Versetzt man eine alkoh. Suspension von Glucosaminsäure mit Benzaldehyd und leitet in das Gemisch trockne HCl ein, so erhält man *Monobenzalglucosaminsäureäthylester* (I.); das Chlorhydrat dieser Verb., $C_{15}H_{21}O_6 \cdot HCl$, krystallisiert aus A. in farblosen Nadeln vom F. 167—168° unter Gasentw. Löst

man das Chlorhydrat in W., versetzt bei 0° mit NaNO₂ und säuert mit Essigsäure an, so resultiert *Diazobenzalglucosaminsäureäthylester*, C₁₅H₁₉O₆N₂ (II.), hellgelbes



Pulver, ll. in A., Ä., unl. in W. Diese Diazoverb. ist von Interesse, weil sie ein Zwischenglied zwischen einer α -Aminosäure mit unsymmetrischem α -C-Atom und der entsprechenden α -Oxysäure mit unsymmetrischem α -C-Atom ist, und zwar ein Zwischenglied, in welchem das α -C-Atom seinen unsymmetrischen Charakter verloren hat. Daß bei der Umwandlung einer solchen Diazoverb. in die entsprechende Oxysäure nicht ein Gemisch zweier epimerer Formen, sondern immer nur eine S. gebildet wird, kann man durch die Annahme erklären, daß bei der Umwandlung der Diazoverb. in die Oxysäure noch ein weiteres Zwischenprod. von der Konstitution III. gebildet, und daß das vom C abzulösende N-Atom durch die Natur der übrigen mit dem unsymmetrischen C-Atom verbundenen Gruppen bestimmt wird. (Journ. of Biol. Chem. 21. 345—50. Juni. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

P. A. Levene und F. B. La Forge, *Xylohexosaminsäure, ihre Derivate und ihre Beziehung zur Konfiguration der Isozuckersäure und der Episozuckersäure*. Unterwirft man Xylosimin der Einw. von HCN und behandelt das Reaktionsprod. mit HCl, so resultiert *Xylohexosaminsäure*, CH₂OH·(CHOH)₃·CH(NH₂)·CO₂H, farblose Prismen aus wss. CH₃OH, Zers.-Punkt ca. 235°; $[\alpha]_D^{20}$ betrug nach 20 Min. +11,77°, nach 40 Stdn. —3,01°. Durch Sättigen einer alkoh. Suspension dieser S. mit HCl-Gas erhält man das Chlorhydrat des *Xylohexosaminsäurelactons*, C₆H₁₁O₅N·HCl, Prismen aus A., F. 195° unter Zers., wl. in A.; versetzt man die mit HCl gesättigte alkoh. Suspension mit Benzaldehyd, so bildet sich das Chlorhydrat des *Dibenzalxylohexosaminsäureäthylesters*, C₂₂H₂₅O₆N·HCl, Krystalle aus absol. A., F. 217°. — Durch Behandlung von Xylohexosaminsäure mit HNO₂ und Oxydation des Reaktionsprodukts mittels konz. HNO₃ erhält man α, α -*Anhydroidozuckersäure*, C₆H₈O₇ (I), farblose Prismen, die 2 Mol. H₂O enthalten, aus Aceton + Ä. umkrystallisierbar; F. 226° unter Gasentw.; $[\alpha]_D^{20} = -93,32^\circ$. — Xylohexosaminsäurelacton ergibt, desamidiert und mit HNO₃ oxydiert,



α, α -*l-Anhydroidozuckersäure (l-Episozuckersäure)*, C₆H₈O₇ (II.), Krystalle aus Aceton, F. 163°; $[\alpha]_D^{21} = -38,79^\circ$. — Saures K-Salz, K·C₆H₇O₇ + H₂O, Krystalle aus h. W.; $[\alpha]_D^{23} = -38,09^\circ$. (Journ. of Biol. Chem. 21. 351—59. Juni. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

Panchanan Neogi, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amine*. Bei der Einw. von HNO₂ auf Amine wurden bisher die Zersetzungsprodd. als einzige Reaktionsprodd. betrachtet, weil nur die Rk. durch einfaches Erhitzen beobachtet worden ist. Unterwirft man aber das Gemisch salzsaurer Amine u. der Alkalinitrite der Dampfdest. im Vakuum, so destillieren die als Zwischenprodd. auftretenden Aminonitrite mit dem Dampf über (Journ. Chem. Soc. London 105. 1270; C. 1914. II. 461). Die Wrkg. von HNO₂ auf Amine ist eine Neutralisation. Nur starke Amine bilden dabei Aminonitrite. Es ist daher falsch, daß — wie

organische Lehrbücher angeben — zwischen tertiären Alkylaminen u. HNO_2 keine Rk. stattfindet. Rein aromatische Amine addieren als schwache Basen nicht HNO_2 , unter B. von Aminonitriten. Demnach bilden von aliphatischen Aminen die primären primäre Aminonitrite, welche beim Erhitzen in Alkohol u. N zerfallen, die sekundären bilden sekundäre Aminonitrite, die beim Erhitzen in Nitrosoverb. übergehen, die tertiären bilden tertiäre Aminonitrite, die beim Erhitzen die freie Base, Nitrat und Stickoxyd geben, die aromatischen Amine bilden keine Aminonitrite. (Chem. News 111. 255. 28/5. Government Coll. Rajshahi, Bengal, Indien.)

JUNG.

D. J. van Prooye, *Über einige Derivate der Mesoxalsäure*. Bei der Einw. äquimolekularer Mengen von Dioxymalonsäureäthylester und Harnstoff in absol. alkoh. Lsg. bildeten sich feine Nadeln, F. 132° ; die Verb. ist vielleicht mit *Carbamidotartronsäureäthylester* identisch. — *Ureid des Carbamidotartronsäuremonoäthylesters* (?), $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{NHCONH}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5$, erhalten durch Einw. von 2 Mol. Harnstoff auf 1 Mol. Dioxymalonester, Nadeln, F. $98-100^\circ$. — Phenylharnstoff, s. u. a. Diphenylharnstoff, a. Dimethylharnstoff reagieren nicht mit Dioxymalonester. Die Acetylierung von Dioxymalonester ist nicht gelungen. Dibrommalonsäuremethylester geht mit NaOCH_3 nicht in Dimethoxymalonester über. — *Diäthoxymalonsäureäthylester*, erhalten durch Einw. von NaOC_2H_5 auf Dibrommalonester; hexagonale Krystalle aus PAe., F. 43° . — *Ba-Salz*. aus dem Äthylester mit wss. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ auf dem Wasserbade; glänzendes, weißes Pulver. — *Ag-Salz*, aus dem Ba-Salz mit AgNO_3 . — *Diäthoxymalonsäure*, erhalten durch Verseifen des Äthylesters mit verd. H_2SO_4 ; kleine Nadeln; F. 160° unter Zers.; ll. in W., A., Ä., wl. in Bzl., unl. in PAe. — *Diäthoxymalonsäurediamid*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$, B. aus dem Äthylester mit wss. oder fl. NH_3 ; Nadeln, F. $203-205^\circ$; unl. in Ä., PAe. und Bzl.; l. in W. u. A. — *Diäthoxymalonsäuremonoäthylestermonoamid*, bildet sich neben dem Diamid beim Stehenlassen gleicher Teile fl. NH_3 u. Diäthylester; die Trennung erfolgt durch Behandeln mit Ä. oder Bzl.; zll. in Ä. und Bzl.; l. in W. und A., swl. in PAe.; glänzende Nadeln aus PAe., F. $94-95^\circ$; geht mit NH_3 in das Diamid über. — *Diäthoxymalonsäurediacetylamid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$, B. aus dem Diamid mit Acetylchlorid in Ggw. von Essigsäureanhydrid, bezw. durch 3-stünd. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid; glänzende Nadeln, F. $125-126^\circ$ (aus A.); sl. in W., A. und Ä., l. in w. PAe. und h. Bzl. — *Diäthoxybarbitursäure*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$, erhalten durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Diäthoxymalonsäurediamid und Oxalylchlorid in Bzl., bezw. durch Erhitzen von Diäthoxymalonsäureäthylester in absol. A. mit Na in absol. A. und Harnstoff auf $100-110^\circ$; Nadeln, F. 165° ; unl. in PAe., l. in W., A., Ä.; bei Einw. von HNO_3 resultiert Alloxan. *Ag-Verbindung* $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2\text{Ag}_2$, B. aus der mit NH_3 neutralisierten S. und AgNO_3 ; weißes Pulver. — *Diäthoxymalonsäuredimethylamid*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$, erhalten durch Einw. von Methylamin auf Diäthoxymalonester; Krystalle aus Bzl., F. 170° ; ll. in W. und A., swl. in Ä., fast unl. in PAe.; reagiert nicht mit COCl_2 . — *Diäthoxymalondicarboxäthylamid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2$, erhalten durch Erwärmen der Na-Verb. des Urethans mit Diäthoxymalonsäureäthylester; F. 114° ; weiße Krystalle; sl. in W., A., Ä., Bzl., Chlf., unl. in PAe. Wird durch fl. NH_3 in Diäthoxymalonoamid und Äthylurethan umgewandelt. Reagiert nicht mit Glykokoll. — *Diphenoxymalonsäuremonoäthylestermonoamid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$, erhalten durch Behandeln von Diphenoxymalonsäureäthylester mit fl. NH_3 bei Zimmertemp.; Krystalle aus Bzl., F. $196-197^\circ$; ll. in Nitrobenzol, sonst swl. — *Diphenoxymalondiamid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$, B. analog bei 72° , neben Monoamid; letzteres wird entfernt durch Verseifen mit KOH; F. 269° ; weiße Nadelchen; wl. in W., A., Bzl., unl. in Ä. — *s-Bis(carboxyldiphenoxymalonyl)-harnstoff*, $\text{HOOC} \cdot \text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOH}$, erhalten durch Erhitzen von Diphenoxymalonsäureäthylester mit Harnstoff in Ggw. von NaOC_2H_5

und absol. A. auf 100°, Lösen in W., Fällen mit HCl etc.; F. 150—151°; swl. in W., sl. in A., Aceton, unl. in Ä., PAe., Bzl., Chlf. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 34. 326—49. [5/6.] Organ.-chem. Lab. Univ. Leyden.) SCHÖNFELD.

Theodor Panzer, *Über das Verhalten verschiedener Stoffe gegen Stickoxyd*. XIV. Mitteilung (XIII. Mitteilung, S. 180.) Anschließend an frühere Arbeiten über das Verhalten von Diastase und Invertase gegen Stickoxyd (vgl. auch Ztschr. f. physiol. Ch. 85. 392; C. 1913. II. 589) wird die Einw. von Stickoxyd auf die gewöhnlichsten organischen Atomgruppen (wie Alkohol-, Aminogruppe, Gruppe doppelt gebundener C-Atome) untersucht. Die gepulverten Präparate wurden 24 Stdn. einem langsamen Stickoxydstrome ausgesetzt. Das Stickoxyd wurde aus einer NaNO_2 -Lsg. durch Zusatz von Eg. erzeugt und mit Ätzkalk getrocknet. Nach Verdrängung des Stickoxydes durch CO_2 wurden die Prodd. gewogen u. Rkk. auf Nitrosoverb. angestellt. Tabellen geben die Ergebnisse der Verss. wieder. Von den untersuchten Verb. (Alkoholen, Phenolen, Aldehyden, Aminosäuren, Säureamiden, Eiweißstoffen etc.) ähneln die *Kohlenhydrate* insofern der Diastase, als die erhaltenen Prodd. die Rk. mit KJ-Stärke u. mit H_2S wie die Stickoxyddiastase geben. Allerdings fehlen die Rkk. mit Anilin u. β -Naphthol. Die Stickoxydaufnahme wird bei letzteren fast durchwegs von einer Farbstoffbildung begleitet. Die anderen untersuchten Verb. gaben negative Rkk., obwohl zweifellos Stickoxyd chemisch gebunden wurde, u. tiefgreifende Veränderungen durch Stickoxydeinw. teilweise hervorgerufen wurden. In Erwägung der Tatsachen, daß keiner der untersuchten Stoffe dasselbe auffallende Verhalten wie die Stickoxyddiastase nach Einw. von Stickoxyd zeigt, daß aus Kohlenhydraten zwar Diastase entstehen kann, dieselben aber nach Stickoxydeinw. nicht dasselbe Verhalten wie Diastase zeigen, scheint der wirksamen Atomgruppe der Diastase eine ungewöhnliche Konstitution zuzukommen, welche mit keiner der untersuchten gewöhnlichen Atomgruppen übereinstimmt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 93. 378—95. 24/2. [21/1.]) PFLÜCKE.

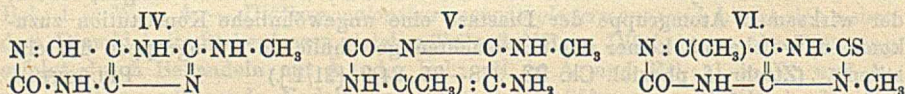
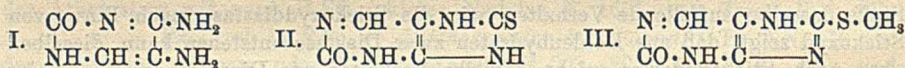
S. Born und J. M. Nelson, *Die Acetolyse von Kohlenhydraten*. (Vgl. BORN, NELSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 393; C. 1914. I. 1287.) Vf. haben eine Reihe neuer acetylierter *Kohlenhydrate* durch Einw. von Essigsäureanhydrid + H_2SO_4 , Acetylchlorid, bezw. Acetylbromid erhalten. Aus der Tabelle sind die Wrkgg. der drei acetylierenden Mittel auf die verschiedenen Disaccharide ersichtlich, die neuen Verb. sind mit einem Stern bezeichnet.

	Essigsäureanhydrid + H_2SO_4	Acetylchlorid	Acetylbromid
Cellulose	Celluloseoctoacetat	Acetchlorcellulose	Acetbromcellulose
Stärke	Dextrinacetate	—	—
Maltose	*Maltoseoctoacetat	*Acetchlormaltose	Acetbrommaltose
Lactose	Lactoseoctoacetat	*Acetchlorlactose	Acetbromlactose
Glucose	α -Glucosepentaacetat	*Acetchlorglucose	*Acetbromglucose
α -Methylglucosid	* α -Pentaacetylglucose		

Acetbromglucose. B. aus 5 g Glucose und 25 g Acetylbromid bei gelindem Erwärmen. Durch Lösen des getrockneten Sirups in h. Lg. resultieren nadelförmige Rosetten, ll. in Xylol, F. 88—89° (unkorr.). — *Acetchlorglucose* konnte auf gleichem Wege hergestellt, nicht in krystallinischem Zustand erhalten werden. — *Acetchlormaltose*. Glänzendes weißes Pulver, nicht krystallisierbar. F. der rohen M. ca. 65° (unsharp). L. in Ä., Bzl., Toluol, Xylol, A. — *Octoacetylmaltose*. B. aus Maltose (5 g) und Essigsäureanhydrid (25 ccm) + H_2SO_4 (0,25 ccm). Aus A. mit W. aus-

gefällt, resultiert ein weißes, amorphes Pulver. — *Acetylchlorlactose*. B. aus 5 g Lactose und 20 cem Acetylchlorid. Glänzendes, weißes Pulver, welches nicht kristallisiert; l. in Bzl., Xylol, A., wl. in PAe. u. Lg. — α -*Pentacetylglucose*. B. aus α -Methylglucosid (2 g) und Essigsäureanhydrid (10 cem) + H_2SO_4 (0,5 cem). Weiße Nadeln vom F. 111—112°. Identisch mit der aus Glucose erhaltenen Verb. — Bei der Einw. von Acetylbromid auf α -Methylglucosid resultiert ein noch nicht näher identifizierter Sirup. Inulin gibt mit Acetylbromid ebenfalls einen nicht identifizierten Sirup. Zum Schluß ist die Literatur über Acetolyse der Kohlenhydrate zusammengestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1763—69. Juli. [22/5.] Columbia Univ. and the HARRIMAN Research Lab. Chem. Lab.) STEINHORST.

Carl O. Johns, *Untersuchungen über Purine*. XVII. *Über eine neue Synthese von Alkylaminopurinen*. Über 2-Oxy-8-thiopurin, 2-Oxy-8-methylmercaptopurin, 2-Oxy-8-methylaminopurin und 2-Oxy-6,9-dimethyl-8-thiopurin. (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 20. 153; C. 1915. I. 1321.) Durch Erhitzen von 2-Oxy-5,6-diaminopyrimidin (I.) mit Thioharnstoff auf 180—185° erhält man 2-Oxy-8-thiopurin (II.), Prismen, die bei 300° noch nicht schm.; l. in verd. NH_3 , durch Essigsäure aus dieser Lsg. fällbar, wl. in organischen Lösungsmitteln. Löst man diese Verb. in wss.-alkoh. NaOH und erwärmt mit CH_3J , so entsteht 2-Oxy-8-methylmercaptopurin (III.), Prismen, Zers.-Punkt oberhalb 260°, wl. in W. und organischen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen letztgenannter Verb. mit wss. Methylamin auf 100° wird Methylmercaptan abgespalten, und es resultiert 2-Oxy-8-methylaminopurin (IV.),



krystallinische, bei 300° nicht schm. M., swl. in W. u. organischen Lösungsmitteln, l. in verd. NaOH. — Durch Erhitzen von 2-Oxy-4-methyl-5-amino-6-methylaminopyrimidin (V.) mit Thioharnstoff auf 170—180° erhält man 2-Oxy-6,9-dimethyl-8-thiopurin (VI.), Pulver; l. in h. verd. NH_3 , durch Essigsäure aus dieser Lsg. fällbar, wl. in A., W. (Journ. of Biol. Chem. 21. 319—23. Juni. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

Julius Berend Cohen und Wallace Jennings Murray, *Studien über Stellung. Nitrierungsprodukte des 3-Chlor-5-bromtoluols*. Führt man Cl und Br in verschiedener Reihenfolge in Acet-p-toluidid ein, so erhält man beim Entamidieren des halogenierten Toluidins dasselbe 3-Chlor-5-bromtoluol (vgl. WOHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3474; C. 1911. I. 309). Beim Nitrieren tritt die erste Nitrogruppe in die 6-Stellung, denn das Nitroderivat gibt beim Reduzieren 3-Chlor-5-brom-6-toluidin. Die Stellung der zweiten Nitrogruppe konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, doch spricht der hohe F. für eine symm. Struktur, so daß die zweite o-Stellung zum CH_3 ersetzt sein dürfte. — 3-Bromacet-p-toluidid, aus 50 g Acet-p-toluidid in 100 cem Eg. und 20 cem konz. HCl u. 18 cem Br beim Stehen über Nacht, Krystalle aus A., F. 117°. — 3-Chlor-4-toluidin, aus 50 g Acet-p-toluidin in 100 cem Eg. und 150 cem konz. HCl und 15 g $NaOCl_2$ in 40 cem W.; nach dem Stehen über Nacht kocht man 2 Stunden mit weiteren 100 cem konz. HCl, Kp.₁₀ 110°. — 3-Chlor-5-brom-4-toluidin, aus 3-Bromacet-p-toluidid in Eg. u. konz. HCl und $NaClO_3$ in W. (man hydrolysiert das Prod.) oder aus 3-Chlor-4-toluidin und Br in Eg., F. 63,5°. *Acetylderivat*, F. 199°. — 3-Chlor-5-bromtoluol, aus 15 g

3-Chlor-5-brom-4-toluidin in 50 ccm A. und 12 ccm konz. HCl u. 5 g NaNO₂ beim Erwärmen, F. 25°. — 3-Chlor-5-brom-6-nitrotoluol, aus 10 g 3-Chlor-5-bromtoluol und 30 ccm rauchende HNO₃ unterhalb 5°; nach erfolgter Lsg. gießt man auf Eis, farblose Nadeln aus 9 Tln. A. und 1 Tl. Bzl., F. 71° (Journ. Chem. Soc. London 105. 1907; C. 1914. II. 1145). — 3-Chlor-5-brom-6-toluidin, C₇H₇NCI₂Br, aus 3-Chlor-5-brom-6-nitrotoluol in konz. HCl und Sn oder aus Acet-o-toluidid beim Chlorieren mit NaOCl₂ und konz. HCl und darauffolgendem Bromieren in Chlf., F. 42°. — Diacetylderivat, C₁₁H₁₁O₂NCI₂Br, bei 2-stünd. Kochen der Base mit 4 Tln. Acetanhydrid erhalten, Nadeln aus Eg., F. 85°, liefert bei vorsichtiger Hydrolyse mit wss. NaOH das Monoacetylderivat, farblose Nadeln, F. 187°. — 3-Chlor-5-brom-2-toluidin, aus Acet-o-toluidid beim Bromieren in Eg. und darauffolgender Einw. von NaOCl₂ u. konz. HCl, Nadeln aus A., F. 60°; die beiden letzten Basen geben beim Entamidieren ebenfalls 3-Chlor-5-bromtoluol. — 3-Chlor-5-brom-2(?),6-dinitrotoluol, C₆H₂O₄N₂ClBr, aus 5 g 3-Chlor-5-brom-6-nitrotoluol in 15 ccm rauchender HNO₃ bei mehrstünd. Stehen, farblose Prismen aus A. + Bzl., F. 144°; alkoh. KOH spaltet leicht Halogen ab. — 3-Chlor-5-bromtrinitrotoluol, aus 4 g 3-Chlor-5-brom-6-nitrotoluol bei 2—3-stünd. Erhitzen mit 20 ccm rauchender HNO₃ und 20 ccm konz. H₂SO₄, Krystalle aus Eg., F. 211°; H₂S reduziert selbst in der Hitze nur sehr langsam; Alkali entfernt leicht das gesamte Halogen. (Journ. Chem. Soc. London 107. 847—51. Juni. [11/5.] Leeds. Univ.)

FRANZ.

A. F. Holleman und Frl. J. M. A. Hoefflake, Über die Nitrierung von Phenyläthylchlorid, C₆H₅·CH₂·CH₂·Cl. Eine Nachprüfung der Verss. von v. BRAUN (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3050; C. 1913. II. 1963) über die Nitrierung von Phenyläthylchlorid ergab, daß nicht nur *p*-Nitrophenyläthylchlorid, sondern auch die *o*-Verb. in einer Menge von 30% gebildet wird. Dies konnte nachgewiesen werden durch alkal. Oxydation der Nitrierungsprod., wobei *p*- u. *o*-Nitrobenzoesäure gebildet werden. Wahrscheinlich enthält das Nitrierungsprod. auch die *m*-Verb. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 34. 261—64. [17/4.] Organ.-chem. Lab. Univ. Amsterdam.)

SCHÖNFELD.

A. F. Holleman, Nitrierung von *p*-Bromtoluol. 2-Nitro-4-bromtoluol, F. 45,5°, E. 43,6°, n_D²⁰ = 1,5750. — 3-Nitro-4-bromtoluol, F. 33°, E. 31°, n_D²⁰ = 1,5682. Es wurde die Erstarrungskurve der beiden Isomeren bestimmt. Die Nitrierung von *p*-Bromtoluol konnte nicht quantitativ verfolgt werden infolge der B. von Nebenprod. Das Nitrierungsprod. enthält mehr 2-Nitro-4-bromtoluol als 3-Nitro-bromtoluol. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 34. 283—88. [1/6.] Organ.-chem. Lab. Univ. Amsterdam.)

SCHÖNFELD.

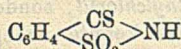
Michele Gina, Untersuchungen über aromatische Nitroderivate. IV. Löslichkeit einiger Nitroderivate des Toluols und Benzols in festem Zustande. (Forts. von S. 599.) In gleicher Weise wie früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1718; C. 1914. II. 216) hat Vf. noch mehrere binäre Systeme untersucht. Von den hier behandelten Fällen zeigt nur das System 2,4,6-Trinitrotoluol-3,4,6-Trinitrotoluol einen klaren Fall der B. einer im fl. Zustande dissoziierten Verb. Wegen der Langsamkeit, mit der sich die Verb. bildet, wurde hier, wie in den früheren Fällen ein metastabiles Feld erhalten. Es wurden zwei eutektische Temp. gefunden. Bei den Systemen *p*-Nitrotoluol-2,6-Dinitrotoluol, *p*-Nitrotoluol-2,4,6-Trinitrotoluol u. 2,4,6-Trinitrotoluol-1,3-Dinitrobenzol ist der parallel der Abszissenachse verlaufende Teil der Kurve sehr viel kleiner, u. es ist nicht möglich, durch die thermische Analyse die Zus. der Additionsverb. zu ermitteln, doch bildet sich eine solche offenbar. Die Kurven der Systeme *p*-Nitrotoluol-1,3-Dinitrobenzol, 2,4-Dinitrotoluol-1,3-Dinitro-

benzol und *p*-Nitrotoluol-Diphenylamin zeigen ein einfaches Eutektikum. Der letztgenannte Fall zeigt, daß die zwischen verschiedenen Nitroverb. u. Diphenylamin beobachteten Färbungen nicht mit der B. einer Additionsverb. zusammenhängen.

2,4,6-Trinitrotoluol-3,4,6-Trinitrotoluol. In diesem System bildet sich eine Additionsverb. aus 3 Mol. der ersteren u. 2 Mol. der letzteren Verb. Das Eutektikum zwischen *2,4,6-Trinitrotoluol* und der Additionsverb. schm. bei 56,75°, das zwischen der Additionsverb. und *3,4,6-Trinitrotoluol* bei 58,2°. In dem System *p-Nitrotoluol-2,6-Dinitrotoluol* findet eine Addition statt, doch läßt sich die Zus. der Verb. nicht bestimmen. Für 3 Mol. Mononitrotoluol und 2 Mol. Dinitrotoluol fallen F. der Verb. und des Eutektikums zwischen der Verb. und Mononitrotoluol zusammen. In dem System *p-Nitrotoluol-2,4,6-Trinitrotoluol* deutet der Verlauf der Kurve auf die B. einer Additionsverb. aus 3 Mol. Mononitroverb. und 2 Mol. Trinitroverb., aber wie im vorhergehenden Fall treffen F. der Verb. u. des Eutektikums zwischen Verb. und Trinitrotoluol zusammen. Auch in dem System *2,4,6-Trinitrotoluol-1,3-Dinitrobenzol* bildet sich eine Additionsverb., und zwar aus je 1 Mol. beider Komponenten. Die drei übrigen Systeme zeigen ein einfaches Eutektikum. Die Erstarrungspunkte der Eutektika sind für *p-Nitrotoluol-1,3-Dinitrobenzol*: 29,5°, für *2,4-Dinitrotoluol-1,3-Dinitrobenzol*: 42,9° u. für *p-Nitrotoluol-Diphenylamin*: 18,5°. (Gazz. chim. ital. 45. I. 557—66. 18/6. [19/3.] Mailand. Chem. Lab. d. Società d'Incoraggiamento.)

POSNER.

Anna Mannessier, *Über Thiosaccharin*. Ebenso wie in anderen analogen Imiden (Gazz. chim. ital. 44. I. 703; C. 1914. II. 1151) läßt sich auch im Saccharin der Sauerstoff der CO-Gruppe mit Hilfe von P_2S_5 durch Schwefel ersetzen. Das entstehende *Thiosaccharin* von nebenstehender Formel hat saure Eigenschaften. Bei den verschiedensten Rkk., auch bei der Acetylierung und teilweise bei der Methylierung wird der Schwefel wieder von Sauerstoff verdrängt, so daß die entsprechenden Derivate des Saccharins entstehen.



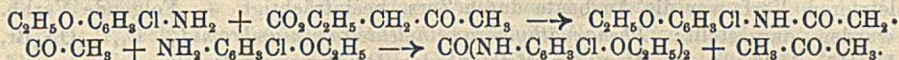
Saccharin liefert mit Phosphorpentasulfid bei 180—220° *Thiosaccharin*, $C_7H_5O_3 \cdot S_2N$, von obiger Formel. Goldgelbe, prismatische Nadeln aus Bzl. oder anderen Lösungsmitteln. F. 180°, wl. in k. W. Schmeckt stark bitter. Wird von Ammoniak und Alkalicarbonaten in der Kälte unverändert, von Alkalien unter teilweiser B. von Saccharin gelöst. Die Lsgg. sind gelb bis orangegeb. Beim Erwärmen entstehen die gleichen Prodd. wie aus Saccharin. Liefert mit Essigsäureanhydrid *Acetylsaccharin*, F. 198°. — $(NH_2)C_7H_5O_3S_2N$. Hellgelbe Nadeln, l. in k. W. — $NaC_7H_4O_3S_2N$. Hellgelbe Schuppen, sl. in W. — $AgC_7H_4O_3S_2N$. Hellgelber Nd., unl. in W. und A., F. 250—255°. — *Pyridinsalz*, $C_{12}H_{11}O_3N_2S_2$. Grünlichgelbe Pyramiden aus A., F. 152°. — *Methylthiosaccharin*, $C_8H_7O_2NS_2$. Aus *Thiosaccharin* und Dimethylsulfat in sd. Bzl. Farblose, prismatische Krystalle aus A. oder Bzl. F. 221°. Ist geschmacklos.

Saccharin liefert mit P_2S_5 als Nebenprod., unter anderen Bedingungen aber auch als Hauptprodukt noch eine stickstofffreie, rote Verb. vom F. 98°, die noch näher untersucht werden soll. (Gazz. chim. ital. 45. I. 540—52. 18/6. [Mai.] Pavia. Inst. f. allgem. Chemie.)

POSNER.

Winifred Grace Hurst und **Jocelyn Field Thorpe**, *Die Bildung chlorierter Amine bei der Reduktion von Nitroverbindungen*. Bei der Darst. großer Mengen Phenacetin nach HINSBERG (LIEBIGS Ann. 305. 278; C. 99. I. 1074) wurden erhebliche Mengen eines Chlorphenacetins, und zwar 3-Chloracet-*p*-phenetidid, als Nebenprod. erhalten. Letzteres entsteht unter geeigneten Bedingungen fast allein, während reines *Phenacetin* bei Anwendung von verd. HCl bei der Reduktion des

p-Nitrophenetols erhalten wird. Das von ORTON und KING (Journ. Chem. Soc. London 99. 1190; C. 1911. II. 542) beschriebene 3-Chloracet-p-phenetidid ist identisch mit der 2-Chlorverb. von REVERDIN u. DÜRING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 155; C. 99. I. 615), deren Konstitution sichergestellt ist; die Chlorierung derartiger Amine kann also nicht über das Chloramin gehen, da das Chlor in die m-Stellung zum Amin tritt. Dagegen dürfte die Chlorierung bei der Reduktion von Nitroverb., wie GABRIEL u. STELZNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 305) angenommen haben, über das Hydroxylaminderivat und Chloramin verlaufen. Das in gleicher Weise entstehende 3-Chlor-p-anisidin wird im Gegensatz zum Äthyläther durch $AlCl_3$ nicht in das Phenol verwandelt. Diese gechlorten Basen geben beim Erhitzen mit Acetessigester keine Chinolinderivate (EWINS, KING, Journ. Chem. Soc. London 103. 104; C. 1913. I. 1519), sondern symm. Carbamide:



Experimentelles. 3-Chlor-p-phenetidin, $C_8H_{10}ONCl$, aus 100 g p-Nitrophenetol, 200 g Sn und 500 ccm konz. HCl ohne Kühlung, farblose Nadeln aus PAe., F. 24°, Kp.₇₆₀ 161,5°, sehr empfindlich gegen Luft, mit Dampf flüchtig, kann einer essig-sauren Lsg. durch Ä. entzogen werden (Trennung vom chlorfreien Amin); Hydrochlorid, Nadeln aus 20%ig. HCl, F. 225° (Zers.). — 3-Chloracet-p-phenetidid, $C_{10}H_{12}O_2NCl$, aus der Base in verd. Essigsäure beim Schütteln mit Acetanhydrid, Prismen aus Bzl., F. 97°. — 3-Chlor-4-acetylaminophenol, $C_8H_8O_2NCl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, aus 5 g 3-Chloracet-p-phenetidid in 15 ccm Bzl. u. 5 g $AlCl_3$, Prismen aus Chlf., F. 121°. — 3-Chlor-p-anisidin, C_7H_8ONCl , analog der Äthoxyverb. dargestellt, farblose Fl., Kp.₃₁ 156°. — Acetylderivat, $C_9H_{10}O_2NCl$, Prismen aus Bzl., F. 114°. — 2-Chlor-4-äthoxybenzolo-β-naphthol, $C_{18}H_{15}O_2N_2Cl = C_2H_5O \cdot C_6H_3Cl \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, aus diazotiertem 3-Chlor-p-phenetidin und alkal. β-Naphthol, rote Nadeln aus Eg., F. 140°. — symm.-Di-2-chlor-4-äthoxyphenylcarbamid, $C_{17}H_{18}O_3N_2Cl_2 = CO(NH \cdot C_6H_3Cl \cdot OC_2H_5)_2$, aus 15 g 3-Chlor-p-phenetidin u. 5 g Acetessigester bei 200–210° in wenigen Minuten oder aus Harnstoff u. 3-Chlor-p-phenetidin bei 170°, Nadeln aus Xylol, F. 235°, Kp. 287°, wl. in organischen Fl. — symm.-Di-2-chlor-4-äthoxyphenylcarbamid, $C_{18}H_{10}O_3N_2Cl_2 = CO(NH \cdot C_6H_3Cl \cdot OH)_2$, aus symm.-Di-2-chlor-4-äthoxyphenylcarbamid in Xylol beim Erwärmen mit $AlCl_3$, mkr. Nadeln aus A., F. 251°. — Diacetylderivat, $C_{17}H_{14}O_4N_2Cl_2$, mit sd. Acetanhydrid erhalten, Prismen aus A., F. 227°. — symm.-Di-3-chlor-4-äthoxyphenylcarbamid, $C_{17}H_{18}O_3N_2Cl_2$, aus 2-Chlor-p-phenetidin und Acetessigester bei 200–210°, Nadeln aus A., F. 211°. — 2-Chlor-p-phenetidid, aus p-Nitrophenetol beim Chlorieren mit $KClO_3$ und HCl und Reduzieren des Prod. (Journ. Chem. Soc. London 107. 934–41. Juli. [26/5.] South Kensington. The Imperial College of Science and Technol.) FRANZ.

Joh. Pinnow, Die Sulfurierung des Hydrochinons. Die Sulfurierung des Hydrochinons ist, sofern die B. von Disulfosäure vermieden wird, ein umkehrbarer und bei beträchtlichem Überschuß an H_2SO_4 für Hydrochinon u. seine Monosulfosäure monomolekularer Prozeß. Die Spaltung der Hydrochinonmonosulfosäure wird weder von den Ionen der H_2SO_4 , noch von der undissoziierten S. in ihrer Gesamtheit bewirkt. Nur der Anteil der H_2SO_4 , der sich in Form von Dihydrat u. Monohydrat in Lsg. befindet, dürfte Hydrochinonsulfosäure hydrolysieren. Da das bei der Sulfurierung des Hydrochinons entstehende W. den Prozeß stark verzögert, übermäßig ausgedehntes Erhitzen zur B. von Nebenprodd. (Oxydation des Hydrochinons auf Kosten der H_2SO_4) und ein starker H_2SO_4 -Überschuß zur Disulfosäure führt, empfiehlt sich für die Darst. der Monosulfosäure Sulfurierung mit einem geringen H_2SO_4 -Überschuß im Vakuum zum Zwecke möglichen Absaugens des Reaktions-

wassers. Hydrochinondisulfosäure wird bei 100° nur äußerst langsam gespalten. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 380—88. 1/8. 1915. [12/12. 1914.] Bremen.) BYK.

Walter A. Jacobs und Michael Heidelberger, *Die quartären Salze des Hexamethylentetramins. VI. Halogenäthyläther und -ester und ihre Hexamethylentetraminiumsalze.* (Fortsetzung von S. 659.) Hexamethylentetraminiumsalze von Chloräthyläthern oder -estern wurden nicht erhalten, da die untersuchten Cl-Verbb. mit Hexamethylentetramin nicht reagierten. Dagegen gelang die Darst. von Hexamethylentetraminiumsalzen von Bromäthyläthern und -estern; doch reagierten auch diese nur schwer mit Hexamethylentetramin, und es war erforderlich, die Komponenten entweder in Chlf.-Lsg. mehrere Monate bei Zimmertemp. stehen oder sie in Toluollsg. bei der Siedetemp. des Toluols aufeinander einwirken zu lassen. Bei letzterem Verf. war die Ausbeute durch Zers. beeinträchtigt. — Folgende Verb. wurden dargestellt: *Phenoxyäthylhexamethylentetraminiumbromid*, $C_{14}H_{21}ON_4Br$, F. 151—152°, ll. in W. — *o-Methylphenoxyäthylhexamethylentetraminiumbromid*, $C_{15}H_{23}ON_4Br$, Prismen, F. 185°, wl. in W. — *m-Methylphenoxyäthylbromid*, $C_9H_{11}OBr$, aus m-Kresol, wss.-alkoh. NaOH u. Äthylenbromid; farbloses Öl, Kp_{14} 136—137°. — *m-Methylphenoxyäthylhexamethylentetraminiumbromid*, $C_{15}H_{23}ON_4Br$, F. 155—156°, ll. in W. — *p-Methylphenoxyäthylhexamethylentetraminiumbromid*, $C_{15}H_{23}ON_4Br$, F. 176°. — *α-Naphthoxyäthylbromid*, $C_{12}H_{11}OBr$, aus α-Naphthol, wss.-alkoh. NaOH und Äthylenbromid; hexagonale Platten aus Lg., F. 25°, $Kp_{0.8}$ 154—156°, ll. in Bzl., wl. in k. A. — *α-Naphthoxyäthylhexamethylentetraminiumbromid*, $C_{18}H_{23}ON_4Br$, Platten, F. ca. 175° unter Zers., swl. in W. — *β-Naphthoxyäthylhexamethylentetraminiumbromid*, $C_{18}H_{23}ON_4Br$, Blättchen aus Chlf. mit $\frac{1}{2}$ Mol. $CHCl_3$; Zers.-Punkt ca. 180°, swl. in W.

2,4,6-Trichlorphenoxyäthylbromid, $C_8H_6OCl_3Br$, aus s-Trichlorphenol, wss.-alkoh. NaOH und Äthylenbromid; Krystalle aus absol. A., F. 47—48°, ll. in Ä., wl. in k. A. — *2,4,6-Trichlorphenoxyäthyl-dimethylamin*, $C_{10}H_{12}ONCl_3$, aus letztgenannter Verb. in Bzl. und wss. Dimethylamin; das Chlorhydrat, $C_{10}H_{12}ONCl_3 \cdot HCl$, bildet Nadeln vom F. 187—189° und ist ll. in W. und A. — *2,4,6-Trichlorphenoxyäthylpiperidin*, $C_{13}H_{16}ONCl_3$, aus 2,4,6-Trichlorphenoxyäthylbromid in Bzl. u. Piperidin; das Chlorhydrat, $C_{13}H_{16}ONCl_3 \cdot HCl$, hat F. 188—189° und ist ll. in W. und A. — *p-Bromphenoxyäthylbromid*, $C_8H_8OBr_2$, aus Phenoxyäthylbromid und Br in Chlf.; Rhomben aus absol. A., F. 56—57°, ll. in Bzl., Ä., wl. in k. A. — *p-Bromphenoxyäthylhexamethylentetraminiumchlorid*, $C_{14}H_{20}ON_4Br_2$, Zers.-Punkt 185—186°, wl. in W. — *Tribrom-p-methylphenoxyäthylbromid*, $C_9H_8OBr_4 = CH_3 \cdot C_6HBr_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, aus Tribrom-p-kresol, wss.-alkoh. NaOH und Äthylenbromid; Krystalle aus Eg., F. 50—51°, ll. in Bzl., wl. in k. A. — *Tribrom-p-methylphenoxyäthylhexamethylentetraminiumbromid*, $C_{15}H_{20}ON_4Br_4$, F. 181°, wl. in W. — *Tribrom-p-methylphenoxyäthylpiperidin*, $C_{14}H_{18}ONBr_3$, aus Tribrom-p-methylphenoxyäthylbromid und Piperidin in Bzl.; das Bromhydrat, $C_{14}H_{18}ONBr_3 \cdot HBr$, Krystalle aus absol. A., schm. unter Zers. bei 223—230° und ist zll. in W. — *Tetrabrom-p-methylphenoxyäthylbromid*, $C_9H_7OBr_5$, aus Tetrabrom-p-kresol, wss.-alkoh. NaOH und Äthylenbromid; Nadeln aus Eg., F. 106—107,5°.

o-Acetaminophenoxyäthylbromid, $C_{10}H_{12}O_2NBr$, aus o-Acetaminophenol, wss.-alkoh. NaOH u. Äthylenbromid; Nadeln aus absol. A., F. 90°, ll. in Bzl., l. in Ä. — *o-Acetaminophenoxyäthylhexamethylentetraminiumbromid*, $C_{16}H_{24}O_2N_5Br$, F. ca. 160°, l. in W. — *o-Aminophenoxyäthylbromid*, $C_8H_{10}ONBr$, aus o-Acetaminophenoxyäthylbromid durch Verseifung mittels HBr; Blättchen aus Lg., F. 36—37°; das Bromhydrat, $C_8H_{10}ONBr \cdot HBr$, Nadeln aus absol. A., schm. bei 193—198° unter Zers. — *o-Aminophenoxyäthylpiperidin*, $C_{13}H_{20}ON_2$, aus o-Acetaminophenoxyäthylbromid durch Erwärmen mit Piperidin in Benzollsg. u. Verseifung des Reaktionsprod. mit

wss.-alkoh. HCl; fast farblose Platten aus Lg., F. 69—70°, ll. in A., Ä.; das Chlorhydrat, $C_{13}H_{20}ON_2 \cdot HCl$, Prismen aus absol. A., hat F. 184—185,5° u. ist ll. in W., h. A. — *p*-Acetaminophenoxyäthylhexamethylentetraminiumbromid, $C_{10}H_{24}ON_5Br$, F. 196—198°, wl. in W. — 2-Bromäthoxybenzoesäuremethylester, $C_{10}H_{11}O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, aus Methylsalicylat, wss.-alkoh. NaOH u. Äthylenbromid; durchsichtige Platten aus absol. A., F. 38°, Kp.₂₀ 186—188°, unl. in W., ll. in organ. Lösungsmitteln. — 2-Bromäthoxybenzamid, $C_9H_{10}O_2NBr$, aus Salicylsäureamid, $NaOC_2H_5$ und Äthylenbromid; Nd., aus Chlf.-Lsg. durch Lg. fällbar, F. 112—114°. — Salicylsäureamidäthylenäther, $C_{16}H_{16}O_4N_2 = (\cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2)_2$, aus Salicylsäureamid, Na-Äthylat und Äthylenbromid als Nebenprod.; Krystalle aus Eg., F. 211,5°.

Acetoxyäthylhexamethylentetraminiumbromid, $C_{10}H_{19}O_2N_4Br$, Nadeln aus Chlf., F. 172—173°, ll. in W. — Benzoyloxyäthylhexamethylentetraminiumbromid, $C_{15}H_{21}O_3N_4Br$, Nadeln aus Toluol, F. 164—165°, zwl. in W. — Bromäthyl-*p*-nitrobenzoat, $C_6H_5O_2NBr = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, aus *p*-Nitrobenzoylchlorid in Äthylenbromhydrin; gelbliche, rhombische Krystalle aus absol. A., F. 47—50°, ll. in Ä., Bzl. — *p*-Nitrobenzoyloxyäthylhexamethylentetraminiumbromid, $C_{15}H_{20}O_3N_5Br$, Blättchen aus Toluol, F. 190—191°, wl. in W. — *p*-Nitrobenzoyloxyäthylhexamethylentetraminiumjodid, $C_{15}H_{20}O_3N_5J$, gelbe Platten, F. 176—178°, swl. in k. W. — Bromäthylacetosalicylat, $C_{11}H_{11}O_4Br = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, aus Acetosalicylsäurechlorid u. Äthylenbromhydrin in Pyridin; aromatisch riechende Platten aus absol. A., F. 62°, Kp._{0,7} 150—160°, ll. in Ä., Bzl. — Bromäthylaceto-*p*-kresotinat, $C_{12}H_{13}O_4Br$, aus Aceto-*p*-kresotinsäurechlorid in Ä. u. Äthylenbromhydrin in Pyridin; Nadeln aus Toluol, F. 63°, wl. in Lg., ll. in Bzl. — Bromäthylanisat, $C_{10}H_{11}O_3Br$, aus Anissäurechlorid und Äthylenbromhydrin; Kp._{0,5} 140°, Kp._{1,4} 189—191°. — Bromäthyl-*m*-chloracetaminomethylbenzoat, $C_{12}H_{13}O_3NClBr = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, aus *m*-Chloracetaminomethylbenzoylchlorid in Chlf. und Äthylenbromhydrin in Pyridin; blaßgelbe Prismen aus absol. A., F. 107—108,5° (Journ. of Biol. Ch. 21. 439—53. Juni. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

Walter A. Jacobs und Michael Heidelberger, *Die quartären Salze des Hexamethylentetramins. VII. ω -Halogenderivate aliphatisch-aromatischer Ketone und ihre Hexamethylentetraminiumsalze.* Durch Vermischen von ω -Brom- und ω -Jodacetophenon mit Hexamethylentetramin in Chlf.-Lsg. wurden neue Hexamethylentetraminiumsalze bereitet; ferner wurden eine Reihe neuer Halogenketone dargestellt. — Folgende Verbb. wurden erhalten: ω -Bromacetophenonoximhexamethylentetramin, $C_{14}H_{20}ON_5Br$, Krystalle aus Chlf., F. 139° unter Zers. — *p*-Tolylbrommethylketonhexamethylentetramin, $C_{15}H_{21}ON_4Br$, Prismen, F. 148—149°, ll. in W., Chlf. — *p*-Tolyljodmethylketon, $C_6H_5OJ = CH_2J \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, aus *p*-Tolylchloromethylketon und NaJ in Aceton; Nadeln aus 95%ig. A., F. 42—43°, ll. in organischen Lösungsmitteln. — *p*-Tolyljodmethylketonhexamethylentetramin, $C_{15}H_{21}ON_4J$, farblose Nadeln, F. 157—158°, swl. in k. W. — *o*-Xyllylbrommethylketon, $C_{10}H_{11}OBr = CH_2Br \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, aus *o*-Xylol, Bromacetyl bromid und $AlCl_3$ in CS_2 ; Nadeln aus Lg., F. 62°. — *o*-Xyllylbrommethylketonhexamethylentetramin, $C_{15}H_{23}ON_4Br$, F. 137—138°. — *m*-Xyllylbrommethylketon, $C_{10}H_{11}OBr$, aus *m*-Xylol, Bromacetyl bromid und $AlCl_3$ in CS_2 ; farblose Blättchen aus Lg., F. 42—43°, ll. in organischen Lösungsmitteln. — *m*-Xyllylbrommethylketonhexamethylentetramin, $C_{14}H_{23}ON_4Br$, Nadeln, aus Chlf.-Lsg. durch Aceton fällbar, F. 145—146°. — *p*-Äthylphenylbrommethylketon, $C_{10}H_{11}OBr = CH_2Br \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$, aus Äthylbenzol, Bromacetyl bromid und $AlCl_3$ in CS_2 ; Plättchen, F. 33—34°, ll. in organischen Lösungsmitteln. — *p*-Äthylphenylbrommethylketonhexamethylentetramin, $C_{15}H_{23}ON_4Br$, Prismen, F. 146—147° unter Zers. —

Mesitylbrommethylketon, $C_{11}H_{13}OBr = CH_2Br \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_3$, aus *s*-Trimethylbenzol, Bromacetylbromid und $AlCl_3$ in CS_2 ; farblose Platten, F. 55—56°.

o-Brom-*m*-nitroacetophenonhexamethylentetramin, $C_{14}H_{18}O_3N_5Br$, F. 157° unter Zers., wl. in k. W., A. — *p*-Acetaminophenylbrommethylketon, $C_{10}H_{10}O_2NBr = CH_2Br \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, aus Acetanilid, Bromacetylbromid und $AlCl_3$ in CS_2 ; Prismen aus Amylalkohol, F. 190—193° unter Zers.; wl. in k. Lösungsmitteln.

— *p*-Acetaminophenylbrommethylketonhexamethylentetramin, $C_{16}H_{22}O_2N_5Br$, Prismen, F. 194° unter Zers., wl. in W. — *p*-Aminophenylchlormethylketonhexamethylentetramin, $C_{14}H_{20}ON_5Cl$, gelbliches, mikrokrystallinisches Salz, unl. in W. — *3*-Acetamino-4-tolylbrommethylketon, $C_{11}H_{12}O_2NBr = CH_2Br \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, aus *o*-Acetoluidid, Bromacetylbromid u. $AlCl_3$ in CS_2 ; Nadeln aus Aceton, F. 167 bis 170°.

— *3*-Acetamino-4-tolylbrommethylketonhexamethylentetramin, $C_{17}H_{24}O_2N_5Br$, hellbraunes Pulver, Zers.-Punkt 150—155°, ll. in W. — *3*-Acetamino-4-tolyl- ω -jodäthylketon, $C_{12}H_{14}O_2NJ = CH_2J \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, aus *o*-Acetoluidid, β -Jodpropionylechlorid und $AlCl_3$ in CS_2 ; Nadeln aus Toluol, F. 142—143°, wl. in k. A.

— *3*-Acetamino-4-tolyl- ω -jodäthylketonhexamethylentetramin, $C_{18}H_{26}O_2N_5J$, F. 161—162° unter Gasentw., wl. in W. — *3*-Acetamino-4-methylbenzoesäure, $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$, durch Oxydation von *3*-Acetamino-4-tolyl- ω -jodäthylketon mit $KMnO_4$ in Acetonlsg.; Nadeln aus Eg., F. 279—281°.

— *p*-Anisylbrommethylketonhexamethylentetramin, $C_{15}H_{21}O_2N_4Br$, gelbliche Krystalle, F. 172° unter Zers., wl. in W. — *p*-Phenethylbrommethylketonhexamethylentetramin, $C_{16}H_{23}O_2N_4Br$, gelbliche Prismen, F. 159° unter Zers., wl. in W. — β -Bromacetylchinaldin, $C_{12}H_{10}ONBr = C_6H_4 \begin{matrix} CH \cdot C \cdot CO \cdot CH_2Br \\ | \\ N - C \cdot CH_3 \end{matrix}$, aus β -Acetylchinaldin und Br

in konz. HBr; farblose Rhomben aus CH_3OH , F. 102—103°, ll. in Ä. — β -Bromacetylchinaldinhexamethylentetramin, $C_{18}H_{22}ON_5Br$, F. ca. 170° unter Zers., wl. in W. (Journ. of Biol. Chem. 21. 455—64. Juni. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

Walter A. Jacobs und Michael Heidelberger, *Die quartären Salze des Hexamethylentetramins. VIII. Verschiedene Substanzen mit aliphatisch gebundenem Halogen und die von ihnen sich ableitenden Hexamethylentetraminiumsalze*. Es werden eine Reihe neuer Alkylhalide, Halogenacylester und Chloracetaminoverbb. und entsprechende Hexamethylentetraminiumsalze beschrieben. — Folgende Verbb. wurden erhalten: *Oxyäthylhexamethylentetraminiumjodid*, $C_8H_{17}ON_4J$, Nadeln aus Chlf., F. 157° unter Zers., ll. in W. — γ -Chlorpropylhexamethylentetraminiumbromid, $C_9H_{19}N_4ClBr$, Prismen, F. 180—183° unter Zers., ll. in W. — γ -Oxypropylhexamethylentetraminiumjodid, $C_9H_{19}ON_4J$. — *Cetylhexamethylentetraminiumjodid*, $C_{22}H_{45}N_4J$, Krystalle aus absol. A., F. 131—157°, unl. in k. W. — *Phenyläthyljodid*, C_8H_9J , aus Phenyläthylchlorid und NaJ in Aceton; Kp.₂₈ 104,5—130,5°. — *Phenyläthylhexamethylentetraminiumjodid*, $C_{14}H_{21}N_4J$, blaßgelbe Würfel, F. 159° unter Zers. — *o*-Jodbenzylhexamethylentetraminiumbromid, $C_{13}H_{15}N_4BrJ$, Krystalle, Zers.-Punkt 173—175°, wl. in W.

Carbäthoxyäthylhexamethylentetraminiumjodid, $C_{11}H_{21}O_2N_4J$, aus β -Jodpropionsäureäthylester und Hexamethylentetramin in Chlf.; Blättchen, F. 137—138° unter Zers., ll. in W. — *sek. Octylbromacetat*, $C_{10}H_{19}O_2Br$, aus *sek.* Octylalkohol und Bromacetylbromid; Kp.₁₈ 137°. — *Bornylbromacetathexamethylentetramin*, $C_{18}H_{31}O_2N_4Br$, Krystalle, F. 178—181°, wl. in W. — *Menthylbromacetathexamethylentetramin*, $C_{18}H_{33}O_2N_4Br$, F. 153—154°, zwl. in W. — *Phenylbromacetathexamethylentetramin*, $C_{14}H_{19}O_2N_4Br$, F. 149—150° unter Zers., ll. in W. — *Tribrom-p-kresylbromacetat*, $C_9H_9O_2Br_4$, aus Tribrom-p-kresol in NaOH und Bromacetylbromid; Prismen aus absol. A., F. 61°. — *o*-Nitrophenylbromacetat, $C_8H_9O_4NBr$, aus *o*-Nitrophenol, NaOH und Bromacetylbromid; Krystalle aus absol. A., F. 56°. — *o*-Nitrophenylbromacetat-

hexamethylentetramin, $C_6H_{12}O_4N_4Br$, Prismen aus Chlf., F. 149—150° unter Zers., l. in W. unter Zers. — *Benzolazo- β -naphthylchloracetat*, $C_{18}H_{15}O_2N_2Cl$, aus Benzolazo- β -naphthol und Chloracetylchlorid in Toluol; orangefarbige Nadeln aus absol. A., F. 127—128°, ll. in Ä., Bzl. — *Oxyäthylanisat*, $C_{10}H_{12}O_4$, aus Anisoylchlorid in Chlf. und Äthylenglykol in Pyridin; Kp._{0,4} 149—150°. — *Äthylenanisat*, $C_{18}H_{18}O_6$, als Nebenprod. bei der Darst. von Oxyäthylanisat; Prismen aus Eg., F. 117°, wl. in k. A., Ä., ll. in Bzl. — *Chloracetoxyäthylanisat*, $C_{19}H_{15}O_5Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, aus Oxyäthylanisat und Chloracetylchlorid in Bzl.; Krystalle aus absol. A., F. 46°, Kp._{0,5} 170—175°, ll. in Bzl. — *Chloracetoxyäthylanisathexamethylentetramin*, $C_{18}H_{25}O_5N_4Cl$, hygroskopische Krystalle, F. 70—90°, ll. in W., A.

ω -Chloracetaminoacetophenon, $C_{10}H_{10}O_2NCl$, aus ω -Aminoacetophenon und Chloracetylchlorid in Toluol; Schuppen aus verd. A., F. 124—126,5°, wl. in k. Bzl., sl. in Chlf. — *ω -Chloracetaminoacetophenonhexamethylentetramin*, $C_{16}H_{22}O_2N_6Cl$, Plättchen, F. 149—150°, ll. in W., A. — *Chloraceteleukoauramin*, $C_{19}H_{24}ON_5Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]$, aus Leukoauramin und Chloracetylchlorid in Bzl. + Toluol bei Ggw. von NaOH; fast farblose Platten und Nadeln aus 95%ig. A., F. 164°, ll. in Chlf., unl. in Ä. — *Chloraceteleukoauraminhexamethylentetramin*, $C_{25}H_{30}ON_7Cl$, blaßgelbe, krystallinische M., F. 175°, wl. in W. — *Chloracetyltriphenylmethylamin*, $C_{31}H_{18}ONCl$, aus Triphenylmethylamin und Chloracetylchlorid in Bzl.; schneeweiße Krystalle aus Toluol, F. 201—202,5°, ll. in Chlf., wl. in A. — *Chloracetyltriphenylmethylaminhexamethylentetramin*, $C_{27}H_{30}ON_6Cl$, durchsichtige Würfel, F. 194—195° unter Zers., wl. in W. — *β -Acetyl- α -chloracetyl- α -phenylhydrazinhexamethylentetramin*, $C_{18}H_{22}O_2N_6Cl$, Nadeln, F. 192—193°. — *β -Chloracetyl- α , α -phenylbenzylhydrazin*, $C_{15}H_{15}ON_2Cl$, aus α , α -Phenylbenzylhydrazin und Chloracetylchlorid in Toluol; Krystalle aus CH_3OH , F. 113°, ll. in organischen Lösungsmitteln. — *β -Chloracetyl- α , α -phenylbenzylhydrazinhexamethylentetramin*, $C_{21}H_{27}ON_6Cl$, Krystalle, F. 145—146°, ll. in W. (Journ. of Biol. Chem. 21. 465—75. Juni. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

Gustav Heller, *Notiz über Acetotriketoheexamethylen*. Die von LEUCHS und SPERLING (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 140; C. 1915. I. 889) als Phloracetophenon beschriebene und von K. HOESCH (vgl. S. 598) aus Phloroglucin erhaltene Verb. ist mit dem vom Vf. erhaltenen *Acetotriketoheexamethylen* identisch. Es ist möglich, daß bei neuen Rkk. diese Substanz als Phloracetophenon reagieren kann; nach ihrem bisherigen Verhalten u. ihren Umsetzungen muß sie aber als Acetotriketoheexamethylen betrachtet werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1286—88. 24/7. [7/7.] Lab. für angew. Chem. u. Pharmazie d. Univ. Leipzig.) PFLÜCKE.

A. Tschirch und Cornelis de Jong, *Weitere Untersuchungen über den Bernstein (Succinit)*. Vf. haben zunächst die von AWENG vor 21 Jahren aus dem Bernstein isolierte *Succinoabietinsäure*, $C_{80}H_{120}O_5$, dem TSCHIRCHSchen Ausschüttlungsverf. unterworfen, wobei es sich herausstellte, daß in dieser S. ein Gemisch vorliegt. Zwei noch vorhandene Muster von Rohsuccinoabietinsäure wurden in Ä. gel. — Muster A ließ ca. 15%, Muster B ca. 10% ungel. zurück — und die äth. Lsg. mit 1%ig. Ammoniumcarbonatlsg. ausgeschüttelt. Die über das Bleisalz gereinigte S., die *Succoxyabietinsäure*, $C_{20}H_{30}O_4 = \overline{C \cdot O \cdot C_{19}H_{29}COOH}$, bildet ein weißes, amorphes Pulver, F. 120°, sl. in A., Chlf., Eg., Aceton, Pyridin, Amylalkohol und w. Holzgeist, zwl. in k. Bzl., ll. in h. Bzl. SZ. direkt 147,21, indirekt 151,80, VZ. k. 155,15, h. 174,18, Jodz. 18,60. — Die mit Ammoniumcarbonat erschöpfte äth. Lsg. gab an 1%ig. Sodalsg. mehr als 50% ab. Die über das Bleisalz gereinigte S., die *Succinoabietinsäure*, $C_{40}H_{60}O_5 = C_{39}H_{59}O_5 \cdot COOH$, bildet

ein weißes, amorphes Pulver, F. 112° (Muster A), bzw. 110° (Muster B), sl. in Chlf., Eg., Aceton, Pyridin u. Amylalkohol, ll. in k. A., h. Holzgeist u. h. Bzl., SZ. direkt 88,63, indirekt 92,61, VZ. k. 97,03, h. 141,93, Jodzahl 47,71.

Die mit Ammoniumcarbonat und Soda erschöpfte äth. Lsg. wurde mit 1^o/₁₀₀ ig. Kalilauge ausgeschüttelt, wobei sich ein Geruch nach Borneol bemerkbar machte. Die alkal. Lsg. lieferte bei der Zers. durch HCl ebenfalls Succinoabietinsäure, die hier als Borneolester auftritt. Wurde der Rückstand der äth. Lsg. mit alkoh. 1^o/₂-n. Kalilauge verseift, so trat Spaltung der Succinoabietinsäure im Sinne der Gleichung $2C_{40}H_{60}O_6 + 2H_2O = 2C_{24}H_{36}O_2 + C_{30}H_{30}O + C_{10}H_{18}O + 2H_2CO_3$ ein. Die Spaltungsprodd. sind Borneol, Succinosilvinsäure, Succinoabietol und Kohlensäure. — *Succinoabietol*, $C_{30}H_{30}O$, weißes, amorphes Pulver, F. 90–91°, ll. in A., Ä., Aceton, Chlf., unl. in PAe., identisch mit dem Prod. $C_{40}H_{60}O_2$ von AWENG. Das Acetylderivat ist l. in PAe. — *Succinosilvinsäure*, $C_{24}H_{36}O_2$, weißes, amorphes Pulver, F. 104°, identisch mit dem Prod. von AWENG.

Die gleichen Resultate wurden bei einer Neuunters. des in A. l. Anteils (ca. 30%) des Bernsteins erhalten. — Der in A. unl. Anteil des Bernsteins (ca. 70%), das *Succinin*, bestand in der Hauptsache aus einem Resen, dem *Succinoresen*, gelbes, amorphes Pulver, unl. in den organischen Lösungsmitteln, SS. u. Alkalien. Außer dem Succinoresen enthält der in A. unl. Anteil den Bernsteinsäureester des Succinoresinols, der bei der Behandlung mit alkoh. 1^o/₂-n. Kalilauge gespalten wird. Das *Succinoresinol*, $C_{12}H_{20}O$, F. 228°, ist identisch mit dem Prod. von AWENG. (Arch. der Pharm. 253. 290–305. 24/6. [14/5.] Bern. Pharm. Inst. der Univ.)

DÜSTERBEHN.

L. Casale und Maria Casale-Sacchi, Über Salze einiger Aminazoverbindungen.

Bei dem Studium einiger Aminoazoverbb. (Gazz. chim. ital. 44. II. 395; C. 1915. I. 835) hat sich ergeben, daß die Sulfate dieser Verbb. eine andere Zus. haben als diejenigen der von WESELSKY u. BENEDIKT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 228) untersuchten analogen Verbb. Alle hier untersuchten Verbb. geben mit Salzsäure und Salpetersäure zwei Reihen von Salzen. Die neutralen Salze sind stabil, die sauren Salze unbeständig. Nur das α -Naphthalinazo- α -naphthylamin liefert mit diesen SS. auch beständige saure Salze. Mit H_2SO_4 liefern alle Verbb. beständige saure Sulfate, dagegen liefern nur einige beständige neutrale Salze.

Salze des 4-Phenylazo-1-naphthylamins, $C_{16}H_{15}N_3, H_2SO_4$. Grüne, rot- oder blauschimmernde Prismen aus Eg. oder A., F. 214–215°. — $C_{16}H_{15}N_3, 2HCl$. Sehr unbeständige grünviolette Krystalle. — $C_{16}H_{15}N_3, HCl$. Beständige grüne Prismen aus Eg. oder A., F. 205°. — $C_{16}H_{15}N_3, 2HNO_3$. Unbeständige blutrote Krystalle. — $C_{16}H_{15}N_3, HNO_3$, F. 181–182°. — Salze des 4-o-Tolylazo-1-naphthylamins, $C_{17}H_{15}N_3, H_2SO_4$. Grüne, metallglänzende, prismatische Nadeln aus Eg., F. 195–196° unter Zers. — $(C_{17}H_{15}N_3)_2, H_2SO_4$. Goldfarbige Blättchen aus Eg. oder A., F. 163° unter Zers., unl. in Ä. — $C_{17}H_{15}N_3, 2HCl$. Dunkelgrün. — $C_{17}H_{15}N_3, HCl$. Krystalle aus Eg. — $C_{17}H_{15}N_3, 2HNO_3$. Kaffeebraune Krystalle. Explodiert bei ca. 80° mit lebhafter Flamme. — $C_{17}H_{15}N_3, HNO_3$. Smaragdgrüne Prismen aus A., F. 170°. — Salze des 4-m-Tolylazo-1-naphthylamins, $C_{17}H_{15}N_3, H_2SO_4$. Rechtwinklige, bronzegrüne Blättchen aus Eg., F. 189°. — $C_{17}H_{15}N_3, HCl$. Hellgrüne, blauschimmernde Prismen aus Eg. oder A. — $C_{17}H_{15}N_3, HNO_3$. Grünviolette Krystalle aus A., F. 172°. — Salze des 4-p-Tolylazo-1-naphthylamins, $C_{17}H_{15}N_3, H_2SO_4$. Grüne, rot-schimmernde, prismatische Nadeln aus Eg., F. 211°. — $C_{17}H_{15}N_3, 2HCl$. Violette, grünschimmernde Krystalle. Unbeständig. — $C_{17}H_{15}N_3, HCl$. Grüne Prismen aus Eg., F. 211° unter Zers. — $C_{17}H_{15}N_3, 2HNO_3$. Grünlichbraune, unbeständige Krystalle. — $C_{17}H_{15}N_3, HNO_3$. Violette, grünschimmernde, prismatische Nadeln aus A., F. 163°.

Salze des 4-o-Anisylazo-1-naphthylamins, $C_{17}H_{15}N_3O, H_2SO_4$. Olivgrüne Nadeln

aus Eg., F. 173°. — $C_{17}H_{15}ON_3, 2HCl$. Braune, grünschimmernde Krystalle. — $C_{17}H_{15}ON_3, HCl$. Metallglänzende, grüne Krystalle, F. 194—195°. — $C_{17}H_{15}ON_3, 2HNO_3$. Grüne, unbeständige Krystalle. — $C_{17}H_{15}ON_3, HNO_3$. Smaragdgrüne Prismen aus A., F. 173°. — Salze des 4-*Phenylazo-1-naphthylamins*, $C_{18}H_{17}ON_3, H_2SO_4$. Grüne Prismen aus A., F. 182° unter Bräunung. — $C_{18}H_{17}ON_3, 2HCl$. Zersetzlich. — $C_{18}H_{17}ON_3, HCl$. Hellgrüne, prismatische Nadeln, F. 195°. — $C_{18}H_{17}ON_3, 2HNO_3$. Grüne, unbeständige Krystalle. — $C_{18}H_{17}ON_3, HNO_3$. Krystalle aus A., F. 158—159°. — Salze des 4-*Naphthalinazo-1-naphthylamins*, $C_{20}H_{15}N_3, H_2SO_4$. Grüne, rotschimmernde, prismatische Nadeln aus A., Prismen aus Eg., F. 163°. — $C_{20}H_{15}N_3, 2HCl$. Grüne Prismen aus HCl-haltigem A. oder Eg. Bräunt sich gegen 190°, F. 201—202°. Ziemlich beständig. — $C_{20}H_{15}N_3, HCl$. Schwarzgrüne Nadeln aus A. oder Eg. Bräunt sich bei 230°, ohne zu schm. — $C_{20}H_{15}N_3, 2HNO_3$. Dunkelgrüne, bronzeglänzende Krystalle. Explodiert bei 139—140°. — Salze des 4-*Nitrophenylazo-1-naphthylamins*, $C_{16}H_{11}O_2N_4, H_2SO_4$. Braune, grünschimmernde Prismen aus H_2SO_4 -haltigem A. oder Eg., F. 217—218°. — $(C_{16}H_{11}O_2N_4)_2, H_2SO_4$. Dunkelrote Nadeln aus A. oder Eg., F. 200°. — $C_{16}H_{11}O_2N_4, HCl$. Braune Krystalle. — $C_{16}H_{11}O_2N_4, HNO_3$. Smaragdgrüne Prismen aus A., F. 165—166°. (Gazz. chim. ital. 45. I. 490—501. 18/6. [14/5.] Turin. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

B. F. Weinland und Fr. Paschen, *Über die Ferrisalze von ein- und mehrbasischen, organischen, nicht substituierten Säuren*. Die Fe-Verbb. der organischen SS., soweit sie bisher untersucht sind, enthalten entweder das komplexe Kation aus drei Eisenatomen und sechs oder weniger Säureresten oder komplexe Anionen. Salze der Hexaquoferribase kennt man bis jetzt von organischen SS. nicht, ebensowenig Acidoaquoosalze. Es wurde untersucht, ob die Ferrisalze höhermolekularer, nicht substituierter Monocarbonsäuren mit offener Kette oder mit beliebigen Ringen das komplexe Kation aus drei Eisenatomen und sechs oder weniger Säureresten enthalten, und was für Komplexe einige höhere Dicarbonsäuren der Fettreihe und einige aromatische Dicarbonsäuren, sowie Tricarbonsäuren mit Eisen bilden. Es wurden die Ferriverbb. dargestellt von α -Naphthoesäure, Zimtsäure, Brenzschleimsäure, 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure, Laurinsäure, o-, i- und Terephthalsäure, Camphersäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure und Maleinsäure, Hemimellithsäure u. Aconitsäure; außerdem wurde versucht, die einfachen Ferrioxalate darzustellen.

Ferrisalze der α -Naphthoesäure. Die Ferrisalze der α -Naphthoesäure gleichen im wesentlichen denen der Benzoesäure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2662; C. 1912. II. 1548). Aus Natriumnaphthoat und Eisenchlorid erhält man einen orangegelben Nd., swl. in W., l. in organischen Mitteln. Um das diesem Naphthoat zugrunde liegende Kation kennen zu lernen, wurden Salze desselben mit Salpetersäure und Überchlorsäure dargestellt durch Zusatz dieser SS. zur alkoh. Lsg. des Ausgangsnaphthoats. Es ergab sich, daß diesen Salzen das Kation $[Fe_3(C_{10}H_7COO)_6]$ zugrunde liegt. Das erste Salz ist das Nitrat der Hexanaphthoatotriferribase, das zweite ist eine Doppelverb. von 1 Mol. Perchlorat und 1 Mol. Perchloratnaphthoat dieser Base. Das Ausgangsnaphthoat ist demnach das Mononaphthoat der Hexanaphthoatotriferribase. Aus einer Lsg. des Ausgangsnaphthoats in Aceton entsteht ein braunrotes, oktaedrisches Salz $Fe_3(C_{10}H_7COO)_6(OH)_3 + 6H_2O$. Entsprechend dem analogen Ferribenzoat wäre dieses Ferrinaphthoat zu schreiben: $[Fe_3(C_{10}H_7COO)_6(OH)_3]C_{10}H_7COO + [Fe_3(C_{10}H_7COO)_6(OH)_3]C_{10}H_7COO + 6H_2O$. Aus allem geht hervor, daß die Ferrinaphthoate ebenso konstituiert sind, wie die Ferrisalze früher untersuchter Monocarbonsäuren.

Ferrisalze der Zimtsäure. Durch Zusatz von Eisenchlorid zu einer Lsg. von zimtsaurem Natrium erhält man einen in W. swl. Nd. von Ferricinnamylat, welcher

leuchtend gelb ist. Diesem Salz liegt ein Komplex mit 3 Fe-Atomen zugrunde; es bildet mit Platinechloridchlorwasserstoffsäure in alkoh. Lsg. das rotbraune Chloroplatinat einer Cinnamylatoeisenbase. Mit HNO_3 und Überchlorsäure entstehen braunrote Verb. Das HNO_3 -Salz ist ein Nitratecinnamylat der Hexacinnamylatobase, das Perchlorat ist eine Verb. von 3 Mol. des Perchlorats der Base mit 1 Mol. des Monocinnamylats derselben. Es ist somit erwiesen, daß auch ungesättigte SS. den Komplex aus 3 Fe-Atomen u. sechs Säureresten mit Leichtigkeit bilden. Das Ausgangscinnamylat ist eine Verb. von 1 Mol. Monocinnamylat der Hexabase mit 1 Mol. Cinnamylat der Pentabase. Das Nitrat ist jedoch an Zimtsäure reicher. Durch Erhitzen des amorphen Ausgangscinnamylats mit einer Lsg. von Zimtsäure in absol. A. unter Zusatz überschüssiger Zimtsäure erhält man ein mikrokristallinisches, dunkelgelbes Ferricinnamylat mit dem Verhältnis von etwa 9 Fe : 20 Zimtsäure. Hierbei hat sich also Hexacinnamylatobase aus der Pentabase gebildet. Kocht man das Ausgangscinnamylat mit Aceton ohne Zusatz von Zimtsäure, so erhält man ein braunes Cinnamylat, welches wesentlich ärmer an Zimtsäure ist, als der Ausgangskörper. Es ist keine einheitliche Verb., bildet aber mit Überchlorsäure ein Perchlorat der Hexabase, ein Beweis dafür, daß auch diesem sehr basischen Cinnamylat ein Komplex mit 3 Eisenatomen zugrunde liegt.

Ferrisalze der Brenzschleimsäure. Versetzt man eine wss. Lsg. von brenzschleimsaurem Natrium mit Eisenchlorid, so erhält man einen rötlichgelben Nd. eines Ferrisalzes der Brenzschleimsäure, dessen Zus. analog der des durch Fällung erhaltenen Ferricinnamylats und Ferrinaphthoats ist. Mit Überchlorsäure und Salzsäure in alkoholischer Lsg. entsteht ein Perchlorat, bezw. Chlorid der Hexapyromucatotriferribase. Das erstere stellt eine Verbindung von 1 Mol. Perchlorat der Base mit 1 Mol. Perchloratpyromucats derselben vor, das zweite das Chlorid der Base. Das Ausgangspyromucats ist hiernach eine Verb. von 1 Mol. Pyromucats der Hexabase mit 1 Mol. Pyromucats der Pentabase. Aus der Lsg. dieses Pyromucats in A. scheidet sich ein Salz mit dem Verhältnis 3 Fe : 7 Brenzschleimsäure aus. Hieraus geht hervor, daß hierbei eine Komponente des Ausgangssalzes, nämlich das Pyromucats der Pentabase in Lsg. bleibt.

Ferrisalze der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure (Atophan). In der wss. Lsg. des Na-Salzes dieser Phenylchinolincarbonsäure erzeugt Eisenchlorid einen weißlichen Nd., dem ebenfalls der basische Komplex aus 3 Eisenatomen und 6 Säureresten zugrunde liegt. Aus der Lsg. in A. und wenig HCl erhält man das Chlorid jener Base, das allerdings auf 3 Atome Fe 4 Atome Cl enthält, während sonst bei analogen Verb. nur Monochloride beobachtet wurden. Zweifellos sind 3 dieser 4 Cl-Atome durch den N der Chinolincarbonsäure gebunden.

Ferrilaurinat, aus Natriumlaurinat und Eisenchlorid, fleischroter Nd., der auf 3 Atome Fe 6,4 Laurinsäurereste enthält, l. in Chlf. und Bzl. in A. erst nach Zusatz von anorganischer S. Es ist möglich, daß das Ferrilaurinat in Wirklichkeit das Verhältnis 3 : 6 zeigt, daß ihm aber noch etwas Laurinsäure beigemischt war. Zweifellos ist dieses Ferrisalz ebenso wie die anderen konstituiert.

Ferrisalze der drei Phthalsäuren. Natrium-o-phthalat gibt mit Eisenchlorid einen rotbraunen Nd., der im Gegensatz zum Ferribenzoat und -naphthoat so gut wie unl. in organischen Lösungsmitteln ist, dagegen von A. auf Zusatz von anorganischen SS. mit tiefrotbrauner Farbe ohne Zers. gelöst wird. Aus diesen Lsgg. scheiden sich beim Verdunsten des A. sandig pulverförmige Körper aus, deren Zus. analog derjenigen der Ferrisalze der Monocarbonsäuren ist. Demgemäß kann man in dem Ausgangsphthalat auch ein komplexes Kation mit 3 Fe-Atomen annehmen; es ist das Monophthalat dieser komplexen Base. Ferriphthalat löst sich in einer Lsg. von viel Phthalsäure in A. in der Hitze; in dem aus dieser Lsg. beim Erkalten ausgeschiedenen gelben Ferriphthalat ist das Verhältnis von Eisen zu Phthal-

säure dasselbe wie im ursprünglichen Phthalat, das Kation nimmt also keine Phthalsäure mehr auf. Natriumisophthalat gibt mit Eisenchlorid eine dunkelbraunrote Fällung, das i-Phthalat einer Tri-i-phthalatotriferribase, unl. in A. oder anderen organischen Mitteln. Fügt man zum A. anorganische S., so tritt völlige Zers. ein. Die dunkelbraune Fällung von Natriumterephthalat mit Eisenchlorid gleicht durchaus derjenigen der beiden anderen Phthalsäuren, da aber Terephthalsäure in W. und organischen Mitteln äußerst wl. ist, konnte das Ferriterephthalat von ihr nicht befreit werden. Vers., zu Salzen der dem Terephthalat zugrunde liegenden Base mit anorganischen SS. zu gelangen, führten nicht zum Ziel. Trotzdem ist es wahrscheinlich, daß auch in diesem Ferrisalz ein komplexes Kation mit drei Eisenatomen vorhanden ist.

Ferrisalze der Camphersäure. Das durch Versetzen einer Lsg. von Natriumcamphorat mit Eisenchlorid gefällte braunrote Ferricamphorat ist ein Monocamphorat einer Tricamphoratotriferribase. Es konnten zwar durch Erhitzen mit A. und anorganischen SS. aus diesem Camphorat keine Salze jener Base dargestellt werden, weil dabei Zers. stattfindet, aber die Darst. gelang durch Zusatz von W. zu einer Lsg. von Camphersäure in einer Lsg. von Ferrinitrat, bezw. Ferriperchlorat in verd. A. Das Perchlorat stellt ein saures Camphoratperchlorat der Tricamphoratotriferribase, das Nitrat ein saures Camphoratnitrat dieser Base vor, in diesen Salzen tritt die Base dreisäurig auf, was selten der Fall ist.

Ferrisalze der Bernsteinsäure. Der beim Versetzen einer Lsg. von Natriumsuccinat mit Eisenchlorid entstehende rotbraune Nd. wird beim Stehen in der Fällungsflüssigkeit gelatinös, ist nicht einheitlich und daher nicht weiter untersucht worden. Durch Einw. von Bernsteinsäure auf Ferrinitrat in alkoh. Lsg. wurde ein Ferrisuccinatnitrat erhalten, welches wie das Ferrinitratphthalat zusammengesetzt ist, und das man daher als ebenso konstituiert betrachten kann; es enthält demnach ein komplexes Kation von drei Eisenatomen und drei Bernsteinsäureresten.

Ferrisalze der Fumarsäure. Eine wss. Lsg. von Natriumfumarat gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine fleischrote Fällung eines Ferrifumarats, dem eine Triferribase zugrunde liegt. Dies ließ sich zwar direkt nicht beweisen, da das Ferrifumarat durch Erhitzen mit alkoholischen Lsgg. anorganischer SS. zersetzt wird, aber durch Erhitzen von Fumarsäure in der konz. Lsg. von Ferrisalzen konnten Salze einer Triferritrifumaratobase hergestellt werden. Fe bildet also mit Fumarsäure komplexe Kationen; Ferrifumarat ist demnach das Fumarat einer Difumaratotriferribase. Eine Lsg. von maleinsäurem Na wird durch Eisenchlorid tiefrot gefärbt, ohne daß Fällung eintritt. Es war auch nicht möglich, kristallisierte Salze anorganischer SS. einer etwa vorhandenen komplexen Ferribase der Maleinsäure zu isolieren. — Der nach EDER und VALENTA (Monatshefte f. Chemie 1. 764) aus Lösungen von Eisenchlorid durch Versetzen mit Ammoniumoxalat entstehende rotbraune Niederschlag von angeblich *basischem Ferrioxalat* hat sich als *oxalsäurefrei* erwiesen. Ferrioxalate existieren in bisherigem Sinne nicht. Oxalsäure bildet vielmehr mit dreiwertigem Eisen komplexe Anionen. Die durch Behandeln von überschüssigem Ferrihydroxyd mit Oxalsäure entstehende grünlichgelbe Lsg. enthält ein Ferrioxalsäureanion, wahrscheinlich das Ferrisalz einer der beiden Ferrioxalsäuren $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Fe}^{\text{III}}$ oder $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3\text{Fe}^{\text{III}}$.

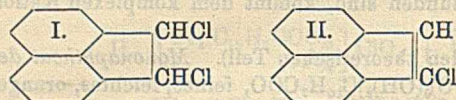
Ferrisalze der Hemimellithsäure und der Aconitsäure. Eine Lsg. von hemimellithsäurem Na gibt mit Eisenchlorid eine Fällung von hemimellithsäurem Eisen. Anorganische Salze eines in ihm enthaltenen komplexen Kations konnten auf keine Weise erhalten werden. Immerhin gleicht die Fällung völlig den Ferrisalzen anderer Mono- und Dicarbonsäuren, so daß die Vermutung berechtigt ist, daß auch ihm eine komplexe Triferribase zugrunde liegt. Der beim Versetzen einer Lsg.

Komplex aus 3 Fe-Atomen und meist 6, in einigen Fällen auch weniger Säureresten. Der analoge basische Komplex liegt auch den Ferrisalzen der Mehrzahl der nicht substituierten Dicarbonsäuren mit 3 Fe-Atomen u. 3, in manchen Fällen 2 Dicarbonsäureresten zugrunde. Nur Oxalsäure und Malonsäure bilden komplexe Anionen. Auch die untersuchten nicht substituierten Tricarbonsäuren enthalten den analogen basischen Komplex. Entsprechend der von WERNER für die Konstitution des aus 3 Fe-Atomen und 6 Monocarbonsäureresten bestehenden Kations aufgestellten Formel, in der die Fe-Atome durch Nebenvalenzen mit dem doppelt an das C-Atom geketteten O-Atom verbunden sind, kommt dem komplexen Kation der Dicarbonsäuren die Formel I. zu.

Experimenteller Teil (s. auch den theoretischen Teil). *Mononaphthoat der Hexanaphthoatotriferribase*. $[\text{Fe}_3(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COO})_6(\text{OH})_2]\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COO}$, feines, leichtes, orangefarbiges Pulver, l. in organischen Lösungsmitteln. — Verb. von je 1 Molekul des Mononaphthoats der Hexa- und der Pentanaphthoatotriferribase, $[\text{Fe}_3(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COO})_6(\text{OH})_2] \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{COO} + [\text{Fe}_3(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COO})_6(\text{OH})_2]\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COO} + 6\text{H}_2\text{O}$, verliert bei 40–50° das gesamte W., braunrote, oktaedrische Krystalle aus Aceton. — *Nitrat der Hexanaphthoatotriferribase*, $[\text{Fe}_3(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COO})_6(\text{OH})_2]\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, dunkelrote, glänzende, rhombische Blättchen, die rasch verwittern, ohne indessen zu zerfallen. — *Perchloratnaphthoat der Hexanaphthoatotriferribase* (II.), dunkelrote, glänzende, rhomboederähnliche Krystalle. — *Ferricinnamylat* (III.), leuchtend gelber Nd., l. in fast allen organischen Mitteln; gibt beim Erhitzen mit Zimtsäure in absol. A. ein dunkelgelbes, mikrokristallinisches, pulverförmiges Cinnamylat, welches Zimtsäure aufgenommen hat, aber noch Cinnamylat der Pentabase enthält. — *Sehr basisches Cinnamylat* (III.) aus Ferricinnamylat beim Erhitzen mit Aceton, gibt beim Erhitzen in 96%ig. A. mit Überchlorsäure ein Perchlorat der Hexacinnamylatotriferribase, braunrote, vierseitige Säulen, ist wahrscheinlich nicht einheitlich. — *Chloroplatinat der Hexacinnamylatotriferribase*, $[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COO})_6(\text{OH})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{PtCl}_6 + \text{H}_2\text{O}$, rotbraune, gerade abgeschnittene, vierseitige Säulen. — *Nitratcinnamylat der Hexabase* (IV.), braunrote, vierseitige, rechtwinklige Säulen. — *Perchloratcinnamylat der Hexabase* (V.), braunrote, lange, vierseitige Säulen. — *Ferripyromucal* (VI.), rötlichgelber Nd., l. in A., Aceton, Chlf. und auch etwas l. in W. — *Monopyromucal der Hexabase* (VII.), leuchtend gelbrote, längliche, schräg abgeschnittene Täfelchen. — *Perchlorat der Base* VIII., lange, feine, gelbe Nadeln. — *Chlorid der Base* $[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{OCOO})_6(\text{OH})_2]\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$, lange, gelbe Nadeln. — *Gefälltes Eisensalz der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure*, $[\text{Fe}_3(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NCOO})_6(\text{OH})_2] \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NCOO} + x\text{H}_2\text{O}$, graugelbes Pulver, l. in A. und Aceton; Chlorid der Base; aus dem gefällten Eisensalz in A. mit 20%ig. HCl, graugelbes, mikrokristallinisches Pulver. — *Mono-o-phthalat der Diphthalatotriferribase*, $\{\text{Fe}_3[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]_2(\text{OH})_3\} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 + x\text{H}_2\text{O}$, rotbrauner Nd.; geht beim Erhitzen in absol. A. mit Phthalsäure in ein gelbes Ferriphthalat, $\{\text{Fe}_3[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]_2(\text{OH})_3\}\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, über. — *Nitratphthalat der Triphthalatotriferribase* (IX.), orange gefärbtes, feines, sandiges Pulver. — *Perchloratphthalat der Triphthalatobase*, orange gefärbtes Pulver. — *Monocamphorat der Tricamphoratotriferribase*, $\{\text{Fe}_3[\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{COO})_2]_3(\text{OH})_3\}\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{COO})_2 + x\text{H}_2\text{O}$, braunrotes Pulver. — *Saures Camphoratperchlorat der Tricamphoratotriferribase* (XI.), gelbrotes Pulver. — *Saures Camphoratnitrat der Tricamphoratotriferribase* (XII.), gelbrotes Pulver. — *Nitrat succinat der Trisuccinatotriferribase* (XIII.), braunrotes Pulver. — *Fumarat der Difumaratotriferribase*, $[\text{Fe}_3(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_3]\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + x\text{H}_2\text{O}$, fleischrotes Pulver. — *Chloridfumarat der Trifumaratotriferribase* (XIV.), feines, fleischrotes Pulver. — *Perchloratfumarat der Trifumaratotriferribase* (XV.), feines, fleischrotes Pulver. — *Nitratfumarat der Trifumaratobase*, fleischrotes Pulver, u. Mk. lange, gerade abgeschnittene Stäbchen. — *Eisensalz der Hemimellithsäure*, $[\text{Fe}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_3(\text{OH})_3]\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_3 + x\text{H}_2\text{O}$, feines, schokoladenbraunes Pulver. — *Eisensalz*

der *Aconitsäure* (XVI), rotbrauner Nd. (Ztschr. f. anorg. Ch. 92. 81—118. 18/6. [8/4.] Chem. Lab. Univ. Tübingen.) JUNG.

Bertram Campbell, *Beiträge zur Untersuchung des Acenaphthylens und seiner Derivate*. *Acenaphthylen* (DZIEWOŃSKI, RAPALSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2491; C. 1912. II. 1456) bildet ein Pikrat, gelbe, quadratische Tafeln aus A., F. 93°. — *1,2-Dichloracenaphthen*, $C_{12}H_8Cl_2$ (I), aus *Acenaphthylen* u. 1 Mol. Chlor in CCl_4 , weiße Tafeln aus PAe., F. 115°; $KMnO_4$ oxydiert zu *Naphthalsäure*, F. 266°. —

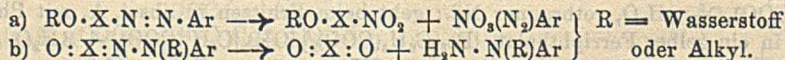


1-Chloracenaphthylen, $C_{12}H_7Cl$ (II), aus 1,2-Dichloracenaphthen bei einstünd. Kochen mit alkoh. Natriumäthylat, gelbes Öl. — Beim Eindunsten einer äth. Lsg. molekularer

Mengen *Acenaphthylen* u. Jod bleibt *Polyacenaphthylen* (DZIEWOŃSKI, LEYKO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1679; C. 1914. II. 237), gelbes, amorphes Pulver, schm. nicht bis 260°, sl. in Chlf., CCl_4 , Anilin, unl. in A., Ä., Eg., zurück. (Journ. Chem. Soc. London 107. 918—21. Juli. [10/5.] South Kensington. Royal College of Science. Imperial College of Science and Technol.) FRANZ.

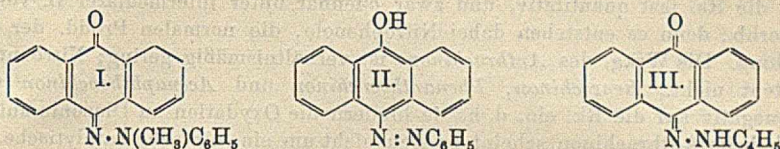
G. Charrier, *Über das sogenannte Benzolazoanthranol und seinen Methyläther*. Während die Äther der Oxyazoverbb. allgemein als O-Äther angesehen werden, wird den freien Oxyazoverbb. bekanntlich von einigen Chemikern Oxyazokonstitution (Enolform), von anderen dagegen Chinonhydrazonkonstitution (Ketonform) zuerteilt. Im allgemeinen herrscht nach neueren Unterss. die Tendenz, die freien Oxyazoverbb. als Enole anzusehen, die aber häufig in der Ketoform reagieren. Da es sich hierbei um ein leicht verschiebbares Gleichgewicht handelt, kann man aus dem Verlauf der Alkylierung nicht mit Sicherheit auf die Konstitution der betreffenden Verb. schließen. Aus demselben Grunde kann man aber auch nicht aus der Tatsache, daß ein Körper dieser Art ein O-Benzoylderivat liefert, mit Sicherheit auf seine Enolkonstitution schließen.

Abgesehen von anderen Verschiedenheiten unterscheiden sich die N-Äther von den O-Äthern durch folgende Rkk. Die N-Äther werden von verd. SS. leicht in as-Alkylarylhydrazine u. Chinone gespalten. Die O-Äther liefern mit SS. zunächst Salze, von denen die Nitrate sich dadurch als wichtig erweisen, daß sie in der Wärme in ein Diazoniumnitrat und das entsprechende Nitrophenol zerfallen. Man kann also dem Verlauf der Einw. von Salpetersäure auf eine derartige Verb. benutzen, um die Ggw. oder Abwesenheit der Azogruppe festzustellen, je nachdem eine der beiden folgenden Rkk. eintritt.



So liefert das aus dem sogenannten *Benzolazoanthranol* mit Dimethylsulfat entstehende Prod., das schon von MEYER u. ZAHN (LIEBIGS Ann. 396. 152; C. 1913. I. 1923) als *Methylphenylhydrazon des Anthrachinons* (I.) erwiesen worden ist, mit Salpetersäure in äth. Lsg. kein Diazoniumsalz, sondern nur Anthrachinon u. Phenylmethylhydrazin. Der zugrunde liegende Körper mußte bei gleicher Behandlung, wenn er Benzolazoanthranol (II.) wäre, ein Nitroanthranol und Benzoldiazoniumnitrat ergeben, während er als Anthrachinonphenylhydrazon (III.) in Anthrachinon und Phenylhydrazin zerfallen müßte. Wie diese Arbeit zeigt, entsteht bei dieser Rk. zwar außer Phenylhydrazin auch Benzoldiazoniumnitrat, daneben aber kein Nitroanthranol, sondern Anthrachinon. Da nun Phenylhydrazin bei Ggw. von Anthrachinon durch Salpetersäure zu Benzoldiazoniumnitrat oxydiert wird, schließt

Vf. daraus, daß der von MEYER und ZAHN (l. c.) als *Benzolazoanthranol* (II.) angesehene Körper, in Wirklichkeit *Anthrachinonphenylhydrazon* (III.) ist, u. daß die Oxyazoverbb. richtiger als Chinonphenylhydrazone anzusehen sind. Gerade die schon von MEYER und ZAHN beobachtete tiefere Färbung des O-Benzoylderivates im Verhältnis zum Grundkörper deutet darauf hin, daß erst bei der Benzoylierung die Ketoform in die Enolform übergeht.



Experimenteller Teil. *Anthrachinonphenylhydrazon* (III.) [von MEYER und ZAHN (l. c.) als *Benzolazoanthranol* (II.) bezeichnet] liefert mit Salpetersäure in Ä. Anthrachinon und Phenyl Diazoniumnitrat, bei sehr sorgfältiger Kühlung und Verarbeitung geringer Mengen aber Anthrachinon und Phenylhydrazin. Daneben entsteht eine nicht aufgeklärte, unbeständige starke Base, die nicht mit Benzaldehyd reagiert. — *Phenylhydrazin* wird von äth. Salpetersäure allein nicht oxydiert, liefert aber bei Ggw. von Anthrachinon Phenyl Diazoniumnitrat. — *Anthrachinonmethylphenylhydrazon* (I.) liefert mit Salpetersäure in Ä. bei gewöhnlicher Temp. Anthrachinon und Methylphenylhydrazin, mit überschüssiger Salpetersäure in Ä. unter starker Kühlung aber *Anthrachinonmethyl-p(?)nitrophenylhydrazon*, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$. Orangerote Blättchen aus Chlf. + A., F. 240—241° unter Zers.; ll. in Chlf., wl. in sd. A., zwl. in Eg. und Bzl., unl. in Alkalien. Mit rotbrauner Farbe l. in konz. H_2SO_4 . Zerfällt beim Kochen mit starker Salzsäure in Anthrachinon u. *p(?)Nitrophenylmethylhydrazin*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$. Gelbe, prismatische Nadeln aus A., F. 142°. Reduziert in der Kälte FEHLINGSche Lsg. u. ammoniakal. Silberlsg. (Gazz. chim. ital. 45. 502—16. 18/6. [21/4.] Turin. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

G. Charrier, *Über die Umwandlung der Arylhydrazinnitrate $\text{Ar} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, HNO_3 in Aryldiazoniumnitrate $\text{Ar} \cdot \text{N}(\text{NO}_2) : \text{N}$* . Vf. hat gezeigt (siehe vorst. Ref.), daß Anthrachinonphenylhydrazin bei der Einw. von HNO_3 in Ä. primär in Anthrachinon und Phenylhydrazin zerfällt, und daß letzteres dann zu Phenyl Diazoniumnitrat oxydiert wird. Es hat sich später gezeigt, daß diese Oxydation des Phenylhydrazins in geringem Maße auch ohne die Ggw. von Anthrachinon stattfindet, aber bei Ggw. dieses Körpers verläuft die Rk. ganz anders. Vf. hat nun den Einfluß des Anthrachinons auf die Rk. zwischen HNO_3 u. Arylhydrazinnitrat studiert, um zu entscheiden, ob es sich dabei nur um eine katalytische Beschleunigung handelt. Außerdem wurde die Wirksamkeit anderer Chinone in gleicher Hinsicht untersucht. Es sollte durch diese Unters. festgestellt werden, ob die B. der Aryldiazoniumnitrate mit der sogen. Diazospaltung verknüpft ist, d. h. ob primär das Chinon, indem es das Arylhydrazin oxydiert, zu Phenol reduziert wird, und ob letzteres sich dann nach dem früher (Gazz. chim. ital. 44. II. 516; C. 1915. I. 884) gegebenen Schema mit dem Diazoniumnitrat zu dem Nitrat einer Oxyazoverb. vereinigt, welches letzteres dann durch weitere Einw. der Salpetersäure unter B. von Aryldiazoniumnitrat gespalten wird. Von den hier untersuchten Chinonen reagiert *Benzochinon* mit o-Nitro- und o,p-Dinitrophenylhydrazin unter B. von Oxyazoverbb., während es Phenylhydrazin unter Stickstoffentw. und as. Alkylphenylhydrazine zu Tetrazonen oxydiert; *Thymochinon* liefert Arylhydrazone, β -*Naphthochinon* und *Phenanthrenchinon* bilden Oxyazoverbb., *Acenaphthenchinon* bildet Arylhydrazone, und *Anthrachinon* reagiert nicht mit Phenylhydrazin.

Die Einw. von HNO_3 auf Arylhydrazinnitrate verläuft ganz verschieden, je nachdem Chinone zugegen sind oder nicht. Bei Abwesenheit von Chinonen findet eine einfache Oxydation unter lebhafter Entw. nitrosen Gase statt. Bei Ggw. von Chinonen entwickeln sich kaum nachweisbare Spuren dieser Gase; teilweise bilden sich reichliche Mengen von Diazoniumnitrat, teilweise hindern die Chinone die Rk. (negative Katalyse). Bei Ggw. von β -Naphthochinon und Thymochinon verläuft die Rk. fast quantitativ, und zwar offenbar unter intermediärer B. von Oxyazoverbb., denn es entstehen dabei Nitrophenole, die normalen Prodd. der Diazospaltung. Die Wrkg. des Anthrachinons ist verhältnismäßig gering; Nitroanthranol entsteht nicht. Benzochinon, Phenanthrenchinon und Acenaphthenchinon wirken nur negativ auf die Rk. ein, d. h. sie hindern die Oxydation zu Diazoniumnitraten. Auch beim Anthrachinon scheint es sich nicht um eine einfache katalytische Wrkg. zu handeln. Vielleicht entsteht intermediär Anthrachinonarylhydrazon, oder das Anthrachinon wirkt selbst oxydierend, indem es zu Hydrochinon wird, das seinerseits wieder zu Chinon oxydiert wird.

Experimenteller Teil. Phenylhydrazin liefert mit HNO_3 in Ä. Phenyl-diazoniumnitrat. Analog verhalten sich *o*-, *m*- und *p*-Tolylhydrazin, *as. m*-Xyllylhydrazin, *o*-Pseudocumylhydrazin, *p*-Anisylhydrazin und *p*-Phenetylhydrazin. Die Rk. wird von Chinon verhindert. Thymochinon liefert mit Phenylhydrazin und HNO_3 in Ä. Diazoniumnitrat und 6-Nitrothymol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(\text{OH})^2(\text{C}_6\text{H}_7)(\text{NO}_2)^6$. Weiße Krystalle aus Bzl. + Lg. F. 140—142°. β -Naphthochinon liefert in gleicher Weise Diazoniumnitrat u. 2-Nitro-1-naphthol, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N} = \text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{NO}_2)^2$. Gelbe Blättchen aus A. F. 127—128°. Phenanthrenchinon und Acenaphthenchinon verhindern die Einw. von HNO_3 in Ä. auf Hydrazine.

Phenylhydrazin. Nitrat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{HNO}_3$. Weiße Nadeln, wl. in Ä., sl. in W. F. 145—146° nach vorheriger Erweichung. Sehr beständig. Zers. sich erst gegen 185—190°. — *o*-Tolylhydrazin. Nitrat, $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{HNO}_3$. Weiße Blättchen. Sintert gegen 75°. F. 98—100°. — *m*-Tolylhydrazin. Nitrat, $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{HNO}_3$. Weiße Nadelchen. F. 145—147° nach vorheriger Sinterung. — *p*-Tolylhydrazin. Nitrat, $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{HNO}_3$. Weiße Blättchen. F. 152—153° nach vorheriger Erweichung. — *As. m*-Xyllylhydrazin. Nitrat, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{HNO}_3$. Weiße Blättchen. F. 146—147° unter Zers. — *s*-Pseudocumylhydrazin. Nitrat. Farblose Blättchen. F. 137—138° unter Zers. — *o*-Anisylhydrazin. Nitrat. Gelatineartige M. F. 108° unter Zers., sl. in W. — *p*-Anisylhydrazin. Nitrat. Farblose prismatische Nadeln. F. 95 bis 96° unter Zers. Färbt sich an der Luft rot bis violett. — *p*-Phenetylhydrazin. Nitrat. Weiße Blättchen. F. 107—108° unter Zers. nach vorheriger Sinterung. Färbt sich am Licht rosa. (Gazz. chim. ital. 45. I. 516—28. 18/6. [21/4.] Turin. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Em. Bourquelot, M. Bridel und A. Aubry, Untersuchungen über die Glucosidifizierung des Glycerins durch die β -Glucosidase (Emulsin). Es wurden Gemische von 150 g Glucose, 800 g Glycerin und W. ad 1000 g bei gewöhnlicher Temp. mit Emulsin behandelt, bis die Drehung von $+15^\circ 52'$ im Laufe von ca. 9 Monaten auf $-0^\circ 20'$ gesunken war. Die Verarbeitung der Reaktionsmasse führte zu einem nicht krystallinisch zu erhaltenden, festen Prod. vom $[\alpha]_D = -27^\circ 25'$, welches aus mindestens 2 Monoglucosiden von verschiedenem Drehungsvermögen und verschiedener Widerstandsfähigkeit gegen Emulsin bestand. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 823—25. [21/6.*])

DÜSTERBEHN.

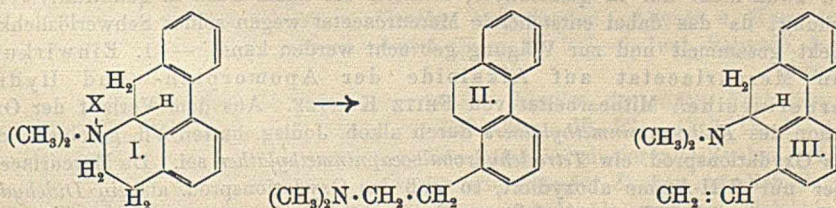
A. Kossel und S. Edlbacher, Einige Bemerkungen über das Histidin. Die Behauptung von A. WINDAUS (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 499; C. 1910. I. 1028), daß die Beständigkeit der Imidazolcarbonsäuren durch das Vorhandensein

einer freien Carboxylgruppe bedingt ist, wird durch Verss. am Histidin bestätigt. Die Benzoylierung in alkal. Lsg. des *Histidinmethylester* führt zu einem *Tribenzoyl-triamidosäuremethylester*, $C_{27}H_{25}N_3O_5$ (vgl. Formel), Nadeln vom F. ca. 219° , ll. in Eg., l. in A., unl. in W. und Ä., l. bei geringem Erwärmen in wss. Alkalien und konz. HCl; addiert trotz vorhandener Doppelbindung nur schwer Br; wird leicht von $KMnO_4$ und Soda angegriffen. Er gibt die auf der Anwesenheit des Imidazolkerns beruhende Rk. mit Diazobenzolsulfosäure (vgl. K. INOUE, Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 79; C. 1913. I. 1139) nicht. Beim Erhitzen des trockenen Tribenzoylprod. erhält man einen Rückstand, welcher die Rotfärbung mit Diazobenzolsulfosäure u. Alkalicarbonat gibt.

Offenbar ist eine Schließung des gesprengten Imidazolringes wieder eingetreten. Das *Carnosin*, eine Verb. von Histidin mit β -Alanin, verhält sich beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Alkali wie das freie Histidin. Unentschieden bleibt, welcher der beiden Konstituenten des Carnosins als Acyl vorhanden ist. Bemerkenswert für die *Formoltitration* der Proteinstoffe und ihrer nächsten Spaltungsprodd. ist, daß die Carboxylgruppe des Histidins eine ähnliche Einw. auf die Rk. des Imidazolkerns mit Formaldehyd hat. Bei der *Formoltitrierung des Histidins* (unter Anwendung von Phenolphthalein und Thymolphthalein) wurde der Wert der auf ein reagierendes N-Atom berechneten Menge (118; 116; 133%) gefunden, beim *Methylester des Histidins* nähert sich die gefundene Zahl (174 u. 200%) der Formaldehydbindung von zweien der drei im Histidin enthaltenen N-Atome. (Ztschr. f. physiol. Ch. 93. 396—400. 24/2.) PFLÜCKE.

J. Boes, *Zur Überführung von Hydroacridin in Acridin*. Hydroacridin wird mehrere Stunden mit etwa 5 Gewichtsteilen 78%ig. H_2SO_4 auf 100° erhitzt, das entstandene Harz aus der wss. Lsg. des Reaktionsprod. durch fraktionierte Fällung mit NH_3 entfernt und durch weiteren Zusatz von NH_3 das Acridin abgeschieden. Ausbeute 75%. (Apoth.-Ztg. 30. 406—7. 21/7.) DÜSTERBEHN.

J. Gadamer, *Zur Kenntnis des Hofmannschen Abbaues der Alkaloide der Phenanthren-(Apomorphin-)reihe*. Die Aufspaltung der quartären N-Methylderivate der Methyläther des Apomorphins, Bulbocapnins und Corytuberins zu den entsprechenden des-Basen (oder Methinbasen) durch Kochen mit konz. Natronlauge vollzieht sich nach den bisherigen Erfahrungen nach folgendem Schema (I. \rightarrow II.):



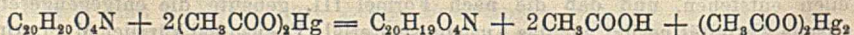
Die theoretisch noch mögliche Formel III. mußte deswegen außer Betracht bleiben, weil die isolierten des-Basen opt.-inakt. waren. Nun hat aber W. KLEE (Arch. der Pharm. 252. 248; C. 1914. II. 540) beim Isothebain, welches ganz analog gebaut ist, gefunden, daß beide des-Basen nebeneinander zu ungefähr gleichen Teilen entstehen, und daß die nach Formel III. gebaute die entgegengesetzte optische Aktivität besitzt wie das Ausgangsmaterial. Ebenso hat kürzlich M. SCHOLTZ (Arch. der Pharm. 252. 513; C. 1915. I. 88) bei dem Isobeberin eine Aufspaltung

des Methylisobebeerinmethylhydroxyds in eine inaktive α - und eine aktive β -Methinbase beobachtet.

Ein in Gemeinschaft mit Kondo ausgeführter nochmaliger Abbau des *Bulbocapninmethyläthers* nach den Angaben von KUNTZE ergab, daß die durch Verkochen der N-Methylammoniumbase entstehende Methinbase stark opt.-akt. war; während der *Bulbocapninmethyläther* rechtsdrehend ist, war die Methinbase stark linksdrehend. Auch gelang es den Vf., aus der Methinbase, die bisher nur amorph erhalten worden war, durch Auflösen in Methylalkohol einen Teil zur Krystallisation zu bringen, und zwar war der auskrystallisierte Anteil opt.-akt. Um auch die der Formel II. entsprechende opt.-inakt. Methinbase rein zu erhalten, unterwarf Vf. das rohe Methinbasengemisch der fraktionierten Sättigung und Ausätherung; durch öftere Wiederholung dieser Operation gelangten Vf. in der Tat zu der inaktiven Methinbase II. und zur opt.-akt. Methinbase III., welche letztere schließlich das $[\alpha]_D = -270^\circ$ zeigte. Wie F. KUNTZE dann feststellen konnte, ist sein abweichender früherer Befund darauf zurückzuführen, daß er früher nicht das Rohprod., sondern die daraus dargestellten reinen Derivate untersucht hatte. Von den beiden bei dem Abbau entstehenden Methinbasen sind aber die Derivate der inaktiven die schwerer l. und leichter krystallisierenden; bei den früheren Verss. war also der aktive Bestandteil des Rohprod. stets in den Mutterlaugen geblieben. KUNTZE konnte ferner feststellen, daß das Mengenverhältnis, in dem die beiden Methinbasen entstehen, abhängig ist von der Konzentration der Lsg.; höhere Konzentration begünstigt die B. der aktiven Methinbase.

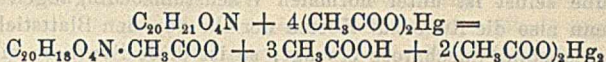
Die bei der Verkochung des *Dimethylapomorphinjodmethylats* entstehende Methinbase ist, was PSCHORR seinerzeit entgangen war, gleichfalls ein Gemisch der aktiven und inaktiven Verb. Auch beim Apomorphin zeigt die aktive Methinbase, welche übrigens krystallinisch erhalten werden konnte, das entgegengesetzte Drehungsvermögen ($+138,6^\circ$) wie das Ausgangsmaterial. — Dieselben Verhältnisse bestehen, wie Vf. nachträglich feststellen konnte, auch beim Abbau des *Corytuberins*. Auch hier entstehen beide *Dimethylcorytuberinmethine*. Das Chlorhydrat zeigte das $[\alpha]_D = -265^\circ$, das Dimethylsulfat ein solches von -220 bis -225° . Das Tribenzoylcorytuberin war dagegen völlig inaktiv. (Arch. der Pharm. 253. 266—73. 24/6. [13/5.] Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

J. Gadamer, *Mercuriacetat als Oxydationsmittel in der Alkaloidchemie*. Die noch nicht abgeschlossenen Verss. haben gezeigt, daß das Mercuriacetat in der Alkaloidchemie als Oxydationsmittel ganz ausgezeichnete Dienste zu leisten vermag, und zwar nicht nur in qualitativer, sondern vor allem auch in quantitativer Beziehung, da das dabei entstehende Mercuroacetat wegen seiner Schwerlöslichkeit direkt gesammelt und zur Wägung gebracht werden kann. — 1. Einwirkung von Mercuriacetat auf Alkaloide der Apomorphin- und Hydroberberinreihe. Mitbearbeitet von FRITZ KUNTZE. Aus dem Verlauf der Oxydation des *Bulbocapninmethyläthers* durch alkoh. Jodlsg. hatten Vf. gefolgert, daß das Oxydationsprod. ein *Tetrahydrobulbocapninmethyläther* sei. Da Mercuriacetat aber nur 2 H-Atome aboxydiert, so muß das Oxydationsprod. als ein *Didehydrobulbocapninmethyläther* aufgefaßt werden. Allerdings war die Menge des abgeschiedenen Mercuroacetats verschieden, je nachdem ob bei Zimmer- oder Wasserbadtemp. gearbeitet wurde; im letzteren Falle deutete die auftretende Färbung darauf hin, daß gleichzeitig tieferegreifende Oxydationen erfolgt waren. Die Rk. war also nach der Gleichung:



verlaufen. Bereits bei der Einw. in der Kälte ist eine weitergehende Oxydation

zu bemerken. Der gebildete Didehydrobulbocapninmethyläther war opt.-inakt. — *d*-*Canadin* liefert bei der Behandlung mit Mercuriacetat in der Kälte im Sinne der Gleichung:



Berberin. — Bei der Einw. von Mercuriacetat auf *Corydalin* scheint sich zunächst ein *Didehydrocorydalin* zu bilden, welches aber bereits opt.-inakt. (?) ist, und weiterhin *Tetrahydrocorydalin* zu entstehen.

2. Einwirkung von Mercuriacetat auf Laudanosin. Mitbearbeitet von R. KONDO. Nach F. L. PYMAN (Journ. Chem. Soc. London 95. 1266; C. 1909. II. 990) entstehen bei der Oxydation des Laudanosins durch Braunstein und verd. H_2SO_4 *Veratrumaldehyd*, *4,5-Dimethoxy-2,β-methylaminoäthylbenzaldehyd* und eine Verb. $C_{14}H_8(OCH_3)_4$. Dieselben Prodd. wurden bei der Einw. des Mercuriacetats auf *r*-*Laudanosin* erhalten. Das in größerer Ausbeute entstehende *N*-freie Prod. $C_{14}H_8(OCH_3)_4$ dürfte nach Ansicht des Vfs. *Tetramethoxydibenzyl*, $C_{14}H_{10}(OCH_3)_4$, sein.

3. Einwirkung von Mercuriacetat auf Papaverin. Mitbearbeitet von SCHULEMANN. *Papaverin* geht bei Einhaltung folgender Arbeitsweise unter dem Einfluß des Mercuriacetats nahezu quantitativ in *Papaverinol*, $C_{20}H_{21}O_5N$, über. 10,2 g kryptopinfreies Papaverin löst man unter Zugabe von Eg. in 50 ccm W., andererseits 20,4 g Mercuriacetat in einem Gemisch von 50 ccm W. und 10 ccm verd. Essigsäure, mischt die beiden h. Lsgg., gibt weitere 50 ccm W. hinzu und läßt die Fl., die jetzt 65° h. ist, 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. stehen. Hierauf erhitzt man die Fl. noch 2 Stdn. auf 70°, läßt erkalten, filtriert, versetzt das kalte Filtrat mit einem Gemisch von 20 ccm konz. HCl und 80 ccm W., leitet unter gleichzeitigem Erhitzen auf dem Wasserbade H_2S ein, bis alles Hg als schwarzes HgS abgeschieden ist, filtriert, macht das Filtrat mit Soda alkal. und schüttelt mit Chlf. aus. Beim näheren Studium der Rk. hat es sich gezeigt, daß als Zwischenprod. eine organische, nicht in reiner Form zu erhaltende Quecksilberverb. entsteht. — Vf. bespricht die Ergebnisse der obigen Verss. in einer Schlußbetrachtung. (Arch. d. Pharm. 253. 274—89. 24/6. [13/5.] Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

K. Miyake, *Über die in den Schoten von Aralia cordata vorkommenden Nucleinbasen*. In den Schoten dieser Pflanze, welche in Japan als Nahrungsmittel verwandt werden, wurden *Guanin* u. *Xanthin* aufgefunden. *Adenin* u. *Hypoxanthin* waren nicht nachweisbar. (Journ. of Biol. Chem. 21. 507—9. Juni. Sapporo, Japan.)

HENLE.

K. Miyake, *Über die Natur der in den Knollen der süßen Kartoffeln auftretenden Zucker*. (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 15. 221; C. 1913. II. 1413.) In den Knollen der süßen Kartoffel wurden sowohl reduzierende Zucker, nämlich *Glucose* und *Fructose*, wie auch ein nicht reduzierender Zucker, nämlich *Sucrose*, aufgefunden. *Pentose*-, *Galaktose*- oder *Mannosemoleküle* erwiesen sich als abwesend; ebenso *Maltose*. (Journ. of Biol. Chem. 21. 503—6. Juni. Sapporo, Japan.)

HENLE.

H. Colin, *Über die Verteilung des Invertins im Gewebe der Zuckerrübe in den verschiedenen Entwicklungsstadien*. Die Zuckerrübe im ersten Jahre. Die Blätter sind stets reich an Invertin, jedoch besteht keine Beziehung zwischen ihrem Chlorophyll- und Invertingehalt, denn die mittleren, noch chlorophyllfreien und die bei Lichtabschluß gewachsenen Blätter enthalten dieselbe, bisweilen sogar eine

größere Menge von Invertin, als die grünen Blätter. Der Invertingehalt der Blattstiele nimmt mit der Entfernung vom Blattrand ab und ist am Wurzelhals gleich Null. Die Rübe selbst ist unter normalen Wachstumsbedingungen stets frei von Invertin. Wenn also die Rübe auf Kosten der ihr von den Blattstielen gelieferten reduzierenden Substanz Saccharose erzeugt, so ist diese Synthese nicht das Werk eines dem Blätterinvertin ähnlichen Enzyms. Ferner kann sich die Saccharose in den Blättern nur dann anhäufen, wenn die Bildungsgeschwindigkeit größer als die Geschwindigkeit der Hydrolyse ist, was im Licht zutrifft. Andernfalls muß der kristallisierbare Zucker im fortschreitenden Maße infolge der Ggw. des Invertins, unabhängig von irgendwelchen Beziehungen zwischen Blatt und Rübe, abnehmen.

Die Zuckerrübe im zweiten Jahre. Auch in dieser Zeit ist die Rübe frei von Invertin. Wenn also die Saccharose aus der Rübe in den Stengel wandert, so kann sie nur als solche wandern und erst nach der Hydrolyse durch die oberirdischen Teile der Pflanze verbraucht werden. Der Stengel enthält überall Invertin, am wenigsten in der Nähe der Rübe, am meisten im Blütenstand. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 777—79. [14/6.*]) DÜSTERBEHN.

P. A. Keegan, *Mitteilungen über Pflanzenchemie*. Anwendung des früher mitgeteilten Analysengangs auf einige Pflanzen (vgl. KEEGAN, Chem. News 110. 211; C. 1915. I. 681). *Pteridium aquilinum* enthält Ende Juli Wachs, wenig Cerotin, kein Öl, Phlobaphen, Catechutannin, Rohrzucker oder Lävulose, Pflanzenschleim, viel Stärke, Eiweißstoffe und Calciumoxalat. Die Asche enthält 17,3% SiO_2 . Im Herbst schwinden die Eiweißstoffe, es wird Ligninsubstanz gebildet, und der SiO_2 -Gehalt der Asche steigt auf 53%. — In *Lychnis dioica* wurden im Juni gefunden Cerotin, Wachs, eine Art Saponin, das mit Bleiacetat oder Barytw. nicht gefällt wird, in seinen Rkk. dem Scillein der Meerzwiebel ähnelt, viel Pflanzenschleim, Stärke, Nitrat, Calciumoxalat und 16,6% Asche. Im August enthielt die Pflanze viel Nitrat und Zucker, ein dem Kaffeegerbstoff ähnliches Tannin, Phloroglucin u. ein Saponin, Oxydationsprod. eines Tannoids, Harze. Die Unters. von *Hypericum perforatum* ergab das Vorhandensein von Wachs mit wenig Cerotin und Öl, viel Flavon, einer geringen Menge eines Phlobaphencatechutannins, ähnlich dem Teetannin. Nitrat, Stärke und Calciumoxalat waren nicht vorhanden. Der Stengel enthält viel Trockensubstanz; der Pflanzenschleim läßt sich nur mit Sodalsg., nicht mit h. W. ausziehen. — Der Wurzelstock von *Nymphaea alba* enthielt Fett und Harz und ein Alkaloid, das sich in H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe, die in Grün übergeht, löst. Im Alkoholextrakt findet sich ein dem Gallotannin nahestehendes Tannin, das keine HCl-Vanillin- und Fichtenholzrk. gibt u. leicht zu Gallussäure und Ellagsäure oxydiert werden kann. Die Anwesenheit von Zucker ist zweifelhaft, dagegen ist Pflanzenschleim, Stärke und Calciumoxalat reichlich vorhanden. In den Blättern wurde Cerotin, Wachs, Fett, viel Phytosterin, Harz, Gallotannin, ein Tannoid, das Paracarthamin und lebhaft gelbfärbung mit Al-, Sn-, Pb-Salzen und Essigsäure-Salzsäure liefert, Glucose, Rohrzucker, Pflanzenschleim, Stärke und Calciumoxalat gefunden. Die pflanzenphysiologischen Folgerungen, die der Vf. aus den Ergebnissen zieht, müssen aus dem Original ersehen werden. (Chem. News 111. 289—90. 18/6. Patterdale. Westmoreland.) JUNG.

Gustav Gassner, *Einige neue Fälle von keimungsauslösender Wirkung der Stickstoffverbindungen auf lichtempfindliche Samen*. (Vgl. GASSNER, Jahrb. f. wiss. Botanik 55. 259.) Vf. berichtet über einige neue Fälle, an denen sich eine deutliche keimungsauslösende Wrkg. der N-Verbb. herausstellte. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 33. 217—32. 27/5. Rostock i. M. Bot. Inst. der Univ.) SCHÖNFELD.

Paul Sorauer, *Über Wirkungen von Leuchtgas auf die Pflanzen*. Vf. untersuchte die Wrkg. von Leuchtgas auf verschiedene Gehölze. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt. Die Blaufärbung der Wurzeln kann nur als häufiges, aber nicht stetiges Merkmal der Leuchtgasvergiftung angesprochen werden. Die Verfärbungen kommen auch bei durch Vertorfung zugrunde gegangenen Wurzeln vor. Bei den Wurzeln im gasverseuchten Boden tritt ein O-Abschluß ein. Die Folge davon ist die ergiebige Tätigkeit einer intramolekularen Atmung auf Kosten der vorhandenen Zellinhalte. Infolgedessen schwindet bei den erkrankten Wurzeln die Reservestärke, meistens sogar der gesamte Zellinhalt der Wurzelrinde. Bei langsamer Wrkg. des Leuchtgases auf die Wurzeln macht sich die Folge der intramolekularen Atmung auch in den oberirdischen Teilen geltend; der Chlorophyllkörper wird aufgezehrt usw. Mit dem Vertrocknen der peripherischen grünen Organe und dem Rückgange der Verdunstung stellt sich in den unteren Achsenten und Wurzeln als Folge ein lokaler Wasserüberschuß ein. Zum Schluß wird auf einen Verschleimungsprozeß fleischiger Wurzeln hingewiesen, der mit Ausnahme von O-Abschluß, nur bei Einw. von Leuchtgas gefunden wurde. Diese Merkmale können nur in ihrer Vereinigung als charakteristisch für Leuchtgasbeschädigung angesprochen werden; zu diesen gehört noch das schnelle Welken abgeschnittener Zweige beim Einstellen in W. (Landw. Jahrb. 48. 279—312. 6/8.)

SCHÖNFELD.

Frederic Fenger, *Über die Gegenwart von Jod in der menschlichen fötalen Schilddrüse*. Die Schilddrüsen von 5 männlichen und 5 weiblichen menschlichen Föten im Alter von 6—9 Monaten wurden auf ihren Gehalt an J und an P_2O_5 untersucht. Sie enthielten, auf Trockensubstanz berechnet, 0,005—0,029% J und 1,68—1,84% P_2O_5 . (Journ. of Biol. Chem. 20. 695—96. April. Chicago. Lab. von ARMOUR & Co.)

HENLE.

Otto Folin und W. Denis, *Percaglobulin*. Das von MÖRNER (Ztschr. f. physiol. Ch. 40. 429; C. 1904. I. 591) in den Eiern des gemeinen europäischen Flußbarsches (*Perca fluviatilis* L.) aufgefundene Percaglobulin wurde auch in den Eiern zweier amerikanischer Barsche, *Perca flavescens* und *Perca sorzocedion*, nachgewiesen. (Journ. of Biol. Chem. 21. 193—94. Mai. Boston, Massachusetts. HARVARD Medical School.)

HENLE.

H. C. Bradley und Max Morse, *Studien über Autolyse. I. Die beschleunigende Wirkung von Manganchlorür auf die Leberautolyse*. In Ggw. eines großen Wasserüberschusses erlitten Hunde- und Schweinelebern Autolyse, bis etwa 25% des Gesamt-N durch Gerbsäure nicht mehr ausfällbar waren. Wurde zu der wss. Leberaufschwämmung $MnCl_2$ zugesetzt, so änderte sich der Reaktionsverlauf in der Weise, daß 75—90% des Gesamt-N in Gerbsäure l. wurden. Die Wrkg. des $MnCl_2$ dürfte darauf beruhen, daß dasselbe den normaler Weise widerstandsfähigen Teil der Leberproteine so verändert, daß sie durch die anwesende Protease verdaut werden können. (Journ. of Biol. Chem. 21. 209—21. Mai. Madison. University of Wisconsin.)

HENLE.

Jacques Loeb und Hardolph Wasteneys, *Weitere Versuche über die relative Wirkung schwacher und starker Basen auf die Geschwindigkeit der Oxydationen im Ei des Seeigels*. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 14. 355. 459. 469; C. 1913. II. 163. 702.) Es wurde die Geschwindigkeit der O-Aufnahme von befruchteten Arbaciaeiern unter der Einw. von NaOH u. von NH_4OH gemessen. NaOH beschleunigte die O-Aufnahme in ausgesprochenem Masse als NH_4OH ; die Wrkg. von NH_4OH war aber, verglichen mit der von NaOH, wesentlich stärker, als man hätte erwarten

müssen unter der Annahme, daß NaOH und NH₄OH nur an der Oberfläche des Eies wirken, und daß ihre Wrkg. lediglich ihrer OH-Ionenkonzentration zukommt. Vermutlich dringt die schwache Base in das Ei ein und beschleunigt die Oxydationsgeschwindigkeit sowohl an wie unter der Oberfläche, wogegen die starke Base nicht in das Ei diffundiert und ihre Wrkg. nur an der Oberfläche entfalten kann. (Journ. of Biol. Chem. 21. 153—58. Mai. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

M. Masslow, *Untersuchungen über die Diazoreaktion des Hundeharnes und ihre Beziehungen zu Stoffwechselvorgängen*. Um die Bedingungen für das Auftreten der Diazoreaktion gebenden Substanzen zu ermitteln, wurden Unterss. an 2 Hunden in folgenden Vers.-Perioden angestellt: I. Reichliche und gleichmäßige Ernährung mit rohem Pferdefleisch und Kartoffeln; II. Das histidinarme Muskeleiweiß durch histidinreiches Bluteiweiß ersetzt; III. Ernährung wie bei I., aber unter Befreiung des Fleisches vom Carnosin durch Auskochen; IV. Hungerperiode, in der nur W. gereicht wurde; V. Ernährung nur mit Kartoffeln; VI. Reichliche Ernährung mit rohem Fleisch (doppelt soviel wie bei I); VII. Langsam eingeleitete Vergiftung mit kleinen Mengen P (toxischer Eiweißzerfall) bei n. Ernährung; VIII. Fortschreitende Vergiftung mit Erbrechen und Nahrungsverweigerung. Das Diazochromogen wurde colorimetrisch nach der von WEISS und SSOBOLEW (Biochem. Ztschr. 58. 119; C. 1914. I. 295) zur Best. des Histidins angegebenen Methode bestimmt.

Die Ausscheidung des Diazochromogens zeigte sich unabhängig von der Menge der im Nahrungseiweiß enthaltenen Histidinkomplexe und von der Menge des im Carnosin der Fleischnahrung enthaltenen Histidins. Dagegen ergab sich ein inniger Zusammenhang zwischen der Ausscheidung des Diazochromogens und dem gleichzeitigen Gesamteiweißumsatz im Organismus, deren Kurven durchaus gleichsinnig verlaufen. Dabei sind aber anscheinend Nahrungseiweiß u. zerfallendes Gewebeiweiß nicht gleichmäßig beteiligt, und ist das Chromogen in erster Linie endogenen Ursprungs. Dieses Verhalten spricht dafür, daß das Diazochromogen des n. Hundeharns, ebenso wie das des pathologischen Menschenharns, zur Gruppe der Oxyproteinsäuren gehören dürfte. (Biochem. Ztschr. 70. 306—16. 3/8. [3/5.] Wien. Physiolog. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

J. Howard Mueller, *Der Cholesterinstoffwechsel des Hühneries während der Bebrütung*. Hühnerembryonen, welche Eiern zu verschiedenen Zeiten der Bebrütung entnommen waren, wurden auf ihren Gehalt an freiem u. an gebundenem Cholesterin untersucht. Die Bestst. lehren, daß das im frisch gelegten Hühnerie enthaltene Cholesterin zu ca. 90% in freiem Zustande auftritt. Dieser Zustand besteht bis etwa zum 13. Bebrütungstage; von da ab erfolgt allmählich Veresterung des Cholesterins, und zurzeit des Auskriechens sind etwa 40% des Cholesterins in Form von Estern zugegen. (Journ. of Biol. Chem. 21. 23—28. Mai. New York. Columbia University.) HENLE.

Raymond Pearl und Frank M. Surface, *Studien über die Physiologie der Fortpflanzung beim Haushuhn. XIII. Die Unfähigkeit des Extraktes aus dem Vorderlappen der Hypophyse zur Aktivierung des ruhenden Ovariums*. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 19. 263; C. 1915. I. 905.) Hühnern injizierte man zurzeit ihres herbstlichen Federwechsels, also zu einer Zeit, während welcher sie keine Eier legen, intraabdominal Substanz vom Vorderlappen der Hypophyse vom Rind, in der Erwartung, daß diese Injektionen vielleicht auf das Ovarium einwirken und die Hühner zum Eierlegen veranlassen könnten. Die Erwartung erfüllte sich nicht; die Hühner legten keine Eier. (Journ. of Biol. Chem. 21. 95—101. Mai. Orono, Maine.) HENLE.

Frederic Fenger, *Über Zusammensetzung und physiologische Wirksamkeit der Hypophyse*. Hypophysen von Rindern, die zu verschiedenen Zeiten des Jahres gesammelt waren, und Hypophysen von Schweinen wurden in der Weise auf ihre physiologische Wirksamkeit untersucht, daß man die getrocknete Substanz der Hinterlappen auf den isolierten Uterus einwirken ließ. Es wurde keinerlei Unterschied zwischen den verschiedenen Präparaten gefunden. — Die Hypophysen vom Schwein enthielten mehr Asche und Phosphorsäure als die vom Rind. (Journ. of Biol. Chem. 21. 283—88. Juni. Chicago. Lab. von ARMOUR & Co.) HENLE.

F. Bordas, *Gesundmachung der Truppenlager und Schlachtfelder*. Zur Vernechtung der Fliegen eignet sich eine mit Hilfe von Natriumresinat bereitete wss. 2,5%ig. Emulsion des schweren, vom Naphthalin u. Phenol befreiten Steinkohlenteeröles. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 779—80. [14/6.*]) DÜSTERBEHN.

H. Busquet, *Wirkungsweise des kolloidalen Goldes: Erzeugung der Herzwirkungen durch die nicht gelösten Metallteilchen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 404; C. 1915. I. 1329.) Das in starker Dosis einem Hunde oder Kaninchen injizierte kolloidale Gold wird weder im Serum, noch im Harn oder Kot in merklicher Menge wiedergefunden. Während gelöstes Gold in Mengen von 0,005 g pro kg Körpergewicht augenblicklich giftig auf das Tier wirkt, äußert kolloidales Gold in derselben Menge keinerlei schädliche Wrkg. Diese Tatsachen lassen den Schluß zu, daß sich das kolloidale Gold im Blut nicht oder doch nur sehr langsam löst. Die durch das kolloidale Gold beim Hund sofort ausgelöste herzstärkende Wrkg. kann also nicht auf eine teilweise Lsg. des Metalles zurückgeführt werden. Ein sicherer Beweis hierfür bildet die Tatsache, daß kleine Mengen gelösten Goldes keine herzstärkende Wrkg. hervorrufen. Das kolloidale Gold wirkt demnach auf das Herz unter Beibehaltung der ungelösten Form; es ist dies ein unzweifelhaftes Beispiel einer pharmakodynamischen Wrkg., ohne daß die wirksame Substanz gelöst ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 817—20. [21/6.*]) DÜSTERBEHN.

F. Rabe, *Beitrag zur Herstellung bequem zu handhabender und billiger, wirksamer Ungeziefermittel für mobile Truppen*. Es wird Kienöl (deutsches Terpentinöl) in Form von Salbe oder Puder gegen Fliegen, Mücken, Flöhe u. Läuse empfohlen. (Apoth.-Ztg. 30. 398—99. 17/7.) DÜSTERBEHN.

Rudolf Emmerich und Oskar Loew, *Über den Einfluß der Calciumzufuhr auf die Fortpflanzung*. Mit Mäusen, Kaninchen und Meerschweinchen angestellte Versuche führten zu folgenden Schlüssen: Eine erhöhte Ca-Zufuhr bedingt Vermehrung der Würfe. CaCl_2 ist wirksamer als KCl u. MgCl_2 . Auch die Jungenzahl in einem Wurf wird vermehrt bei kleinerem Einzelgewicht. NaCl hat ebenfalls eine günstige Wirkung auf die Zahl der Würfe; KCl und MgCl_2 waren ohne Wirkung. Die Mehrproduktion durch NaCl hatte eine große Gewichtsabnahme (12%) der Muttertiere (Mäuse) zur Folge. KCl wirkte sehr ungünstig. (Landw. Jahrb. 48. 313 bis 330. 6/8. München.) SCHÖNFELD.

Gärungschemie und Bakteriologie.

L. Karczag und L. Móczár, *Über die Vergärung der Brenztraubensäure durch Bakterien. II*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 55. 79; C. 1913. II. 1420.) Daß Brenztraubensäure nur von zuckerspaltenden Bakterien zerlegt wird, wird weiter bewiesen durch das positive Verhalten von *Bac. typhi murium*, *Bac. pneum.* Friedländer und *Bac.*

oedem. maligni, das negative von *Bac. diphtheriae*, *Bac. pseudotubercul. rodentium*, *Bac. erysipel. suis* und *Diplococcus lanceolatus*. (Biochem. Ztschr. 70. 317—19. 3/8. [1/6.] Budapest. II. Patholog.-anatom. Inst. u. Lab. der III. Medizin. Klinik d. Kgl. Univ.) SPIEGEL.

L. Karczag und Else Breuer, *Über die Vergärung der Brenztraubensäure durch Bakterien. III.* (Vgl. vorst. Ref.) Während Hefe und saprophytische Fäulnisbacillen die Molekeln der verschiedensten, vornehmlich α -Ketosäuren leicht unter Gasabspaltung zu sprengen vermögen, greifen die pathogenen Bakterienarten, die Brenztraubensäure spalten, die höheren Glieder der α -Ketosäuren, sowie Ketosäuren anderer Konstitution gar nicht oder äußerst schwer unter B. von Gas an, obwohl sie sich darin im Gegensatz zu SS. ohne Ketogruppe vermehren. (Biochem. Ztschr. 70. 320—24. 3/8. [1/6.] Budapest. Lab. d. III. Medizin. Klinik d. Kgl. Univ.) SPIEGEL.

L. Karczag und E. Schiff, *Über die Vergärung der Brenztraubensäure durch Bakterien. IV.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Abbau der Brenztraubensäure durch *Bac. coli* führt über eine Anzahl intermediär gebildeter Substanzen fast quantitativ zu gasförmigen Prodd., die bis etwa 90% aus H_2 , bis etwa 10% aus CO_2 bestehen. Unter den intermediär gebildeten Substanzen sind $H\cdot COOH$ und $CH_3\cdot COOH$ nicht nachweisbar; $C_2H_5\cdot CO_2H$ und $C_3H_7\cdot CO_2H$, schon in der Nährbouillon vorhanden, erfuhren eine minimale Zunahme, die aber sekundären Umwandlungsprozessen zugeschrieben wird. Sowohl durch *Bac. coli*, als auch durch *Bac. Paratyphi B*, *Enteridis Gaertner*, *Typhi murium*, *Pneumoniae* erleiden auch $H\cdot CO_2H$ u. $CH_3(OH)\cdot CO_2H$ eine H-Gärung. Es wird daraus auf einen genetischen Zusammenhang dieser beiden SS., die als intermediär gebildete Glieder bei der Gärung von Brenztraubensäure angesehen werden, mit dieser geschlossen. (Biochem. Ztschr. 70. 325—32. 3/8. [1/6.] Budapest. Lab. d. III. Medizin. Klinik der Kgl. Univ.) SPIEGEL.

Howard S. Reed und J. Thomas Grissom, *Die Entwicklung der Alkalinität in Glomerellakulturen.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 19. 257; C. 1915. I. 903.) Eine schwach sauer reagierende CZAPEKSche Lsg., in welcher *Glomerella rufomaculans* gezüchtet wird, nimmt unter der Einw. der Pilzkultur allmählich alkal. Rk. an. Es beruht dies auf der B. von Carbonaten, auf der B. von NH_3 und auf der B. von organischen Basen. (Journ. of Biol. Chem. 21. 159—63. Mai. Blacksburg, Virginia. Agricultural Experiment Station.) HENLE.

W. Henneberg, *Über den Kern und über die bei der Kernfärbung sich mitfärbenden Inhaltkörper der Hefezellen. Ein Beitrag zur Erkennung des physiologischen Zustandes der Hefezellen.* (Kurzes Ref. nach Wchschr. f. Brauerei, S. 355.) Nachzutragen ist in physiologischer Beziehung: Das Gelingen der Kernfärbung (am besten nach HEIDENHAIN) ist in hohem Maße vom physiologischen Zustande abhängig. Sehr eiweißreiche Zellen lassen den Kern nicht sichtbar werden, gut geeignet sind glykogenreiche. In mageren Zellen ist auch der Kern mager. Infolge des stets verschiedenen physiologischen Zustandes können niemals sämtliche Zellkerne zugleich richtig „differenziert“ sein. So darf, um die Überwanderung des Tochterkernes und die Chondriosomen sichtbar zu machen, das Präparat nur wenig entfärbt werden. Dagegen müssen Glykogenhefzellen lange entfärbt werden, weil das zusammengedrückte Eiweiß, das hier den Kern umgibt, wie jedes dichte Eiweiß, die Färbung sehr lange festhält. Ferner färben sich die bei langsamem Absterben der Zelle durch Zusammenfließen gebildeten rundlichen „Plasmainseln“ und sämtliche Plasmaverdichtungen. Gut ernährte Kerne halten die Färbung am längsten, magere am kürzesten. Die sogenannten „metachromatischen Körper“, an

den Vakuolenrändern im Zelleiweiß entstehend, haben die Aufgabe der Enzymtätigkeit, bezw. der B. von bestimmten Enzymen (Zymase, Oxydasen usw.). Sie finden sich in großer Menge auch beispielsweise in Kahlhefen, Milchsäure- und Essigpilzen. Die B. von A. scheint vor allem in der Vakuole zu erfolgen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. II. 44. 1—57. 7/8. Berlin. Inst. für Gärungsgewerbe.) SPIEGEL.

H. Will, *Beobachtungen über das Vorkommen lebens- und vermehrungsfähiger Zellen in sehr alten Würzelkulturen von untergäriger Bierhefe*. Solche Zellen wurden bisher in Kulturen bis zu einem Alter von 18 Jahren und 2 Monaten noch festgestellt, womit die längste Lebensdauer nicht erreicht scheint. Maßgebend für diese ist neben der Widerstandsfähigkeit der einzelnen Hefearten und -rassen bei gleichbleibender Acidität des Nährbodens die Menge der darin vorhandenen Nährstoffe. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 44. 58—75. 7/8. [Februar.] München. Wissenschaftl. Stat. f. Brauerei.) SPIEGEL.

F. Ducháček, *Über den Yoghurtbacillus*. Während EFFRONT (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 463; C. 1911. I. 1232) die aus medizinischen Yoghurtpräparaten isolierte, von dem BERTRANDSchen *Bacillus bulgaricus* im Verhalten durchaus verschiedene, proteolytische Mikrobe als eine durch die Kulturbedingungen hervorgerufene biochemische Abart von jenem anspricht, weist Vf. nach, daß es sich um eine völlig verschiedene Art handelt. Es wurden der echte *Bac. bulgaricus* (B-Bac.) und der EFFRONTsche (E-Bac.) eingehend verglichen u. besonders auch Umwandlungsvers. angestellt. Diese fielen stets negativ aus, wenn die Sterilisierung des Nährmediums richtig durchgeführt war. Niemals nahm dann der B-Bac., auch nicht nach völliger Erschöpfung der Zuckerlsgg., die Eigenschaften des E-Bac. an. Jener wächst schlecht oder gar nicht in den zur Isolierung gewöhnlich verwendeten festen oder fl. Nährböden. Da nun seine Vitalität in den Handelspräparaten, besonders in den trockenen, abgeschwächt, manchmal sogar völlig lahmgelegt ist, wird die Isolierung daraus schwierig oder selbst unmöglich. Ist nun das Präparat keine reine Kultur, so unterliegt der abgeschwächte B-Bac. entweder den ihm beigemengten fremden, in allen Nährmedien sich entwickelnden Bakterien oder den in der Milch bei ungenügend durchgeführter Sterilisierung verbliebenen. Solche Präparate liefern daher keinen typischen Yoghurt. Auch E-Bac. liefert solchen nicht, das Prod. schmeckt bitter u. erreicht bei weitem nicht den Wohlgeschmack des echten Yoghurt. Die große Resistenz des E-Bac. sowohl gegen Sterilisierung wie gegen die durch eine junge Kultur des B-Bac. hervorgerufenen, für ihn ungünstigen Bedingungen wurde durch besondere Verss. dargetan.

Um die vollständige Sterilität der verwendeten Milch zu sichern, wurde stets 6—8-fach, in Zwischenräumen von 1—2 Tagen, sterilisiert, und die Milch vor der Verwendung im auf 45° vorgewärmten Thermostaten 7—10 Tage lang aufbewahrt. Gleiche Vorsicht war bei den anderen benutzten, kreidehaltigen Nährböden erforderlich. (Biochem. Ztschr. 70. 269—93. 3/8. [9/4.]) SPIEGEL.

A. Stutzer, *Untersuchungen über die Wirkung gewisser Arten von Milchsäurebakterien auf Eiweiß und auf andere Stickstoffverbindungen*. Bei Konservierung gewisser Futtermittel durch Einstampfen in Erdgruben oder Silos tritt erheblicher Verlust an gärfähigem Material ein, falls Buttersäuregärung Platz greift, geringer bei Milchsäuregärung, die zweckmäßig durch Impfung mit Milchsäurebakterien, am besten mit Kaltmilchsäurebakterien, eingeleitet wird. Diese bewirkten bei sterilisiertem Wiesenheu keinen Eiweißabbau, während solcher bei Kulturen, die zugleich *Bac. subtilis* enthielten, eintrat, aber selbst bei nicht sterilisiertem Heu

ausblieb, wenn zugleich Zucker zugegeben wurde, indem hier die Milchsäurebakterien schnell S. bilden und damit die Tätigkeit der Fäulnisbakterien hindern. Die B. von S. ist größer bei Verwendung von Kalt- als von Warmmilchsäurebakterien. Eine nennenswerte Eiweißsynthese findet durch diese Bakterien aus NH_4 -Acetat, Asparagin und Harnstoff nicht statt. (Biochem. Ztschr. 70. 299—305. 3/8. [30/4.] Königsberg.) SPIEGEL.

Chr. Barthel, *Das caseinspaltende Vermögen von zur Gruppe Streptococcus lactis gehörenden Milchsäurebakterien*. Die echten Milchsäurebakterien, die nach übereinstimmenden Befunden vieler Forscher bei fast allen Käsesorten die Flora beherrschen, gliedern sich in langstabförmige Formen, Bact. casei, und solche vom Kokkentypus, Streptococcus lactis. Zumeist wird der Hauptanteil an der Käse- reifung den ersten zugeschrieben, den zweiten nur ein indirekter, weil jene bei direkten Verss. ein wesentlich stärkeres Vermögen zur Spaltung des Paracaseins zeigten. Solche Verss. waren aber stets bei ziemlich hoher Temp., nicht unter 20° , meist 35° , ausgeführt worden. Hält man sie innerhalb der bei der Reifung von Hartkäsen gebräuchlichen, 15 — 20° , so kehrt sich das Verhältnis um. Mit Ausnahme von zwei aus Emmenthalerkäse isolierten zeigten die untersuchten Stämme von Bact. casei unter dieser Bedingung kein oder nur geringes Spaltungsvermögen, die des Streptococcus dagegen meist starkes und, wie die Best. des Amino-N nach VAN SLYKE zeigte, weitergehendes. Man muß daher auch diesem bei der Reifung von Hartkäsen eine Hauptrolle beimessen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 44. 76—89. 7/8. Experimentalfäktet bei Stockholm. Bakteriolog. Lab. der Zentralanstalt für landwirtschaftl. Versuchswesen.) SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Stassano, *Über die Sterilisierung der Mikrobenkulturen oder -emulsionen durch Hitze in dünner Schicht*. Das neue Verf. besteht darin, die zu sterilisierende Fl. zwischen zwei parallelen, in geeigneter Weise erhitzten und durch einen möglichst geringen Zwischenraum voneinander getrennten Flächen zirkulieren zu lassen. In dem vom Vf. konstruierten App. durchströmt die Kultur, bzw. Emulsion unter dem gleichmäßigen Druck eines indifferenten Gases, z. B. N, einen äußerst flachen Trog. Dieser Trog wird durch zwei absol. ebene, dicke, breite Bronzeplatten gebildet, die genau übereinander passen. Ein aus $\frac{1}{100}$ mm dünnem, japanischem Papier geschnittener Rahmen trennt die beiden Platten und begrenzt den inneren Umfang des sog. Troges. Durch zahlreiche Schrauben werden Platten u. Papier- rahmen wasserdicht miteinander verbunden. Dieser Trog wird im Wasserbade auf die geeignete Temp. erhitzt. Durch zwei Reihen von kleinen Löchern, welche sich in der einen Platte auf den beiden gegenüberliegenden Langseiten befinden, wird die Zirkulation der zu sterilisierenden Fl. bewirkt.

Dieses Verf. ermöglicht, mit weit größerer Genauigkeit die Temperaturgrenze für die einzelne Mikrobenart festzustellen, als eine der bisherigen Methoden. Die Mikroben werden ferner durch dieses Verf. so gleichmäßig abgetötet, daß die Antikörper kaum beeinflußt werden. Schließlich kann dieses Verf. zur Sterilisierung, bzw. Pasteurisierung verschiedener organischer Fl., vor allem der Milch, dienen, wobei merkliche Veränderungen in der Zus. derselben vermieden werden. Selbst die Oxydasen der Milch werden durch dieses Verf. zum größten Teil verschont. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 820—22. [21/6.*]) DÜSTERBEHN.

Thomas B. Osborne und Alfred J. Wakeman, *Enthält Butterfett Stickstoff und Phosphor?* Sorgfältige Analysen haben ergeben, daß nennenswerte Mengen

N oder P im Butterfett nicht enthalten sind. (Journ. of Biol. Chem. 21. 91—94. Mai. New Haven, Connecticut. Agricultural Experiment Station.) HENLE.

W. van Dam, *Die Pepsin-Chymosinfrage und die Käsereifung*. ORLA JENSEN hat behauptet, Pepsin wirke nicht mehr bei der im Käse bestehenden niedrigen H-Ionenkonzentration, und die Rolle des Labs bei der Käsereifung sei daher einem anderen Enzym zuzuschreiben. Die erste Behauptung ist unrichtig. Sogar bei dem halben Säuregrade konnte mit von Chymosin freier Pepsinlg. noch kräftige Verdauung von Paracasein herbeigeführt werden. Wenn bei Bereitung von Emmentalerkäse Pepsin ohne Einfluß ist, so ist dies darauf zurückzuführen, daß hier die Käsemasse lange bei niedriger H-Ionenkonzentration, bei der Pepsin sehr empfindlich ist, auf 57° nachgewärmt und so das Enzym zerstört wird. Bei Bereitung von Cheddarkäse besitzt aber die Milch von Anfang an eine gewisse Reife, wird sie auch n. nicht höher als 38° erwärmt. Hier läuft also das Pepsin wenig Gefahr, zerstört zu werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 44. 89—101. 7/8. Hoorn [Holland]. Reichslandwirtschaftl. Versuchsstation.) SPIEGEL.

J. Thöni und O. Allemann, *Bakteriologische und chemische Untersuchungsergebnisse von fehlerhaften Emmentalerkäsen. Beitrag über das Vorkommen und die Wirkung von obligat anaeroben Bakterien im Hartkäse*. Durch eine Reihe von Unterss. kann die Ansicht, daß obligate anaerobe, sporenbildende Fäulnisorganismen bei der n. Reifung von Emmentalerkäse beteiligt seien, als endgültig beseitigt gelten. Daraus ist aber nicht zu folgern, daß sie für den Käse bedeutungslos seien. Es kommen Fälle vor, in denen solche Organismen außerordentlich zahlreich auftreten und dann die Qualität hochgradig beeinflussen. In vier durch Aussehen und Geschmack als fehlerhaft kenntlichen Käsen wurden bei Fehlen oder überaus spärlichem V. der für n. Emmentaler charakteristischen langstäbchenförmigen Milchsäurebakterien relativ zahlreiche obligate Anaerobe aus den Gruppen der echten *Buttersäurebakterien* und der Fäulnisbakterien (*Bac. putrificus* *Bienstock*) gefunden. Die chemische Unters. zeigte V. von höheren Fettsäuren, darunter stets Buttersäure, in zwei Proben auch Capronsäure und in einer von diesen Valeriansäure, in diesen beiden Proben ferner sehr weitgehenden Abbau des Eiweißes. Bei Kulturverss. mit den aus einer Probe isolierten Anaerobiern in caseinhaltigen Nährmitteln ergab die Gärung durch *Bac. putrificus* tiefgehenden Abbau der Eiweißstoffe unter Abspaltung der NH_2 -Gruppe, B. von Capron-, Valerian-, Propion- und Essigsäure, die Gärung durch Buttersäurebacillen nur außerordentlich geringen Eiweißabbau, dagegen sehr starken des Milchzuckers, wobei vorwiegend Butter- u. Propionsäure, sowie Ameisensäure gebildet wurden. — Der Gärungsverlauf war nicht überall der gleiche. Der Vergleich der Unters. der vier Käse mit den Verss. mit Reinkulturen zeigt, daß in zwei von jenen die Prodd. beider Gärungen auftraten, in den anderen aber nur die der Buttersäureorganismen. Der gleichfalls anwesende *Bac. putrificus* kann also hier nur ein latentes Leben geführt haben. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 44. 101—15. 7/8. Liebefeld-Bern. Schweizerische milchwirtschaftl. u. bakteriolog. Anstalt.) SPIEGEL.

Niederstadt, *Über alkoholfreie Getränke mit besonderer Berücksichtigung von Weinmost*. Als Ausgangsmaterial für die alkoholfreien Getränke dienen dieselben Rohstoffe, welche zur Erzeugung von Bier und Wein Verwendung finden. Zur Darst. alkoholfreien Bieres werden Malzauszüge in eine alkoholfreie Gärung versetzt. Es gibt hierfür zwei Methoden. Nach HENRY FREDERIC POTOY in Reims verwendet man ein aus Eucalyptusblättern gewonnenes Ferment (*Leuconostoc disiliens*). Nach OTTO EBERHARD und OTTO MIERSCH werden Malzauszüge oder

Fruchtsäfte mittels Reinkulturen von Milchsäurebakterien in Gärung versetzt und die entstehende Milchsäure durch Alkalien abgestumpft. Die so erhaltenen Getränke sind wohlschmeckend und haltbar. Weniger gute Prodd. erzielt man durch Abdestillation des A. aus normalem Bier und Ersatz der verlorenen Kohlensäure u. des Zuckers. Besser eignet sich dieses Verf. für die Herst. alkoholfreier Weine. Zur Bereitung haltbarer Traubenmoste wird der Traubensaft möglichst bald nach dem Auspressen in kontinuierlich arbeitenden App. $\frac{1}{2}$ Stde. auf ca. 65° erwärmt, darauf auf Flaschen gezogen u. in der verschlossenen Flasche nochmals eine halbe Stde. auf 60° erwärmt. Vf. hat drei derartige Moste und einen Apfelmost untersucht. Das Aroma der Moste hatte sich recht gut erhalten, die Polarisation ergab bei allen einen überwiegenden Gehalt an Fruchtzucker. Konservierungsmittel wurden nicht nachgewiesen. Die Moste waren klar.

Im einzelnen sind die Ergebnisse der Analyse folgende:

	Liebfrauen- milch %	Riesling %	Weißer Burgunder %	Borsdorfer %
Alkohol (Gewichtsprocente)	0,52	0,59	0,14	0,40
Extrakt	14,42	7,13	9,46	10,53
Frucht- u. Traubenzucker	12,70	6,50	7,42	7,82
Pflanzeneiweiß	0,78	0,78	0,54	0,23
Freie Säure (Weinsäure)	0,34	0,66	0,33	0,72
Mineralische Bestandteile	0,27	0,17	0,22	0,28

(Vtjschr. f. öff. Gesundh.-Pfleger 47. 201—5.)

BORINSKI.

Medizinische Chemie.

W. D. Sansum und R. T. Woodyatt, *Studien über die Theorie des Diabetes. V. Die Wirkung narkotischer Gifte bei Phlorrhizindiabetes.* (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 20. 129; C. 1915. I. 1335.) Hunde, welche gefastet hatten, u. welche alsdann durch Injektion von Phlorrhizin u. Adrenalin völlig glykogenfrei gemacht waren, wurden mit Äther, N_2O oder Acetaldehyd narkotisiert; der Harn der Tiere wurde auf seinen Gehalt an Glucose, N, Aceton, Acetessigsäure und β -Oxybutter-säure untersucht. Das Hauptergebnis der Verss. ist das, daß bei völlig glykogen-freien Tieren die Äther- oder N_2O -Narkose keine Ausscheidung von Extraglucose zur Folge hat; der bei früheren Verss. nach Narkotisierung auftretende Extrazucker war demnach aus Glykogen gebildet. (Journ. of Biol. Chem. 21. 1—21. Mai. Chicago. Rush Medical College.)

HENLE.

Lawrence J. Henderson und Walter W. Palmer, *Über die verschiedenen Faktoren der Säureausscheidung bei Nephritis.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 17. 305; C. 1914. I. 1964.) Der Harn von 44 Nephritikern wurde auf seine H-Ionenkonzentration, auf seine Menge und auf seinen Gehalt an S. und an NH_3 untersucht. Nach dem Verhältnis Gesamtsäureausscheidung : NH_3 -Ausscheidung lassen sich die untersuchten Fälle in mehrere Gruppen einteilen; genanntes Verhältnis war verhältnismäßig hoch bei chronischer Glomerulonephritis, niedrig bei degenerativer Nephritis. (Journ. of Biol. Ch. 21. 37—55. Boston, Massachusetts. General Hospital.)

HENLE.

Walter W. Palmer und Lawrence J. Henderson, *Über die Retention von Alkali bei Nephritis.* Es wurden Menge, H-Ionenkonzentration, Säuregehalt und NH_3 -Gehalt des Harns von Nephritikern ermittelt, welchen man wiederholt $NaHCO_3$,

verabreicht hatte. In allen Fällen, in denen die NH_3 -Ausscheidung herabgesetzt war, ließ sich auch eine Retention des Alkalis feststellen. (Journ. of Biol. Chem. 21. 57—60. Mai. Boston, Massachusetts. General Hospital.) HENLE.

D. Wright Wilson, Thornton Stearns und J. H. Janney jun., *Die Wirkung der Verabreichung von Säure auf Parathyreoidtetanie*. Die Tetanie von Hunden, denen man Schilddrüse und Glandulae parathyreoideae exstirpiert hatte, wurde temporär gebessert, wenn man den Tieren verd. HCl intravenös oder per os verabreichte. (Journ. of Biol. Chem. 21. 169—77. Mai. Baltimore. JOHNS HOPKINS University.) HENLE.

Otto Folin und W. Denis, *Fasten und Fettleibigkeit unter besonderer Berücksichtigung der Acidosis*. Es wurde der Gehalt des Harnes zweier Frauen von 108 und 178 kg Körpergewicht an Aceton, Acetessigsäure, β -Oxybuttersäure und NH_3 bestimmt, während die Frauen Fastperioden von 4—6 Tagen Dauer durchmachten. Besonders die 108 kg schwere Patientin schied während der Fasttage große Mengen Acetonkörper, bis zu 0,88 g Aceton, 2,46 g Acetessigsäure und 18,47 g β -Oxybuttersäure innerhalb von 24 Stdn., aus; bei wiederholtem Fasten nahm aber die Menge der ausgeschiedenen Acetonkörper ab. (Journ. of Biol. Chem. 21. 183—92. Mai. Boston.) HENLE.

Analytische Chemie.

E. Kindscher, *Analytische Chemie*. (Vgl. auch C. 1914. I. 914.) Bericht über die Fortschritte in anorganischer analytischer Chemie: qualitativer Analyse, Maßanalyse, Colorimetrie und Gewichtsanalyse im Jahre 1914. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 11. 119—31. 15/7.) PFLÜCKE.

R. P. Anderson, *Die spezifische Absorption von Reagenzien für die Gasanalyse*. Bei Gasanalysen ist es von Wert, zu wissen, wieviel eine Absorptionsflüssigkeit bei einer bestimmten Temp., in bestimmter Zeit in einem Raume von bestimmter Größe von einem Gase zu absorbieren vermag. Vf. nennt die gefundene Menge *spezifisches Absorptionsvermögen* oder *spezifische Absorption*. Die genaue Methode wird in späteren Arbeiten genau beschrieben werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 587. Juli. [10/2.] Ithaca, New York. CORNELL Univ.) GRIMME.

R. P. Anderson, *Reagenzien für die Gasanalyse. I. Alkalische Pyrogallol-lösung*. Als Absorptionsflüssigkeit zur Best. von O in Gasgemischen benutzt Vf. eine alkal. Pyrogallollsg. folgender Herst.: 15 g Pyrogallol werden in 100 cem KOH von mindestens D. 1,55 gel. (Lsg. von 1,5—2 Tln. KOH in 1 Tl. W.). 100 cem Reagens enthalten ca. 13,6 g Pyrogallol und 71,5 g KOH. Zur *Best. der spezifischen Absorption* (vgl. das vorstehende Ref.) benutzt Vf. eine modifizierte HEMPELSche Doppelpipette (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 23; C. 1914. I. 725), deren erste Pipette 25 cem Reagens, die zweite 185 cem enthält. Versuchstemp. 20—24°, Gasvolumen 100 cem. Aus dem beigegebenen Tabellenmaterial ergibt sich, daß die spezifische Absorption für alle Gemische, welche unter 90% O enthalten, zwischen 30 und 32 liegt. Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 587—96. Juli. [10/2.] Ithaca, New York. CORNELL Univ.) GRIMME.

P. E. Brown und E. H. Kellogg, *Die Bestimmung der sulfatbildenden Fähigkeit von Böden*. Über die Fähigkeit eines Bodens, organische S-Verbb., Sulfide u. freien S unter B. von Sulfaten zu oxydieren, kann man, wie folgt, ein Urteil ge-

winnen: Man versetzt 100 g frischen Boden mit 0,1 g Na-Sulfid u. einer geeigneten Menge W., läßt 5 Tage bei Zimmertemp. stehen, schüttelt alsdann 7 Stdn. lang mit 200 ccm W., filtriert, fällt mit BaCl_2 und bestimmt die Menge des ausgefallenen BaSO_4 mit Hilfe des S-Photometers. — Einschlägige Unters. haben ergeben, daß die Oxydation von Sulfiden und freiem S im Boden hauptsächlich durch bakterielle Wrkg. zustande kommt, daß aber daneben auch chemische Oxydation beim Schütteln mit W. erfolgt. (Journ. of Biol. Chem. 21. 73—89. Mai. Ames. Iowa State College.)

HENLE.

Bronislaw Niklewski, *Einige kritische Bemerkungen zur Frage der chemischen Bodenanalyse*. Vf. weist auf die Unmöglichkeit hin, ein einheitliches chemisches Verfahren zu finden, nach welchem die Düngungsbedürftigkeit eines Bodens ermittelt werden könnte. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 18. 464—71. Juli. Dublany-Lemberg. Berlin.)

SCHÖNFELD.

Max Federer, *Über die Oxydation schwefelhaltiger Substanzen mit Kaliumchlorat und Salzsäure*. Die von R. GAUVIN und V. SKARZYNSKI (vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 1121; C. 1914. I. 494) vorgeschlagene Best. des Gesamtschwefels im Harn unter Anwendung von KClO_3 und HCl als Oxydationsmittel erwies sich als unbrauchbar, da nur ein kleiner Bruchteil des Neutralschwefels auf diesem Wege in Schwefelsäure umgewandelt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 94. 128—31. 12/6. [26/4.] Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ. zu Berlin.)

PFLÜCKE.

Isidor Greenwald, *Die Bestimmung des Nichtproteinstickstoffs im Blut*. Es wird empfohlen, bei dem Verf. nach FOLIN-DENIS zur Ausfällung der Proteine nicht CH_3OH , sondern eine 2,5%ige Lsg. von Trichloressigsäure zu verwenden. (Journ. of Biol. Chem. 21. 61—68. Mai. New York. ROOSEVELT Hospital.)

HENLE.

Victor John Harding und **Francis H. S. Warneford**, *Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Folin-Farmer*. Die colorimetrische N-Bestimmungsmethode von FOLIN u. FARMER (Journ. of Biol. Chem. 11. 493; C. 1912. II. 760) hat sich für die Best. des N-Gehaltes organischer Verb. als ungeeignet erwiesen, da die Ergebnisse zu ungenau sind. (Journ. of Biol. Chem. 21. 69—71. Mai. Montreal. MC GILL University.)

HENLE.

Otto Folin, *Verteidigung der Folin-Farmerschen Methode der Stickstoffbestimmung*. Die Einwände von BOCK und BENEDICT (Journ. of Biol. Chem. 20. 47; C. 1915. I. 1340) werden als unberechtigt zurückgewiesen. (Journ. of Biol. Chem. 21. 195—99. Mai. Boston.)

HENLE.

Isidor Greenwald, *Die Bestimmung von Lipoidphosphor und von säurelöslichem Phosphor in geringen Mengen Serums*. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 14. 369; C. 1913. II. 162.) Das Verf. besteht in der Hauptsache darin, daß man 1 ccm Serum mit Pikrinsäure + Essigsäure behandelt, filtriert, wobei der Lipoid-P im Nd. zurückbleibt, das Filtrat mit H_2SO_4 eindampft, mit HNO_3 oxydiert, mit NaOH neutralisiert und einen aliquoten Teil mit dem Molybdän-Strychninsäurereagens von POUGET und CHOCHAK versetzt, worauf der P-Gehalt der Fl. colorimetrisch ermittelt wird. — Bei gesunden Menschen waren in 100 ccm Serum 2—6 mg säurelös. P und 5—13 mg Lipoid-P enthalten. (Journ. of Biol. Chem. 21. 29—36. Mai. New York. ROOSEVELT Hospital.)

HENLE.

N. Zachariades und **J. Czak**, *Beitrag zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure nach der Eisencitratmethode*. Vf. haben die POPPSche Methode

zur Best. der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in *Thomasmehlen* nachgeprüft. Aus den Resultaten ergibt sich, daß 1. Zugabe von H_2O_2 , zwecks Oxydation von H_2S -Verbb., in gewöhnlichen Fällen überflüssig ist; 2. der Nd. braucht nicht sofort filtriert zu werden, sondern kann auch über Nacht stehen bleiben. Die POPPsche Methode ist nach diesen Abänderungen sehr empfehlenswert; sie liefert genauere Resultate als die DARMSÄDTERsche HCl-Methode. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 18. 472—75. Juli. Landw.-chem. Landesversuchsstation Marburg a. d. Dr.)

SCHÖNFELD.

J. Lucien Morris, *Kreatinin- und Kreatinbestimmungen*. Das Auftreten von Kreatin. Enthält Harn, welcher auf Kreatin u. Kreatinin untersucht werden soll, Glucose, Aceton oder Acetessigsäure, so stört die Ggw. dieser Körper die Best. genannter Substanzen nach den gebräuchlichen Verf. In diesen Fällen empfiehlt es sich, das Kreatinin als K-Kreatininpikrat auszufällen, das ausgefallte Doppelsalz in HCl wieder zu lösen u. den Kreatiningehalt dieser Lsg. colorimetrisch zu bestimmen (vgl. FOLIN, MORRIS, Journ. of Biol. Chem. 17. 469; C. 1914. II. 246). Die Best. des Kreatins erfolgt in derselben Weise, nachdem das Kreatin nach der MYERSSchen Autoklavenmethode in Kreatinin umgewandelt ist. (Journ. of Biol. Chem. 21. 201—8. Mai. St. Louis, Missouri. Washington University.) HENLE.

J. Clarens, *Bestimmung der Harnacidität*. Die übliche Methode der Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Alkalilauge in Ggw. von Phenolphthalein ist wegen der Ggw. von Na_2CO_3 , bezw. NaH_2PO_4 recht unzuverlässig. Vf. empfiehlt, ein abgemessenes Volumen Harn mit einer bekannten Menge $\frac{1}{10}$ -n. HCl zu versetzen, das Gemisch zur Vertreibung der CO_2 (nicht länger) zum Sieden zu erhitzen, sofort wieder abzukühlen und mit $\frac{1}{10}$ -n. Alkalilauge in Ggw. von Phenolphthalein zu titrieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 814—17. [21/6.*]) DÜSTERBEHN.

J. Ziegler, *Zur Gehaltsbestimmung der Chinarinde*. Vf. hat mit der von G. FRIEDRICHS und E. MANNHEIM abgeänderten FROMMESchen Methode (S. 206) sehr gute Resultate erzielt. Er empfiehlt, darauf zu achten, daß das Chlf.-Ä.-Gemisch völlig verdampft wird, daß der mit A. versetzte, die Alkaloide enthaltende Abdampfrückstand völlig klar ist, und daß die mit dem Indicator versetzte Fl. vor dem Titrieren so lange umgeschwenkt wird, bis dieselbe deutlich violett gefärbt ist. (Apoth.-Ztg. 30. 366—67. 3/7.; 374. 7/7. Bergholzhausen.) DÜSTERBEHN.

Frank Gottsch, *Die Wertbestimmung von vulkanisiertem Kautschuk durch das Volumen und Kautschukbestimmung nach einer neuen Lösungsmethode*. Die Wertbest. von Kautschuk gestaltet sich wie folgt: 1. Acetonextrakt. 2 g der Probe, eingeschlagen in mit Aceton extrahiertes Papier, mit 50 g Aceton unter Rückfluß 7 Stdn. extrahieren, wenn Extrakt noch nicht farblos, bis zum folgenden Tage stehen lassen und abermals 4 Stdn. extrahieren, Lösungsmittel verdampfen, Rückstand bei $95-100^\circ$ bis zur Gewichtskonstanz trocknen und wägen. — 2. Freier Schwefel. Acetonextrakt, in Aceton, Chlf. oder Bzl. gel., in Nickelschale abdampfen, mit 6 g K_2CO_3 + 4 g Na_2O_2 mischen, bei niedriger Temp. schmelzen und 15—20 Minuten glühen. Nach dem Erkalten Schale + Inhalt in geräumigem Becherglase mit 200 cem W. + 10 cem Bromwasser kochen, bis Schmelze gel., Lsg. filtrieren, ansäuern, auf 400 cem auffüllen und siedend mit 10 cem 10%ig. $BaCl_2$ -Lsg. fällen. $BaSO_4 \times 0,1372 =$ freier Schwefel. — 3. Organischer Acetonextrakt = Gesamtacetonextrakt — freier Schwefel. — 4. Mineralische Füllmasse. 1 g Kautschuk wird wie bei 1 extrahiert, Kautschuk bei $95-100^\circ$ bis zum Verschwinden des Acetongeruches trocknen, in 100 cem-Becherglas geben, Filtrierpapier verbrennen und Asche ebenfalls in das Becherglas geben, Zufügen

von 50 ccm klargeschmolzenem Salol und bis zur Lsg. des Kautschuks auf 120 bis 150° erhitzen, nach Zusatz von 2 ccm einer 1%ig. Baumwollsg. in Amylacetat in einem 200 ccm-Becherglase mit Terpentinöl so lange versetzen, bis Flocken entstehen. Zugabe von 75 ccm Terpentinöl unter beständigem Umrühren und Absitzenlassen. Filtrieren, mit Terpentinöl auswaschen, Rückstand, in 5 ccm Aceton gel, filtrieren und mit Aceton auswaschen. Trocknen bei 105–110° und wägen. Acetonfiltrat verdampfen, Rückstand veraschen und wägen. Summe beider Wägungen = mineralische Füllmasse. — 5. Gesamtschwefel. 0,5 g Kautschuk wie bei 2 veraschen, lösen und fällen. $\text{BaSO}_4 \times 0,1372 = \text{Gesamtschwefel}$. — 6. Durch alkoh. KOH ausziehbare fremde Bestandteile. Hat die mit Aceton extrahierte Probe helle Färbung, kann auf Abwesenheit von Teer, Pech oder Asphalt geschlossen werden. In 100 ccm-Druckflasche mit 50 ccm alkoh. KOH 4 Stdn. auf 105–110° erhitzen, abkühlen, filtrieren und Rückstand mit h. absol. A. bis zum farblosen Ablaufen auswaschen. Filtrat mit konz. HCl stark ansäuern, bis KCl ausfällt, absitzen lassen, in eine Schale filtrieren und mit Chlf. nachwaschen. Vereinigte Filtrate bis zum Auftreten von HCl-Geruch einengen, Rückstand mit Chlf. verreiben und filtrieren. Filtrat verdampfen und zur Gewichtskonstanz bei 95–100° trocknen. Ist der Rückstand nicht ölig oder fettig, wird mit wenig Naphtha (88° Bé.) behandelt und Lsg. abfiltriert. Wie oben abdampfen, trocknen und wägen. — 7. In Chloroform lösliche fremde Bestandteile. Muß vor 6 bestimmt werden, wenn voraussichtlich Teer, Pech oder Asphalt vorhanden ist. Extrahieren mit Chlf. 4 Stdn. lang, läuft das Lösungsmittel noch gefärbt ab, weitere 3 Stdn. extrahieren. — 8. Kohlenstoffhaltige fremde Bestandteile. 1 g Kautschuk mit 30 ccm konz. HNO_3 + 15 ccm W. kochen. Schwarzer, unl. Rückstand kann aus Kohle, Ruß, Graphit bestehen. Unters. u. Mk. — 9. Spezifisches Gewicht. Dünnere Streifen (5 g) auf 1 mg genau wägen, unter W. tüchtig kneten, bis alle Luft entfernt ist, und D. in W. von 20° bestimmen. — 10. Berechnung des vulkanisierten Kautschuks nach Gewicht. 100 — Summe von freiem Schwefel + organischem Acetonextrakt + mineralische Füllstoffe + fremde Bestandteile. — 11. Berechnung des vulkanisierten Kautschuks nach dem Volumen. Multiplikation des Resultats von 10 mit D. — Vf. erläutert seine Methode an Beispielen. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 582–86. Juli. [21/4.] Brooklyn, New York. Mt. Prospekt Lab.) GRIMME.

G. Fromme, *Wertbestimmung von Insektenpulver*. Das Verf. von TROTNER, den Wert eines Insektenpulvers durch Zählen der Pollenkörner in 1 mg Material zu ermitteln (S. 52), hält Vf. in Übereinstimmung mit WISIECKY nicht für einwandfrei, glaubt aber, daß im allgemeinen eine Best. des äth. Extraktes, sowie eine Prüfung der Farbe und des Geruches desselben ausreichen dürften. Bei guten Insektenpulvern beträgt der Extraktgehalt mindestens 6–8%, in seltenen Fällen bis 10%; die Farbe ist in dünner Schicht goldgelb, der Geruch eigenartig und kräftig. (Apoth.-Ztg. 30. 405–6. 21/7. Halle a. S. Großdrogenhandlung von CAESAR & LORETZ.) DÜSTERBEHN.

William H. Spencer, *Gastro-Intestinalstudien*. VIII. *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Trypsins im Mageninhalt*. (Vgl. BERGEM, REHFUSS, HAWK, Journ. of Biol. Chem. 19. 345; C. 1915. I. 1074, und FOSTER, HAWK, S. 354). Man füllt 5 Röhrchen mit je 0,5 ccm unverd., bzw. auf $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ u. $\frac{1}{16}$ mit W. verd. Mageninhalt, versetzt mit je 1 Tropfen Phenolphthaleinlsg. und so viel 2%ig. NaHCO_3 -Lsg., bis Rosafärbung eintritt, fügt je 0,5 ccm verd. alkal. Caseinlsg. hinzu, läßt 5 Stdn. bei 40° stehen, fällt das unverdaute Casein durch

Zusatz von 1%ig. wss.-alkoh. Essigsäure aus und beobachtet, ob Trübung erfolgt. Die Röhrchen, in welchen das Casein vollständig verdaut wurde, bleiben klar; die übrigen werden trübe. (Journ. of Biol. Chem. 21. 165—67. Mai. Philadelphia. JEFFERSON Medical College.) HENLE.

Technische Chemie.

E. Roth, *Zur Frage der Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung in gewerblichen Betrieben*. Die gesetzlichen Bestst., welche für den Medizinalbeamten als Grundlage bei der hygienischen Kontrolle der Abwässerbeseitigung und Wasserversorgung in Betracht kommen, werden besprochen. Ferner wird die Zus. und Beseitigung der Abwässer folgender Industrien behandelt. 1. Mit organischen Abfallstoffen: Zucker- und Kartoffelstärkefabriken, Brauereien u. Brennereien, Molkereien, Schlachthäuser, Abdeckereien, Gerbereien und Lederfabriken, Lederleimfabriken, Zellstofffabriken, Strohstofffabriken, Papierfabriken, Wollwäschereien, Bleichereien, Färbereien und Zeugdruckereien. 2. Mit anorganischen Abfallstoffen: Ammoniakfabriken, Kohlengruben, Metallbeizereien, Kalibergbau, chemische Fabriken, Elektrizitätswerke und Automobilfabriken. Die wichtigsten Bestst. des neuen Wasser-gesetzes vom 7. April 1913 unter Berücksichtigung der dazu ergangenen Verordnungen und Ausführungsanweisungen werden im Wortlaut zitiert u. kommentiert. (Vtljschr. f. öff. Gesundh.-Pflege 47. 129—68.) BORNSKI.

V. Tafner, *Studien über bleifreie Glasuren*. (Vgl. Sprechsaal 46. 301; C. 1913. II. 911.) Berichtigung. (Sprechsaal 48. 220—21. 24/6.) SCHÖNFELD.

Ludwig Springer, *Glasschmelzversuche mit Antimonverbindungen*. Laboratoriumsverss. zu der Abhandlung aus Sprechsaal 48. 97; (C. 1915. I. 1233). Schmelzen mit Kalkgläsern: eine erläuternde Wrkg. des Sb_2O_3 konnte nicht beobachtet werden. Pb-freie Gläser werden auch mit großen Quantitäten Sb_2O_3 nicht gefärbt; kleine Mengen Sb_2O_3 können nicht als Entfärbungsmittel wirken. Erst durch Sb_2S_3 werden Kalkgläser gelb gefärbt. Die Färbung ist intensiver, wenn Sb_2S_3 erst nach vollendeter Schmelze der Einlage beigemischt wird. Bleigläser werden durch Sb_2O_3 zwar gelb gefärbt, eine gleichmäßige Farbe ist aber schwierig zu erhalten. Durch antimonsaures Pb werden Pb-Gläser nicht gelb gefärbt. Eine Glanzerhöhung kann mit kleinen Sb-Mengen nicht erreicht werden. (Sprechsaal 48. 211—12. 17/6.; 221—22. 24/6. Lab. der Fachschule für Glasindustrie. Zwiesel.) SCHÖNFELD.

Jas. K. Bowman, *Eine Methode, um verschiedene Metalle in kristallisierter Form auf Glasstreifen als mikroskopische Dauerobjekte zu reduzieren*. Die Rezepte beziehen sich auf Ndd. von *Au, Sb, Cu, Bi, Cd, Sn, Pb*. Mikrophotographien der Krystalle mit mikrometrischer Skala sind beigefügt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1468—71. Juni. [10/4.] London. Ontario.) BYK.

T. van der Linden, *Über die Zersetzung der reduzierenden Zucker unter Umständen, wie sie bei der Rohrzuckerfabrikation auftreten*. Vf. untersuchte die Zersetzung der reduzierenden Zucker unter den Verhältnissen der in Java üblichen Fabrikationsmethoden, und zwar unter besonderer Berücksichtigung der Abnahme des Reduktionsvermögens. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Mededeelingen van het Proefstation voor de Java-Suikerindustrie 5. 241 bis 273. [1/3.] Pekalongan. Sep. vom Vf.) SCHÖNFELD.

F. Schönfeld, *Die Verwendung von Aluminium im Brauereibetriebe*. Angaben über die Benützung von Al im Gär- und Lagerkeller usw. (Wechschr. f. Brauerei 32. 237—38. 10/7.) SCHÖNFELD.

Charles B. Davis, *Über ein stärkebildendes Enzym aus Malz: Seine Wirkung auf Hemicellulosen und seine Nutzbarmachung in der Brauerei*. Das Enzym, welches wegen seiner hydrolysierenden Wrkg. auf die Hemicellulosen der Hefe und der Getreidearten „Hemicellutase“ genannt wird, wird aus Malz auf folgendem Wege dargestellt. 300 g Gerstenmalz werden mit 700 W. und 1% Toluol bei 15—20° digeriert. Die ausgepreßte Fl. wird auf 81° erhitzt. Nach Filtration u. Abkühlen wird die Fl. in 15 l A. gegossen. Nach 24 Std. wird filtriert, mit A. gewaschen, mit W. verd. u. filtriert. Das Filtrat wird nochmals mit A. gefällt, der Nd. wird mit A. und Ä. gewaschen und getrocknet. Der wss. Auszug des Nd. vermag das 1000 fache Gewicht der hemicellulosehaltigen Körper in Stärke umzuwandeln; er koaguliert nicht beim Erhitzen, wird durch $ZnSO_4$ nicht gefällt; er zeigt Peptonatur. Das Enzym ist bei 15° wirksam bei einer Optimaltemp. von 82,5°; wird durch Metalle, Salze, A. und Tannin gefällt. Die enzymatische Wirksamkeit wird bei 90° dauernd zerstört. Die Hemicellutase besitzt eine katalytische und hydrolytische Wrkg. auf Hemicellulosen, ferner auf Pentosane und Hexosane. Die Umwandlung in Stärke ist von einer Gasentw. begleitet. Sie ist ohne Wrkg. auf N-haltige Verbb., wie Proteide, Pepton usw. Zum Schluß machte Vf. einige Angaben über die Verwendung der Hemicellutase beim Brauen. (Wechschr. f. Brauerei 32. 226—28. 26/6.) SCHÖNFELD.

W. Normann, *Nickelborat als Fetthärtungskatalysator*. Fortsetzung der Polemik mit SCHÖNFELD (S. 563). (Seifensieder-Ztg. 42. 657. 4/8.) SCHÖNFELD.

Patente.

Kl. 2c. Nr. 286914 vom 17/11. 1914. [8/9. 1915].

Werner Esch, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Backpulver*, dadurch gekennzeichnet, daß sekundäres Natriumphosphat bei mäßiger Temp. mit Kohlensäure behandelt und dadurch künstlich verwitert wird.

Kl. 6b. Nr. 286399 vom 4/4. 1911. [6/8. 1915].

Emil Richter, Wien, *Verfahren zur Verbesserung des Brauwassers durch Erhitzen des Wassers unter Druck und darauffolgende Trennung von den ausgefallenen Niederschlägen*. Der der Ausfällung der Carbonate entgegenwirkende Einfluß der Drucksteigerung wird durch gleichzeitige lebhaftige Bewegung des W. unschädlich gemacht.

Kl. 8n. Nr. 287087 vom 22/7. 1913. [10/9. 1915].

Albert Feubel, Crefeld, *Verfahren zur Herstellung ein- oder mehrfarbiger Effekte auf Geweben aller Art*, dadurch gekennzeichnet, daß man das trockene oder luftfeuchte farbige Gewebe einer lokalen Hitzewrkg. durch heiße gravierte Walzen, Platten u. dgl. aussetzt, die den an den betreffenden Stellen befindlichen hitzeunbeständigen Farbstoff oder die Farbstoffe oder Farbstoffanteile zerstören.

Kl. 10b. Nr. 287015 vom 2/8. 1912. [10/9. 1915].

Asmus Jabs, Zürich, *Verfahren, Formmassen, wie Brikette, die mit wasserlöslichen Bindemitteln, wie Sulfitcelluloseablauge, eingebunden sind, ohne Zusatz von*

Säuren oder sauren Verbindungen wetterbeständig und trocken zu machen. Es wird das Gut der Einw. CO_2 -haltiger Abgase von Gasmaschinen oder Feuerungen bei einer Temp. unter 120° so lange unterworfen, bis es genügend wetterbeständig und trocken ist, wobei die Erzielung der geeigneten Temperaturhöhe durch Rücknahme eines Teiles der verbrauchten Abgase u. Zumischung zu den heißen Verbrennungsgasen geschieht.

Kl. 12^e. Nr. 286912 vom 5/11. 1913. [7/9. 1915].

Hermann Püning, Münster i. W., *Verfahren zur elektrischen Ausscheidung von schwebenden festen oder flüssigen Teilchen aus Gasen*, dadurch gekennzeichnet, daß als sprühende Elektroden vertikal laufende dünne Drähte, Fäden, Bänder oder kantige, lineare Gebilde dienen, an denen man W. oder eine andere die Elektrizität leitende Fl. herablaufen läßt.

Kl. 12ⁱ. Nr. 286973 vom 30/6. 1914. [7/9. 1915].

F. Raschig, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren und Apparat zur Konzentration von Salpetersäure*. Es wird zwecks Erzielung einer kontinuierlichen Arbeitsweise die Salpetersäure mit starker Schwefelsäure in einer ersten Pfanne unter Atmosphärendruck abdestilliert, dann die dabei entstandene wasserhaltige Schwefelsäure selbsttätig durch ein Barometerrohr in eine geheizte Vakuumpfanne geleitet und schließlich die hier gebildete starke Schwefelsäure durch ein zweites Barometerrohr in die erste Pfanne zurückgeführt. Man kann den Lauf der verd. Schwefelsäure aus der ersten in die zweite Pfanne dadurch erleichtern, daß man in das aufsteigende Barometerrohr Luftblasen eintreten läßt. Bei der Anwendung des Verf. zur Zerlegung von gebrauchter Nitriersäure in starke Salpetersäure, W. und starke Schwefelsäure wird konz. Schwefelsäure in einer Menge, die der dauernd in den App. gebrachten Menge verd. Schwefelsäure entspricht, in ununterbrochenem Gang aus dem Kreislauf entfernt. Zur Überführung von etwa entstehender Nitrosulfosäure in Salpetersäure und Schwefelsäure läßt man mit der Salpetersäure dauernd Wasserstoffsuroxyd oder CAROSche S. einlaufen.

Kl. 12ⁱ. Nr. 286989 vom 4/4. 1914. [7/9. 1915].

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Ozonerzeuger mit Flüssigkeitskühlung sämtlicher Elektroden*, gekennzeichnet durch plattenförmige, aus gegeneinander gedichteten, ganz oder teilweise aus elektrisch nichtleitendem Material bestehenden Teilen hergestellte hohle Elektroden.

Kl. 12ⁱ. Nr. 286990 vom 3/5. 1914. [9/9. 1915].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 2/5. 1913 ist beansprucht.)

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Siliciumoxydcarbid*. Es wird Silicium oder ein Silicium abgebender Stoff in Ggw. eines Katalysators, wie Calciumfluorid, mit Gasen, die Kohlenoxyd oder Kohlen-säure oder ein Gemisch von beiden enthalten, erhitzt. Am zweckmäßigsten geschieht dies in der Weise, daß man die Gase durch eine durchlässige Wand zu dem erhitzten Material zutreten läßt, weil man auf die Weise die beste Faserentw. in dem zur Wärmeisolierung verwendbaren Endprod. erzielt.

Kl. 12ⁱ. Nr. 286991 vom 27/11. 1914. [9/9. 1915].

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges., Berlin, *Vorrichtung zur gleichmäßigen Speisung des Katalysators bei dem Verfahren zur Überführung von Ammoniak durch Oxydation mit Luft in Stickoxyde*, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführungsleitung für das Ammoniak und die Zuführungsvorrichtung für die Luft vor dem Katalysator zwangsläufig miteinander verbunden sind.

Kl. 12i. Nr. 286992 vom 25/12. 1913. [4/9. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 282748; C. 1915. I. 715.)

Emil Podszus, Neukölln, *Verfahren zur Herstellung von zusammenhängenden Körpern aus Nitriden*. Es werden Bor, Titan od. dergl. in zusammenhängenden Stücken einem langsamen Nitrierungsprozeß in einer Ammoniak-, Stickstoff- oder dergleichen Atmosphäre unterworfen.

Kl. 12i. Nr. 287009 vom 24/5. 1914. [9/9. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 283824; C. 1915. I. 1031.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Stickoxyden durch katalytische Oxydation von Ammoniak mit Luft, bezw. Sauerstoff*, darin bestehend, das entweder das Metall der Eisengruppe, bezw. deren Oxyde oder das Wismut, bezw. die Wismutverbb. durch Sauerstoffverbb. der seltenen Erdmetalle ersetzt werden. Man verwendet also Mischungen von Eisenoxyd u. dgl. und seltenen Erden oder solche von seltenen Erden und Wismutoxyd. Die Herst. der Kontaktmassen geschieht vorteilhaft z. B. durch gemeinsames Fällen oder Calcinieren von Salzgemischen, Formen usw., wobei die Mischungsverhältnisse in weiten Grenzen schwanken können.

Kl. 12i. Nr. 286918 vom 9/11. 1913. [7/9. 1915].

Siemens & Halske Akt.-Ges., Siemensstadt b. Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Chloralkalien mittels Horizontaldiaphragmen*, gekennzeichnet durch die Verwendung von Elektrolysern, bei denen der über dem Filtertuch befindliche Raum durch nichtleitende Körper in eine große Anzahl kleiner Räume unterteilt ist.

Kl. 12i. Nr. 286919 vom 15/12. 1914. [8/9. 1915].

Josef Schnitzler, Bochum, *Verfahren zur Krystallisation des Chlorkaliums aus der Lösung in ununterbrochenem Arbeitsgange*, unter Verwendung von hintereinander geschalteten mit eingehängten Kühltaschen versehenen Kühlbehältern. Die Kühlflüssigkeit wird durch eine der Anzahl der Behälter entsprechende Reihe von Mischbehältern geführt, in denen ihre Temp. durch Zumischung wärmerer Fl. auf die gegenüber der im nächsten Behälter befindliche Lösungstemp. richtige Höhe gebracht wird.

Kl. 12i. Nr. 286993 vom 12/12. 1913. [9/9. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur kontinuierlichen Elektrolyse*. Es wurde gefunden, daß die Kombination von Jalousieelektroden mit einem Doppel- oder Mehrfachdiaphragma, das als Kanal-diaphragma ausgebildet ist, bei einer Reihe elektrochemischer Prozesse, welche die Elektrolyse in wss. Lsg. vornehmen, eine besonders gute Stromausnutzung liefert, beispielsweise bei der Chloralkalielektrolyse, wo die Jalousieelektrode als Kathode benutzt wird.

Kl. 12o. Nr. 286460 vom 5/8. 1913. [13/8. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von acylierten Diaminophenolen und ihren Derivaten*. Es wurde gefunden, daß solche Diaminophenole u. ihre Derivate, deren Aminogruppen durch ungleiche Acylreste besetzt sind, fieberwidrige Eigenschaften besitzen, während die Cyanose, die bei der Darreichung von Monoaminophenolderivaten, z. B. von Phenacetin, als eine sehr unangenehme Nebenwrkg. auftritt, hier nicht zu beobachten ist. Man kann die Verbb. zweckmäßig in der Weise darstellen, daß man in N-monoacylierte Diaminophenole oder deren Derivate, in die zweite Aminogruppe einen vom ersten verschiedenen Acylrest einführt. — *3-Nitro-4-carboxyäthylamino-*

phenol, aus 3-Nitro-4-aminophenol und Chlorameisensäureester, bildet grünlich goldglänzende Krystalle, F. 160°; in A. ll., in W. wl., in Alkalien ll. mit roter Farbe. Durch Reduktion entsteht 3-Amino-4-carboxyäthylaminophenol, F. 147—148°; in h. W. zll. Dieses liefert mit Essigsäureanhydrid 3-Acetylamino-4-carboxyäthylaminophenol, $C_6H_5(OH)(NH \cdot CO \cdot CH_3)(NH \cdot CO_2 C_2H_5)$, farblose Nadeln (aus verd. Alkohol), F. 208 bis 209°, fast geschmacklos, in Alkohol ll., in W. wl., in Alkalien l. — 4-Acetylamino-3-carboxyäthylaminophenol, aus 4-Acetylamino-3-aminophenol (3-Aminophenacetin) und Chlorameisensäureester, bildet farblose, schwach bitter schmeckende Nadeln, F. 115°, in k. W. wl., in A. und Aceton ll., in verd. SS. unl. Das aus Lactyl-p-phenetidid, F. 118°, und verd. Salpetersäure dargestellte 3-Nitro-4-lactylphenetidid (goldgelbe Nadeln, F. 115—116°) gibt bei der Reduktion 3-Amino-4-lactylphenetidid, farblose Nadeln (aus W.), F. 135—136°. — 3-Acetylamino-4-lactylaminophenol, $C_6H_5(OC_2H_5)(NH \cdot CO \cdot CH_3)[NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot OH]$, krystallisiert aus verd. A. in seidenglänzenden Nadeln, F. 139°; in h. W., sowie in Alkohol und Aceton ll. — 3-Carboxyäthylamino-4-lactylaminophenol, $C_6H_5(OC_2H_5)(NH \cdot CO_2 C_2H_5)[NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)OH]$, fein verfilzte Nadelchen, F. 108—109°, ll. in h. W., wl. in k. W. — 3-Amino-4-carboxyäthylaminophenol, F. 88°, gibt mit Essigsäureanhydrid 3-Acetylamino-4-carboxyäthylaminophenol, $C_6H_5(OC_2H_5)(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot (NH \cdot CO_2 C_2H_5)$, glänzende, farblose Nadeln, F. 143—144°; in A. ll., in h. W. wl., in SS. unl.

Kl. 12. Nr. 286712 vom 29/6. 1913. [21/8. 1915].

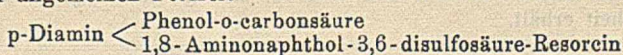
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von *o*-Chlortoluol-*p*-sulfosäure. Es wurde gefunden, daß man die *o*-Chlortoluol-*p*-sulfosäure in vorzüglicher Ausbeute und Reinheit erhält, wenn man wss. Lsgg. der *p*-toluolsulfosauren Salze mit Chlor oder chlorentwickelnden Mitteln behandelt, und zwar bei Temp., welche zweckmäßig 70—80° nicht übersteigen, wobei die Lsg. so konzentriert, bzw. salzhaltig zu halten ist, daß das sich bildende *o*-chlortoluolsulfosaure Salz sofort ausgeschieden wird. Eine Steigerung der Temp. über etwa 80° hinaus ist unvorteilhaft, da dann das *o*-chlortoluolsulfosaure Salz zum großen Teil gelöst bleibt und leicht weiter chloriert wird. Man kann so verfahren, daß man *p*-toluolsulfosaures Natrium in Kochsalzlsg. löst, oder *p*-Toluolsulfochlorid mit Natronlauge verseift und die Lsg. verd., bis die je nach Chlorierungsverfahren verschiedene Konzentration erreicht ist.

Kl. 12. Nr. 286547 vom 14/1. 1914. [13/8. 1915].

C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, Verfahren zur Darstellung von aminosubstituierten Arylarsinsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man Nitroarylarsinsäuren in Lsg. oder Suspension in Ggw. von katalytisch wirkenden Metallen oder Metallverb. der Einw. von molekularem Wasserstoff, gegebenenfalls unter Anwendung von Druck, aussetzt. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *m*- und *p*-Aminophenylarsinsäure aus *m*-, bzw. *p*-Nitrophenylarsinsäure, von 2-Chlor-5-aminobenzol-1-arsinsäure (weiße Nadeln, wl. in W., l. in A.) aus 2-Chlor-5-nitrobenzol-1-arsinsäure und von 3,4-Diaminobenzol-1-arsinsäure aus 3-Nitro-4-aminobenzol-1-arsinsäure.

Kl. 22a. Nr. 286997 vom 13/2. 1913. [8/9. 1915].

Chemische Fabrik vormals Sandoz, Basel, Verfahren zur Darstellung von bronze- bis olivbraunen, direktfärbenden Polyazofarbstoffen. Kuppelt man Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formel:



in schwach alkal. oder schwach fettsaurer Lsg. mit aromatischen Nitrodiazokörpern,

so gelangt man zu Polyazofarbstoffen, die, entgegen den bei den Nitrazolentwicklungsfarbstoffen gemachten Erfahrungen, in W. gut l. sind und ungebeizte Baumwolle aus neutralen oder schwach alkal. Salzbad in bronze- bis olivebraunen Tönen von guter Waschechtheit anfärben. Durch Nachbehandlung derartiger Färbungen mit Fluorchrom oder Bichromat und Essigsäure wird die Waschechtheit noch gesteigert, ohne daß der Farbton nennenswert verändert wird.

Kl. 23a. Nr. 286789 vom 18/12. 1910. [28/8. 1915].

Bremen-Besigheimer Ölfabriken, Bremen, *Verfahren zur Herstellung einer haltbaren, zum Härten von Fettstoffen besonders geeigneten Kontaktmasse* unter Verwendung eines auf einen anorganischen Träger niedergeschlagenen Kontaktmetalls, dadurch gekennzeichnet, daß das Kontaktmetall in pyrophorischer Form auf einen anorganischen, pulverförmigen Träger niedergeschlagen und die M. sofort mit Öl zu einer Emulsion angerieben wird, in welcher die Katalysatorteilchen mikroskopisch fein verteilt sind.

Kl. 29b. Nr. 287073 vom 12/6. 1913. [10/9. 1915].

Ernst Dammann, Berlin-Tempelhof, *Verfahren zur Herstellung von Kunstseide, künstlichen Fäden oder Films aus primären Lösungen der Acetacellulose*, dadurch gekennzeichnet, daß man diese aus entsprechend geformten Öffnungen in ein Bad treten läßt, welches aus einer mit Salz gesättigten Natronlauge besteht. Man erhält so glänzende, seidenartige Fäden.

Kl. 30a. Nr. 286977 vom 6/6. 1913. [3/9. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Schutz- und Heilmitteln gegen Infektionskrankheiten*, dadurch gekennzeichnet, daß man Bakterien, Protozoen oder Virusarten mit wss. Lsgg. komplexer organischer Quecksilberverb., in denen das Quecksilber an Kohlenstoff gebunden ist, wie Quecksilbercarbonsäuren u. -phenole, extrahiert. Da diese Verb. in wss. Lsg. Eiweiß nicht fällen, andererseits für Bakterien und Protozoen eine sehr große Giftwrkg. besitzen, so wird durch die Behandlung erreicht, daß die Abtötung und Extraktion in einem Akte erfolgen, und zwar so vorsichtig, daß die antigen wirkenden Substanzen der Bakterien oder Protozoen nicht geschädigt werden.

Kl. 57b. Nr. 286775 vom 14/1. 1915. [31/8. 1915].

Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Berlin, **Otto Dreibrodt** und **Hermann Röhler**, Bitterfeld, *Verfahren zur Herstellung eines haltbaren photographischen Eisenoxydulentwicklers*, dadurch gekennzeichnet, daß zu der neutralen Kaliumoxalat- und Ferrosulfatlg. eine Lsg. eines neutralen, in W. l. Salzes einer einbasischen Mono- oder Polyoxycarbonsäure hinzugefügt wird.

Kl. 78c. Nr. 286784 vom 30/10. 1913. [31/8. 1915].

Otto Schmidt, Hasloch a. M., *Verfahren zur oberflächlichen Gelatinierung von Pulverpreßkörpern*, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Schicht des Pulverpreßkörpers zunächst in bekannter Weise in einem ersten Bad aus Aceton, Ä. usw. gelatiniert wird, worauf die Körper in ein zweites Bad, z. B. Bzn., Solventnaphtha, Bzl. o. dgl., übergeführt werden, das unter Beschleunigung der Erhärtung der im ersten Bad gelösten Oberschicht des Körpers und Erhöhung seiner Bruchfestigung die Gelatinierung allein der Oberfläche in geringem Maße wieder so weit aufhebt, daß sie ihre Klebrigkeit verliert und eine für eine gleichmäßige Entzündung notwendige Rauheit erhält.