

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Robert Kremann, *Dynamik und Kinetik*. Vgl. C. 1915. I. 242.) Fortschrittsbericht über den Stand im zweiten Halbjahr 1914 nach folgender Einteilung: homogene Gleichgewichte, heterogene Gleichgewichte und Kinetik. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 11. 133—46. 1/9.) PFLÜCKE.

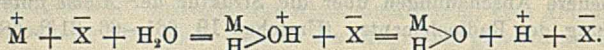
K. Fajans, *Die Struktur der Atome*. Ein zusammenfassender Bericht über ältere und neuere Anschauungen über die Struktur der *Atome* unter besonderer Berücksichtigung der Radioelemente. (Umschau 19. 661—66. 21/8. 687—90. 28/8.) BUGGE.

William Ringrose Gelston Atkins und Kathleen Shipsey, *Der Molekularzustand gemischter Flüssigkeiten*. Teil II. *Anwendung von Traubes Atomvolumenmethode auf binäre Gemische*. (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 103. 1461; C. 1913. II. 1558.) Die aus der D. der Gemische abgeleiteten Werte der Summe der Molekularvolumina einer Molekel der beiden Fl. in einem äquimolekularen, binären Gemisch stimmen sehr nahe mit den nach TRAUBE unter Annahme der Existenz einer Verb. berechneten Werten überein, so daß hieraus die Existenz von *Alkoholhydraten* gefolgert werden könnte, wenn dem nicht die Ergebnisse von Dampfdruckmessungen widersprächen, nach denen die Anziehung zwischen Alkoholmolekeln größer ist als die zwischen Alkohol- und Wassermolekeln; man muß also annehmen, daß die durchschnittlichen Assoziationsfaktoren der gemischten Fl. annähernd den Wert 2 haben. Dagegen bilden *Methylalkohol* und *Aceton* eine Verb., da deren Assoziationsfaktoren kleiner als 2 sind; für *Äthyläther* u. *Schwefelsäure* ist das Ergebnis wegen der hohen Assoziation der S. zweifelhaft. Für die Gemische von *Ameisensäure* und *Essigsäure* mit *Wasser* werden die Ergebnisse ebenfalls am besten durch eine durchschnittliche Assoziation von 2 erklärt. *Phenol* und *Diphenylamin*, *Ammoniumthiocyanat* und *Thioharnstoff* bilden Verbb. In den Fällen, in denen das Verf. von TRAUBE hinsichtlich der Existenz von Verbb. negative Resultate ergibt, scheint es durchaus zuverlässig zu sein, da andere Verff. zu denselben Ergebnissen führen. Bei der Hälfte der untersuchten 46 Gemische konnten schlüssige Resultate nicht erhalten werden, da hier Assoziation der Komponenten oder starke Dissoziation von Verbb. vorliegen können. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1117—21. Juli. [16/2.] Dublin. Trinity College. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

T. W. Richards, *Über die Kompressibilität der Elemente und ihre Beziehung zu anderen Eigenschaften*. (Vgl. RICHARDS und BARTLETT, Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 470; C. 1915. I. 1243.) Die früher vom Vf. und seinen Mitarbeitern bestimmten Kompressibilitäten, die relativ zu der des Hg angegeben waren, werden auf den neueren genaueren Wert der Kompressibilität des Hg umgerechnet. Die Zahlen stimmen jetzt besser mit den von anderen Beobachtern erhaltenen überein. Vf. lenkt die Aufmerksamkeit auf einige wahrscheinliche Beziehungen zwischen den Kompressibilitäten einerseits und den Atomvolumina, D.D., Ausdehnungs-

koeffizienten, FF. u. Kpp. der Elemente andererseits; ferner wird eine angenäherte empirische Gleichung zur Berechnung der Kompressibilitäten angegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1643—56. Juli. [8/5.] WOLCOTT GIBBS Memorial Lab. of HARVARD University. Cambridge, Massachusetts.) BYK.

K. George Falk und J. M. Nelson, *Die Elektronenauffassung der Valenz. VII. Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation und der chemischen Wirksamkeit.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 274; C. 1915. I. 1192.) Vf. gehen von der Anschauung aus, daß eine Reihe von Rkk., bei denen O-haltige Körper beteiligt sind, auf einer Anlagerung an und Wiederabspaltung von dem vorübergehend vierwertigen O beruhen. Z. B. fassen sie die ZEISELSche Methode der Methoxylbest. nach dem Schema auf:  $\text{ROCH}_3 + \text{HJ} = \text{CH}_3\text{>O} < \overset{\text{R}}{\text{C}} \overset{\text{H}}{\text{J}} = \text{ROH} + \text{CH}_3\text{J}$ . Sie wenden dies Schema an auf die B. von Estern, Säureanhydriden, Säurechloriden, Verseifung, Wrkg. der Feuchtigkeit bei der Vereinigung von HCl und  $\text{NH}_3$ , katalytische Wrkg. von HCl bei der Veresterung und Verseifung. Auch bei der Hydrolyse nehmen sie eine intermediäre Anlagerung an nach dem Schema:



Von dem gleichen Standpunkt aus wird die B. der Metallammoniakate wie  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  betrachtet. Im Gegensatz zur Theorie der elektrolytischen Dissoziation wird die hohe Reaktionsgeschwindigkeit mancher Prozesse nicht als Folge der Beteiligung von Ionen aufgefaßt, sondern Ionisation u. hohe Reaktionsgeschwindigkeit erscheinen als unabhängige, aber häufig zusammentreffende Folgen gewisser Eigenschaften des Lösungsmittels. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1732—48. Juli. [26/4.] HARRIMAN Research Lab., ROOSEVELT Hospital u. Chem. Lab. d. Columbia Univ., New York.) BYK.

A. Leduc, *Innerer Druck der Gase. Einfluß der Temperatur.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 179; C. 1911. II. 658.) Bei Verfolgung des inneren Druckes von  $\text{SO}_2$  von 0—1000° ergibt sich, daß dieser mit wachsender Temp. erst schneller und dann immer langsamer abnimmt. Vf. gibt eine einfache Formel für den inneren Druck als Funktion der Temp., die die Resultate in diesem Temperaturgebiet gut darstellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 97—100. 2/8. [19/7.]) BYK.

Reinhold Aron, *Über die Farbwiedergabe mit der Lippmannschen Methode.* Das Spektralbild der Aufnahme einer homogenen Farbe ist in vielen Fällen nicht einfach eine verbreiterte Spektrallinie, sondern es ist von dunklen Interferenzstreifen durchsetzt, die einen Schluß auf die Anzahl der Elementarspiegel und die Schwächung des einfallenden Lichtes beim Durchgang durch einen einzelnen Elementarspiegel ziehen lassen. Die Wellenlänge der wiedergegebenen Farbe wird am meisten durch Fixage und Luftfeuchtigkeit beeinflusst. Bei zunehmender Entwicklungszeit macht sich ein geringes Anwachsen der wiedergegebenen Wellenlänge bemerkbar. Die Intensität des Bildes einer homogenen Farbe wächst mit zunehmender Belichtungszeit, erreicht bald ein Maximum und fällt langsam, aber beständig wieder ab. Bei der Superposition zweier homogener Farben findet eine gegenseitige Beeinflussung der Intensität ihrer Bilder statt, und zwar in dem Sinne, daß, wenn die Wrkg. einer von beiden auf die photographische Schicht zunimmt, das Bild der anderen allmählich zurückgedrängt und schließlich sogar fast ganz zum Verschwinden gebracht wird. Diese Erscheinung erschwert die exakte Wiedergabe von Mischfarben in der Lippmannphotographie. Die bei der

Unters. erreichte Grenze für die getrennte Wiedergabe zweier superponierter homogener Farben liegt bei etwa  $2 \mu\mu$ . Die Na-Linie ist nicht mehr trennbar, während die gelbe Hg-Doppellinie ( $\lambda = 576,9 \mu\mu$  und  $\lambda = 579,0 \mu\mu$ ) noch getrennt werden kann. Durch teilweise Superposition von 6 Spektumbildern und Betrachtung der Aufnahme im Na-Licht konnte die Möglichkeit der Superposition von 6 Farben nachgewiesen werden. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 15. 65—78. 97—125. August-September. Leipzig. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

M. Blaschke, *Photochemie*. Fortschrittsbericht über den Stand vom September 1913 bis Ende 1914: Theoretische Unters., Optik der Photochemie, Fluoreszenz, Phosphoreszenz und Lumineszenz, lichtelektrische Erscheinungen, photochemische Rkk., Phototropie. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 11. 147—69. 1/9.) PFLÜCKE.

J. Vallot, *Über die Korrektur für den Fehler, der durch das Gefäß bei der Bestimmung der Wärmedurchlässigkeit der Flüssigkeiten eingeführt wird*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß eine leere und eine volle Cuvette an der Grenzfläche Fl.-Glas, bezw. Luft-Glas verschieden stark reflektieren. Er zeigt, wie man diesem Umstand bei der Messung der Durchlässigkeit Rechnung tragen kann, u. bestimmt experimentell die entsprechenden Korrekturen für Methylalkohol, W.,  $\text{CCl}_4$ , Terbinthenessenz, Bromoform und  $\text{CS}_2$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 127—29. 9/8. [2/8.]) BYK.

### Anorganische Chemie.

J. M. Crofts, *Dampfspannungen des Wassers zwischen 40 und 100°*. (Vf., Journ. de Chim. physique 11. 429; C. 1913. II. 867.) Vf. diskutiert die Fehlerquellen bei älteren Dampfspannungsmessungen des W. Er beschreibt nochmals die Einrichtung eines haushohen Manometers zur Messung der Dampfspannungen bei hohen Temp. Für eine Anzahl Substanzen werden die gleichen Drucken entsprechenden Kpp. zusammengestellt, so für eine Reihe von Anilinderivaten. Vf. prüft die verschiedenen Formeln, welche gestatten, die Kpp.-Kurve einer Substanz aus derjenigen einer anderen herzuleiten. Als Ausgangspunkt der Berechnung dient z. B. Bzl. für Fluorbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol,  $\text{CCl}_4$ ; oder etwa W. für Essigsäure. Als Basis werden weiter noch Hg, Naphthalin, Benzophenon, Diphenylmethan benutzt. (Journ. de Chim. physique 13. 105—61. 15/8.) BYK.

E. Moles, *Über die Lösungen von Selen und Tellur in wasserfreier Schwefelsäure*. Für Se scheinen Gefrierpunktmessungen und Leitfähigkeitsbest. die Existenz des Individuums  $\text{SeSO}_3$  anzuzeigen; für Te werden keine klaren Resultate erhalten. (Journ. de Chim. physique 13. 207—18. 15/8. [Febr.] Madrid. Abteil. f. physikal. Chemie im Laboratorio de investigaciones fisicas.) BYK.

Thomas Martin Lowry und Reginald George Parker, *Die Eigenschaften kalt bearbeiteter Metalle*. Teil I. *Die Dichte von Metallfeilspänen*. Die Eigenschaften von Metallfeilspänen wurden durch Messung der Volum- und Dichteänderung der Metalle beim Feilen und der Späne beim Erhitzen auf verschiedene Temp. untersucht. Die Verss. wurden mit Pyknometer und Dilatometer ausgeführt. Unter 16 Metallen wichen nur Mg und Pt von der Regel ab, daß die Späne eine kleinere D. als das Metallstück haben; die für die Späne erhaltenen Zahlen können aber nicht als die wahren D.D. angesehen werden, da die Späne

Luft einschließen können, was für Au sicher zutrifft. Beim Härten der Späne durch Erhitzen tritt stets eine Volumverminderung ein als Folge der Krystallisation des bei der k. Bearbeitung erzeugten amorphen Stoffes; durch Anwendung verschiedener Temp. läßt sich dieser Vorgang aber in eine Reihe von Stufen zerlegen. Denn der Kontraktion geht stets eine Ausdehnung voraus, die bei Au, Ag, Cu, Co, Ni, Sb erst einer anfänglichen Zusammenziehung folgt; die beiden ersten Stufen lassen sich am Au bei 100° nacheinander beobachten. Ob die beiden ersten Stufen mit der Aufhebung mechanischer Spannungen und noch unbekannt Formen von Allotropie zusammenhängen, muß vorläufig dahingestellt bleiben. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1005—18. Juli. [20/5.] London. GUY'S Hospital. Dental School. Metallurg. Lab.) FRANZ.

M. Centnerszwer und J. Drucker, *Die Induktionsperiode und die Passivität von Zink*. Die Vf. schließen auf Grund ihrer Verss., daß die Induktionsperiode bei der Auflösung von Zn in SS. durch den Übergang des Metalls aus dem passiven in den aktiven Zustand zu erklären ist. Die Aktivität des Zn hängt vom Zustand der Oberfläche ab. Die Passivität nimmt durch vorangehende Erwärmung zu; sie ist nicht durch die Oxydation der Oberfläche bedingt. Einige Salze, wie FeSO<sub>4</sub>, beschleunigen katalytisch den Auflösungsprozeß des Zn. Amalgamiertes Zn ist vollständig passiv. Die Induktionsperiode hängt von der Natur und der Konzentration der S. ab. Das aktive Zn hat ein etwas höheres Potential als das passive. Unter Einfluß der anodischen Polarisation wird das Zn passiv, dagegen aktiv durch kathodische Polarisation. Dies bestätigt die Analogie zwischen den Passivitätserscheinungen von Zn und Fe. (Journ. de Chim. physique 13. 162—95. 15/8. 1915. [12/12. 1914.] Riga. Physik.-chem. Lab. d. Polytechnikums.) BYK.

M. Centnerszwer und J. Drucker, *Substitution der Metalle in ihren Salzlösungen durch das Zink*. (Vgl. vorst. Ref.) Eine Induktionsperiode tritt nicht nur bei Substitution von Wasserstoff durch Zn ein, sondern auch beim Ersatz von Cu, Ni, Co durch Zn. Doch ist sie hier weit kürzer und nur in sehr verd. Lsgg. zu beobachten. (Journ. de Chim. physique 13. 196—206. 15/8. 1915. [1/11. 1914.] Riga. Physik.-chem. Lab. d. Polytechnikums.) BYK.

Lüppo-Cramer, *Über die Zerstäubung der Silberhaloide durch das Licht*. (Vgl. F. NORDENSEN, S. 217.) Wenn man mit NORDENSEN auch die direkte Zerstäubung des Halogensilbers im Licht für unwahrscheinlich hält, so kann man doch annehmen, daß die Halogenabspaltung den mechanischen Zerfall des Halogensilbers bewirkt und damit indirekt die Ursache der durch die erhöhte Löslichkeit und die übrigen Rkk. bewiesenen Dispersitätserhöhung sein kann. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 15. 125—32. Sept. [Juli.] Frankfurt a. M. Wissenschaftl. Lab. d. Dr. C. SCHLEUSSNER A.-G.) BYK.

W. Herz, *Über das Wismutoxydul*. Antwort auf die Mitteilung von TREUBERT und VANINO (S. 68). (Ztschr. f. anal. Ch. 54. 413. 30/7.) JUNG.

## Organische Chemie.

Gopal Balkrishna Kolhatkar, *Untersuchungen über Alkoholyse*. Teil I. *Dilatometrische Bestimmung der Geschwindigkeit der Alkoholyse in Gegenwart eines großen Überschusses von Alkohol*. Der Ersatz des alkoh. Radikals eines Esters bei der Einw. eines Alkohols mit verschiedenem Alkyl wurde dilatometrisch unter-

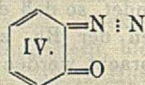
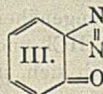
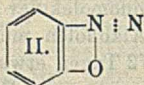
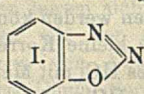
sucht. Die sehr kleinen Volumänderungen mußten mkr. gemessen werden und verlangten eine sehr genaue Einstellung des Thermostaten. Da in Abwesenheit eines Katalysators im Laufe einer Woche meist keine Änderungen zu beobachten waren, wurde in Ggw. von 0,02-n. alkoh. HCl oder von Natriumalkoholat gearbeitet. Durch Best. der D.D. einiger Alkohol-Estergemische wurde festgestellt, daß die Konzentrationsänderungen als lineare Funktionen der Dichteänderungen angenommen werden können. Die betreffenden Alkohole wurden in Mengen von 20 Mol. angewendet, so daß die Rkk. angenähert als monomolekular angesehen werden können. Wegen der Rk. zwischen HCl und den Alkoholen mußte eine kleine Korrektur angebracht werden; es ergab sich, daß in 72 Tagen etwa 63% des HCl mit Methylalkohol und 20% mit A. in Rk. getreten waren; die Einw. des HCl auf Methylalkohol ist praktisch der Konzentration der S. proportional. Die Alkohololyse erreicht einen Gleichgewichtszustand, wenn etwa 96% Ester umgesetzt sind; die Volumänderung beträgt dann etwa 0,05%. Bei Einw. von Methylalkohol auf Ester tritt eine Volumverminderung ein, da die Methylester dichter als andere Ester sind. Innerhalb der Versuchsfehler ist die Geschwindigkeit der Konzentration des HCl proportional. In Ggw. von 0,02-n. HCl wurden bei 30° und  $t = 1$  Minute folgende Werte für  $k$  erhalten: *Essigsäureäthylester* und *Methylalkohol* (M.) 0,00608, *Essigsäurepropylester* u. M. 0,00546, *Essigsäureisopropylester* u. M. 0,00214, *Essigsäureisobutylester* und M. 0,00488, *Essigsäureisoamylester* und M. 0,00495, *Ameisensäureisobutylester* und M. 0,218, *Propionsäureäthylester* und M. 0,00375, *Buttersäureäthylester* und M. 0,00204, *Monochloressigsäureäthylester* und M. 0,00249, *Trichloressigsäureäthylester* und M. 0,0<sub>3</sub>229, *Benzoessäureäthylester* und M. 0,0<sub>3</sub>371, *Essigsäuremethylester* und *Äthylalkohol* 0,00172, und *Propylalkohol* 0,00105, und *Isopropylalkohol* 0,0723, und *Isobutylalkohol* 0,0<sub>3</sub>776, und *Isoamylalkohol* 0,0<sub>3</sub>861, *Propionsäuremethylester* und A. 0,0<sub>3</sub>979, *Buttersäuremethylester* und A. 0,0<sub>3</sub>546, *Monochloressigsäuremethylester* und A. 0,0<sub>3</sub>953. Kleine Mengen W. hemmen die Rk. stark.

Die Alkohololyse ist ein der Veresterung und Hydrolyse analoger Vorgang, der in B. und Zerfall eines Zwischenprod. bestehen dürfte; die Wrkg. der Katalysatoren ist wohl auf die B. eines komplexen Ions zurückzuführen. Die relativen Geschwindigkeiten der Veresterung und Alkohololyse entsprechender Ester in Ggw. von HCl haben dieselbe Reihenfolge: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Trichloressigsäure, Benzoessäure; Monochloressigsäure bildet eine Ausnahme. Die relativen Aktivitäten der Alkyle bei der Alkohololyse der Essigsäureester sind: Methyl 100, Äthyl 28, Propyl 19, Isopropyl 3,4, Isobutyl 16, Isoamyl 17; sie sind innerhalb gewisser Grenzen, falls die SS. nicht zu stark sind, von der Natur der S. unabhängig. (Journ. Chem. Soc. London 107. 921—33. Juli 1915. [18/12. 1914.] Bangalore. Indian Inst. of Science. Allgem. und org.-chem. Labb.) FRANZ.

Louis Baumann, *Die Darstellung von Sarkosin*. Man löst Methylaminchlorhydrat in 37%ig. Formaldehydls. und versetzt mit konz. wss. KCN-Lsg.; das Reaktionsprod. wird mit Ä. ausgeschüttelt, der Ä. verjagt und das resultierende Nitril,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ , durch Kochen mit Barytwasser verseift. — Durch Erhitzen von Sarkosin mit wss. Harnstoffls. erhält man *Methylureidoessigsäure*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , Krystalle vom F. 153°, die beim Kochen mit HCl in *Methylhydantoin*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}$ , F. 153°, übergehen. (Journ. of Biol. Chem. 21. 563—66. Juli. Iowa City. Univ.) HENLE.

Eug. Bamberger, *Zur Frage der Metachinoide*. Der Vf. beabsichtigte, einen Beitrag zur Frage nach der chemischen Natur der aus diazotiertem o-Aminophenolen entstehenden o-Diazoxyden zu liefern. Diese Verb., deren Konstitution früher durch die Formeln I., bzw. II. ausgedrückt wurde, werden jetzt als Chi-

nondiazide (III, bezw. IV.) aufgefaßt. Die chinoide Formulierung läßt die Existenz von Diazoxyden nur in der o- u. p-Reihe, nicht in der m-Reihe erwarten — vorausgesetzt, daß (hexacyclische) Metachinoide nicht existenzfähig sind. Verss. des Vf. zur Darst. von m-Diazoxyden fielen negativ aus. Da sich die älteren Vorschriften zur Bereitung der erforderlichen m-Aminophenole vielfach als unrichtig erwiesen und zur Erzielung besserer Ausbeuten abgeändert werden mußten, teilt der Vf. die in dieser Richtung gemachten Erfahrungen mit.



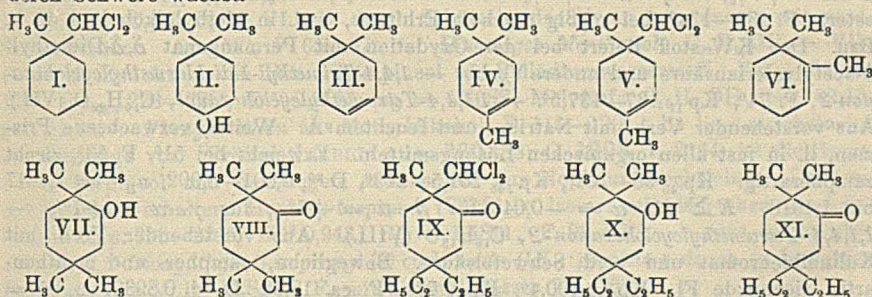
2,4,6-Tribrom-3-aminophenol,  $C_6H_3Br_3(NH_2) \cdot OH$ . — *m*-Nitrophenol wird im wesentlichen nach BANTLIN dargestellt. — Tribrom-*m*-nitrophenol,  $C_6H_2O_3NBr_3$ . Beim Eintragen von Br in die Lsg. von *m*-Nitrophenol in Eg. ohne Kühlung. Krystalle aus Lg., F. 90,5—91,5°. — Nach DACCOMO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 1167) soll Tribrom-*m*-nitrophenol durch Sn und HCl zu Tribrom-*m*-aminophenol reduziert werden. Der Vf. erhielt jedoch bei mehrfacher Wiederholung des Vers. stets *m*-Aminophenol. Bei der Reduktion mit Fe und Essigsäure entsteht zwar Tribrom-*m*-aminophenol, aber in sehr schlechter Ausbeute. Am besten gelingt die Darst. dieser Verb., wenn man zu einer Lsg. von *m*-Aminophenol (1 g) in Eg. Br (4,5 g) auf einmal hinzugibt (vgl. IKUTA, Amer. Chem. Journ. 15. 44; C. 93. I. 520). Schm. nach dem Umkrystallisieren aus PAe. bei 119°. Die Diazotierung des Tribrom-*m*-aminophenols wurde unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt, ein Diazoxyd konnte aber nicht isoliert werden. — 4,6-Dinitro-3-aminophenol,  $C_6H_3(NO_2)_2(NH_2) \cdot OH$ . Die Darst. dieser Verb. erfolgt nach LIPPMANN u. FLEISZNER (Monatshefte f. Chemie 7. 95; C. 86. 452). — Läßt man trockenes  $N_2O_3$ -Gas auf das Dinitroaminophenol in absol. A. bei 50° einwirken, so erhält man den *Monooäthyläther des 2,4-Dinitroresorcins*,  $C_8H_5(NO_2)_2(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$ . Hellgelbe Prismen aus Lg., F. 122—122,5°; zl. in k. A., sl. in h. A. und h. Lg., wl. in h. PAe., l. in Alkalien mit gelber Farbe; gibt beim Erhitzen mit HCl im Rohr auf 180—200° 2,4-Dinitroresorcin und Äthylchlorid. Statt der Diazotierung ist also die Aminogruppe durch die Äthoxygruppe ersetzt worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1354—57. 25/9. [29/7.] Zürich. Analyt.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Karl Neundlinger, *Über die Einwirkung von Benzoesäure auf Dimethylanilin*. Zur Aufklärung älterer Verss. von O. FISCHER (LIEBIGS Ann. 206. 88) hat Vf. die Einw. von Benzoesäure auf Dimethylanilin nochmals untersucht. Die beiden genannten Körper geben beim Erhitzen auf 220° ein Gemisch folgender drei Verb. Als Hauptprod. entsteht *Benzoylmonomethylanilin*,  $C_{14}H_{13}ON$ , Kp.<sub>12</sub> 195°. Weiße Krystalle aus PAe., F. 59°. Daneben entstehen: *p*-Dimethylaminobenzophenon,  $C_{15}H_{15}ON$ , Kp.<sub>12</sub> über 240°. Schwachgelbe Nadeln und Blättchen aus PAe., F. 92°, zwl. in PAe. — Tetramethyldiaminodiphenylmethan,  $C_{17}H_{22}N$ , Kp.<sub>12</sub> über 240°. Weiße Blättchen aus A., F. 90,5°, zwl. in A., ll. in PAe. (LIEBIGS Ann. 409. 182—87. 24/8. [21/3.] Erlangen. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. von Auwers und E. Lange, *Über hydroaromatische Verbindungen mit gem-Dialkylgruppen*. Im Anschluß an die frühere Mitteilung (LIEBIGS Ann. 401. 303; C. 1914. I. 243) berichten die Vff. jetzt über einige KW-stoffe mit einer gem-Dimethylgruppe, sowie über Alkohole und Ketone mit mehreren gem-Dialkylgruppen. Da noch nicht alle Präparate mit Sicherheit rein erhältlich waren, und auch die Unterss. über methylierte hydroaromatische Verb. ohne gem-Gruppen noch nicht abgeschlossen sind, sollen die Ergebnisse der Arbeit erst später eingehend be-

sprochen werden. Das einfachste gem.-Derivat der Cyclohexanreihe, das *1,1-Dimethylcyclohexan*, konnte noch nicht ganz sicher rein erhalten werden u. soll daher von neuem untersucht werden. — *1,1-Dimethylcyclohexen-3* wurde in reinem Zustande untersucht. *1,1-Dimethylcyclohexen-2* konnte in analoger Weise nicht erhalten werden, wie schon aus der Arbeit von MEERWEIN (LIEBIGS Ann. 405. 129; C. 1914. II. 229) hervorgeht, deren Angaben bestätigt wurden (der F. des *2,7-Diketoctans* wurde zu 224—225° gefunden). Von den zehn denkbaren strukturisomeren Trimethylcyclohexenen mit einem gem.-Dimethyl wurden bisher *1,1,4-Trimethylcyclohexen-3* und *1,1,2-Trimethylcyclohexen-2* rein erhalten und untersucht. In reinem Zustande konnten auch *1,1,4,4-Tetramethylcyclohexanol-2* u. *1,1-Dimethyl-4,4-diäthylcyclohexanol-2* und die beiden zugehörigen Ketone erhalten werden, während bei den Verss. zur Darst. von gesättigten und ungesättigten KW-stoffen aus diesen tetraalkylierten Cyclohexanolen anscheinend regelmäßig die von MEERWEIN (l. c.) studierten Isomerisierungen stattfinden.

Die spektrochemische Unters. ergab, daß die meisten dieser Verb. mit einer gem.-Gruppe Depressionen der spezifischen Refraktionen aufweisen, die aber in der Regel nur schwach sind. Hier halten sich vermutlich zwei verschieden wirkende Einflüsse das Gleichgewicht. Auf der einen Seite pflegt eine Anhäufung von Alkylen in cyclischen Mol. das Brechungsvermögen zu erhöhen, auf der anderen Seite drücken gem.-Gruppen die Refraktion herab. Ausgeprägte Depressionen der spez. Refraktion findet man dagegen bei den Dimethyl-diäthylverb. Dies ist eine Bestätigung der Regel, daß die optisch deprimierende Wrkg. von gem.-Gruppen mit deren Schwere wächst.



Experimenteller Teil. *1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexan*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}_2$  (I.). Aus *1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexanon* durch Reduktion mit Zink-Palladium, Salzsäure u. A. Nicht zuverlässig rein. Farbloses, leicht bewegliches Öl. Kp.<sub>18</sub> 99°. D.<sup>23,85</sup><sub>4</sub> 1,1271,  $n_D^{23,7}$  = 1,48947.  $E\Sigma$  für  $\alpha$  = -0,17, für  $\beta$ - $\alpha$  = +1%, für  $\gamma$ - $\alpha$  = -1%. — *1,1-Dimethylcyclohexanol-4*,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$  (II.). Aus *1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexanon-4* mit Natrium und Ä. Kp.<sub>11,5</sub> 78,5°. Kp.<sub>9,5</sub> 76,5°, D.<sup>14,6</sup><sub>4</sub> 0,9296,  $n_D^{14,1}$  = 1,46655.  $E\Sigma$  für  $\alpha$  = -0,23, für  $\beta$ - $\alpha$  = +4%, für  $\gamma$ - $\alpha$  = +1%. — *1,1-Dimethylcyclohexen-3*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  (III.). Aus vorstehender Verb. mit Phosphorpentoxyd. Wasserhelles, leicht bewegliches Öl von lauchartigem Geruch. Kp.<sub>7,67</sub> 119,5—121,2°, D.<sup>16,2</sup><sub>4</sub> 0,8056,  $n_D^{20}$  = 1,44521.  $E\Sigma$  für  $\alpha$  = -0,03, für  $\beta$ - $\alpha$  =  $\pm 0\%$ , für  $\gamma$ - $\alpha$  = -1%. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat  $\beta,\beta$ -Dimethyladipinsäure; mit Ozon außerdem noch anscheinend deren Dialdehyd. — *1,1,4-Trimethylcyclohexen-3*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}$  (IV.). Aus *1,1,4-Trimethylcyclohexanol-4* und entwässerter Oxalsäure bei 140°. Wasserhelles, leicht bewegliches Öl von schwach aromatischem Geruch. Kp. 140°. Kp.<sub>21</sub> 44,4°, Kp.<sub>14</sub> 37°. Gibt mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blutrote Färbung. D.<sup>14,8</sup><sub>4</sub> 0,8098,  $n_D^{15,1}$  = 1,44921.  $E\Sigma$  für  $\alpha$  = +0,04, für  $\beta$ - $\alpha$  = +3%, für  $\gamma$ - $\alpha$  = +3%. — *Nitrosochlorid*,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{ONCl}$ . Aus vorstehender Verb. in Eg. mit Äthylnitrit und Salzsäure. Rhomboeder aus absol. A. Nadelchen aus Essigester.

F. 118—122°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. — *Dibromid*,  $C_9H_{16}Br_2$ . Mit Brom in Chlf. unter Kühlung. Schweres, farbloses Öl.  $Kp_{10}$  120—120,5°,  $D_{16,4}^{18,4}$  1,5324,  $n_D^{18,7} = 1,52805$ .  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,08$ , für  $\beta - \alpha = +6\%$ , für  $\gamma - \alpha = +5\%$ . — *Hydrobromid des 1,1,4-Trimethylcyclohexens-3* (*1,1,4-Trimethyl-4-bromcyclohexan*,  $C_9H_{17}Br$ ). Aus Trimethylcyclohexanol mit HBr in Eg. unter Kühlung. Farblose Prismen, F. 27—28°.  $Kp_{17-18}$  77—79°,  $D_{17,6}^{17,6}$  1,1698,  $n_D^{17,4} = 1,47995$ .  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,28$ , für  $\beta - \alpha = +7\%$ , für  $\gamma - \alpha = +6\%$ . — *1,1,4-Trimethylcyclohexen-3* liefert bei der Oxydation mit Ozon in Eg.  $\beta, \beta$ -*Dimethyl- $\delta$ -acetylvaleriansäure* und vermutlich *1,1-Dimethyl-3-acetocyclopenten-3*, die als Semicarbazone isoliert und getrennt werden. — *Semicarbazone des 1,1-Dimethyl-3-acetocyclopentens-3* (?),  $C_{10}H_{17}ON_3$ . Weiße Nadelchen aus Methylalkohol, F. 217° nach vorherigem Erweichen, unl. in Alkali. — *Semicarbazone der  $\beta, \beta$ -Dimethyl- $\delta$ -acetylvaleriansäure*,  $C_{10}H_{19}O_3N_3$ . Blättchen oder Nadeln aus Methylalkohol oder Essigester, F. 156 bis 158°; unl. in Ä. und Bzl., sl. in Eg., l. in Alkali. —  $\beta, \beta$ -*Dimethyl- $\delta$ -acetylvaleriansäure*,  $C_9H_{16}O_3$ . Farbloses Öl.  $Kp_{17}$  178°,  $D_{14,7}^{14,7}$  1,0370,  $n_D^{14,3} = 1,45894$ .  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,02$ , für  $\beta - \alpha = +4\%$ . — *1,4-Dimethyl-1-dichlormethylcyclohexen-3*,  $C_9H_{14}Cl_2$  (V.). Aus dem zugehörigen tertiären Alkohol mit 98%ig. Ameisensäure bei 100°. Farbloses, gewürzig riechendes Öl.  $Kp_{16}$  110—110,5°,  $D_{23,4}^{23,4}$  1,1218,  $n_D^{23,15} = 1,41876$ .  $E\Sigma$  für  $\alpha = -0,17$ , für  $\beta - \alpha = -1\%$ , für  $\gamma - \alpha = -2\%$ . — *1,1,2-Trimethylcyclohexen-2*,  $C_9H_{18}$  (VI.). Aus 1,1,2-Trimethylcyclohexanol-2 mit entwässerter Oxalsäure. Bewegliche Fl. von aromatischem Geruch.  $Kp_{740}$  147,2 bis 150°,  $D_{20}^{20}$  0,824—0,826,  $n_D^{20} = 1,4563$ —1,4566.  $E\Sigma$  für  $\alpha = -0,10$ , für  $\beta - \alpha = +3\%$ , für  $\gamma - \alpha = +2\%$ . — *Nitroschlorid*. Weiße Nadelchen aus Essigester. F. 133—134° bei mäßig raschem Erhitzen, swl. in Methylalkohol, l. in h. Bzn. Der KW-stoff liefert bei der Oxydation mit Permanganat  $\delta, \delta$ -*Dimethyl- $\delta$ -acetylvaleriansäure* und andere Verb. — *1,4,4-Trimethyl-1-dichlormethylcyclohexanon-2*, F. 74°,  $Kp_{17}$  137—137,5°. — *1,1,4,4-Tetramethylcyclohexanol*,  $C_{10}H_{20}O$  (VII.). Aus vorstehender Verb. mit Natrium und feuchtem Ä. Weiße, verwachsene Prismen, ll. in fast allen organischen Lösungsmitteln. Erweicht bei 51°, F. 53°, riecht campherartig.  $Kp_{20}$  98—101°,  $Kp_{745}$  201,5—203°,  $D_{20}^{20}$  0,901—0,902,  $n_D^{20} = 1,4617$  bis 1,4618.  $E\Sigma$  für  $\alpha = -0,04$ , für  $\beta - \alpha = +5\%$ , für  $\gamma - \alpha = +1\%$ . — *1,1,4,4-Tetramethylcyclohexanon-2*,  $C_{10}H_{18}O$  (VIII.). Aus vorstehender Verb. mit Kaliumbichromat und verd. Schwefelsäure. Bewegliche, campher- und menthonartig riechende Fl.  $Kp_{758}$  190,4°,  $Kp_{16}$  77°, F. ca. 18,5°,  $D_{14,4}^{14,4}$  0,8930,  $n_D^{14,3} = 1,44849$ .  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,05$ , für  $\beta - \alpha = +3\%$ , für  $\gamma - \alpha = +3\%$ . — *Semicarbazone*,  $C_{11}H_{21}ON_3$ . Weißes Krystallpulver aus Methylalkohol, F. 202—204°. — *1-Methyl-1-dichlormethyl-4,4-diäthylcyclohexanon-2*,  $C_{12}H_{20}OCl_2$  (IX.). Aus 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-äthylcyclohexen-3-on-2 u. Magnesiumjodäthyl. Prismen aus verd. A., F. 65°,  $Kp_{20}$  168—172°, ll. in Bzl. und Eg., zwl. in Methylalkohol. — *1,1-Dimethyl-4,4-diäthylcyclohexanol-2*,  $C_{12}H_{24}O$  (X.). Aus vorstehender Verb. mit Natrium und feuchtem Ä. Zähes, campherartig riechendes Öl.  $Kp_{11}$  117—118°,  $Kp_{20}$  131,5 bis 133°,  $D_{20}^{20}$  0,915—0,917°,  $n_D^{20} = 0,4730$ —0,4733.  $E\Sigma$  für  $\alpha = -0,27$ , für  $\beta - \alpha = \pm 0\%$ , für  $\gamma - \alpha = -2\%$ . — *1,1-Dimethyl-4,4-diäthylcyclohexanon-2*,  $C_{12}H_{22}O$  (XI.). Aus vorstehender Verb. mit BECKMANNscher Mischung. Bewegliches, campher- und menthonartig riechendes Öl.  $Kp_{10}$  103—104°,  $Kp_{742}$  233 bis 235°,  $D_{15,2}^{15,2}$  0,9112,  $n_D^{15,2} = 1,46307$ .  $E\Sigma$  für  $\alpha = -0,18$ , für  $\beta - \alpha = -2\%$ , für  $\gamma - \alpha = -2\%$ . — *Semicarbazone*,  $C_{13}H_{25}ON_3$ . Nadelchen aus Methylalkohol, F. 157—158°, ll. in Essigester und h. Methylalkohol. (LIEBIGS Ann. 409. 149—82. 24/8. [16/3.] Greifswald u. Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

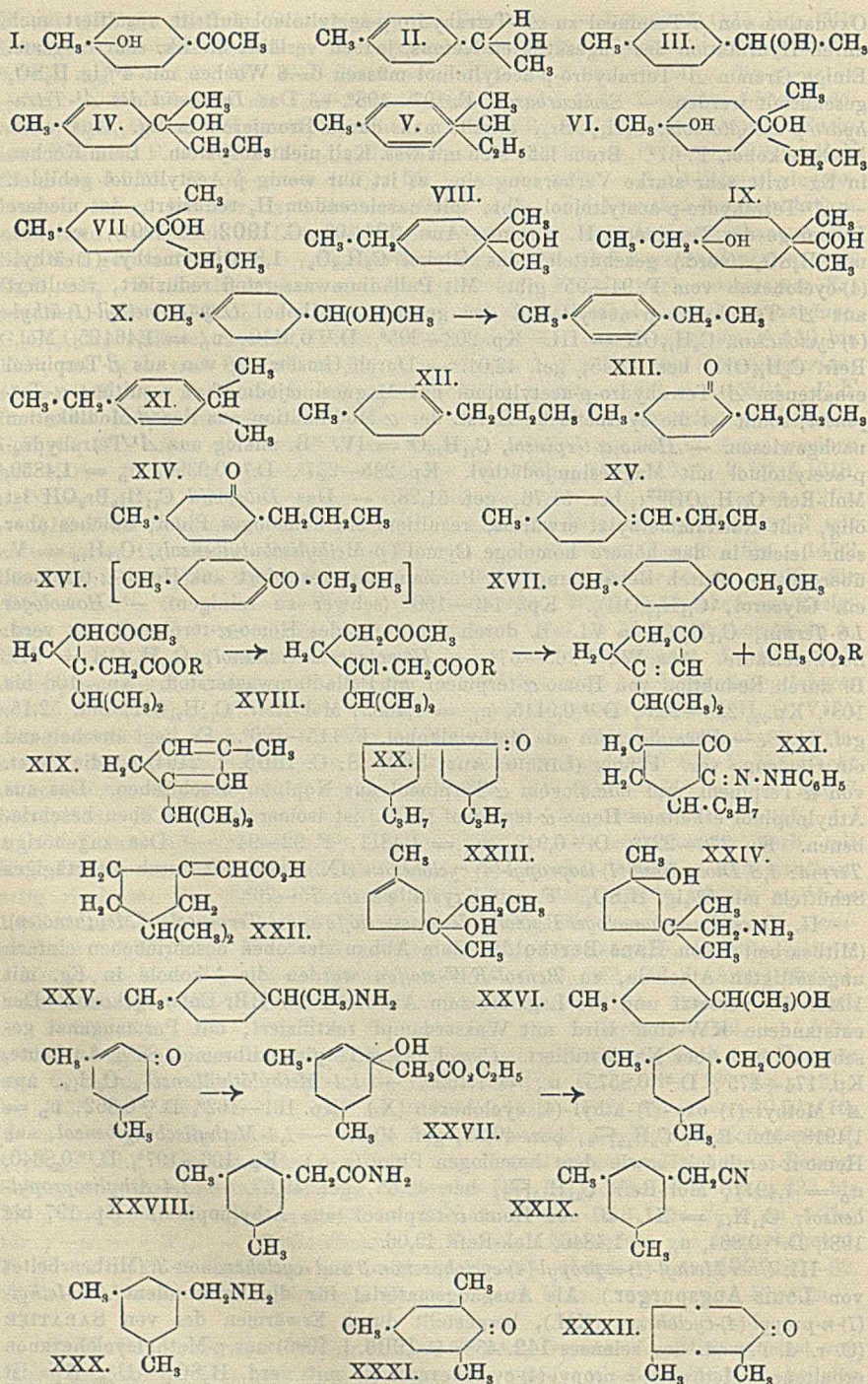
O. Wallach, *Synthese einiger Terpeneole und Terpene. I.* (Mitbearbeitet von Hans Berthold.) Das gesättigte *Oxyketon* (I.), welches als Zwischenprod. bei der



Oxydation von  $\beta$ -Terpineol zu  $\Delta^1$ -Tetrahydro-p-acetyltoluol auftritt, resultiert auch durch Hydratation des ungesättigten Ketons, jedoch verläuft die Rk. sehr langsam. Einige Gramm  $\Delta^1$ -Tetrahydro-p-acetyltoluol müssen 6–8 Wochen mit 4%ig.  $H_2SO_4$  geschüttelt werden. — *Semicarbazon*, F. 197–198°. — Das *Dibromid des  $\Delta^1$ -Tetrahydro-p-acetyltoluols*,  $C_9H_{14}OBr_2$ , erhält man durch Bromieren in Eg. Aus verd. Methylalkohol, F. 61°. Brom läßt sich mit wss. Kali nicht abspalten. Beim Kochen in Eg. tritt sehr starke Verharzung ein, es ist nur wenig p-Acetyltoluol gebildet. —  $\Delta^1$ -Tetrahydro-p-acetyltoluol gibt, mit naszierendem  $H_2$  reduziert, das niedere Homologe des Terpeneols II. (LIEBIGS Ann. 324. 93; C. 1902. II. 1201), welches, mit  $H_2SO_4$  (verd.) geschüttelt, das Glykol  $C_9H_{18}O_2$ , 1,8-Dioxyethyl-(1)-äthyl-(4)-cyclohexan vom F. 94–95° gibt. Mit Palladiumwasserstoff reduziert, resultiert aus  $\Delta^1$ -Tetrahydro-p-acetyltoluol der gesättigte Alkohol *Oxy-(8)-methyl-(1)-äthyl-(4)-cyclohexan*,  $C_9H_{17}OH = III$ . Kp. 203–205°, D.<sup>17</sup> 0,9110,  $n_D = 1,46405$ , Mol.-Refr.  $C_9H_{17}OH$ , ber. 42,95, gef. 43,01. — Durch Umsetzung von  $\beta$ -Terpineol erhaltenem  $\Delta^1$ -Tetrahydro-p-acetyltoluol mit Magnesiumjodmethyl resultiert  $\alpha$ -Terpineol, somit ist die synthetische Herst. der  $\alpha$ -Modifikation aus der  $\beta$ -Modifikation nachgewiesen. — *Homo- $\alpha$ -terpineol*,  $C_{11}H_{20}O = IV$ . B. analog aus  $\Delta^1$ -Tetrahydro-p-acetyltoluol mit Magnesiumjodäthyl. Kp. 235–237°, D.<sup>20</sup> 0,9390,  $n_D = 1,4850$ , Mol.-Ref.  $C_{11}H_{19}OH$ ; ber. 51,76, gef. 51,28. — Das *Dibromid*  $C_{11}H_{19}Br_2OH$  ist ölig, mit Natriummethylat erwärmt, resultiert ein homologes Pinol, welches aber sehr leicht in das höhere homologe Cymol (*p-Methylisobutylbenzol*),  $C_{11}H_{18} = V$ . übergeht. — Durch Behandlung mit Permanganat resultiert aus *Homo- $\alpha$ -terpineol* ein Glycerol,  $C_{11}H_{19}(OH)_3$ . Kp.<sub>5</sub> 140–150° (schwer zu reinigen). — *Homologes 1,8-Terpin*,  $C_{11}H_{21}O_2 = VI$ . B. durch Schütteln des *Homo- $\alpha$ -terpineols* mit verd. Schwefelsäure. Aus W., F. 65–67°. — *Homologes Menthanol*,  $C_{11}H_{21}OH = VII$ . B. durch Reduktion von *Homo- $\alpha$ -terpineol* mit Palladiumwasserstoff. Kp.<sub>15</sub> 106 bis 108°, Kp.<sub>760</sub> 223–225°, D.<sup>19</sup> 0,9115,  $n_D = 1,4683$ , Mol.-Refr.  $C_{10}H_{21}OH$ , ber. 52,15, gef. 51,88. — *Phenylurethan* aus Methylalkohol, F. 115–120°. Es liegt anscheinend ein Gemenge vor. Früher (LIEBIGS Ann. 360. 88; C. 1908. I. 2164) ist die Herst. von  $\alpha$ -Terpineol und homologem  $\alpha$ -Terpineol aus Nopinon beschrieben. Das aus Äthylpinol erhaltene *Homo- $\alpha$ -terpineol* (VIII.) ist isomer mit dem oben beschriebenen. Kp. 226–227°, D.<sup>18</sup> 0,943,  $n_D = 1,4811$ , F. 92–94°. — Das zugehörige *Terpin*: *1,8-Dioxyäthyl-(1)-isopropyl-(4)-cyclohexan* (IX.) resultiert durch mehrtägiges Schütteln mit 5%ig.  $H_2SO_4$ . F. mit Krystallwasser 75–76°.

II. *Darstellung homologer Benzolkohlenwasserstoffe aus  $\alpha$ -Terpineolen (Menthenolen)*. (Mitbearbeitet von Hans Berthold). Zum Abbau der oben beschriebenen einfach ungesättigten Alkohole, zu *Benzol-KW-stoffen* werden die Alkohole in Eg. mit 1 Mol. Br versetzt und die Lsg. bis zum Aufhören der HBr-Entw. gekocht. Der entstandene KW-stoff wird mit Wasserdampf rektifiziert, mit Permanganat geschüttelt und über Na destilliert. *Cymol* aus  $\alpha$ -Terpineoldibromid, 86% Ausbeute, Kp. 174–175°, D.<sup>20</sup> 0,8575,  $n_D = 1,4909$ . — *1,4-Methyläthylbenzol*,  $C_9H_{12}$ , aus  $\Delta^1$ -Methyl-(1)-oxy-(7)-äthyl-(4)-cyclohexen (X). Kp. 161–162°, D.<sup>22</sup> 0,862,  $n_D = 1,4918$ , Mol.-Refr.  $C_9H_{12}F_3$ , ber. 40,24, gef. 40,37. — *1,4-Methylisobutylbenzol*, aus *Homo- $\alpha$ -terpineol*, sowie dem homologen Pinol (s. o.). Kp. 196–197°, D.<sup>19</sup> 0,8640,  $n_D = 1,4917$ , Mol.-Refr.  $C_{11}H_{16}F_3$ , ber. 49,65, gef. 49,67. — *1,4-Äthylisopropylbenzol*,  $C_{11}H_{18} = XI$ . B. aus *Homo- $\alpha$ -terpineol* (aus Äthylpinol). Kp. 197 bis 198°, D.<sup>20</sup> 0,864,  $n_D = 1,4846$ , Mol.-Refr. 49,06.

III. *Über Methyl-(1)-n-propyl-(4)-cyclohexanon-3 und -cyclohexanon-3*. (Mitbearbeitet von Louis Augspurger.) Als Ausgangsmaterial für die Verss. dient  $\Delta^2$ -Methyl-(1)-n-propyl-(4)-cyclohexen (XII.), hergestellt durch Erwärmen des von SABATIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 438; C. 1906. I. 1096) aus p-Methylcyclohexanon erhaltenen Methyl-(1)-n-propyl-(4)-cyclohexanol-(4) mit verd.  $H_2SO_4$ . Der Kp. ist



nicht ganz einheitlich, verarbeitet ist die Fraktion vom Kp. 173—176°.  $\Delta^3$ -Methyl-(1)-n-propyl-(4)-cyclohexen ergibt ein Nitrosochlorid vom F. 134—135°, ein Nitrosat vom F. 119° und ein Nitrolpiperid vom F. 150—152°. Durch Abspalten von HCl aus dem Nitrosochlorid resultiert das nicht erstarrende Oxim des  $\Delta^4$ -Methyl-(1)-n-propyl-(4)-cyclohexanon-3 ( $\Delta^3$ -Methyl-(1)-n-propyl-(4)-cyclohexanon-5),  $C_{10}H_{16}O = XIII$ . Das freie Keton hat den Kp. 220—223° (unter Dunkelfärbung). Kp.<sub>12</sub> 95—98°, D.<sup>20</sup> 0,9225,  $n_D = 1,4732$ , Mol.-Refr.  $C_{10}H_{16}O$   $\overline{F}$ , ber. 45,82, gef. 46,24. Die erhöhte Mol.-Refr. weist auf Vorhandensein der zum Carbonyl konjugiert stehenden Methylenbindung hin. — Semicarbazon,  $C_{11}H_{19}ON_3$ . F. aus Methylalkohol 153—154°. Durch Reduktion des vorstehenden ungesättigten Ketons nach SKITA resultiert: Methyl-(1)-n-propyl-(4)-cyclohexanon-3 (Normalmenthon),  $C_{10}H_{18}O = XIV$ . Kp. 215—217°, D.<sup>19</sup> 0,8960,  $n_D = 1,4511$ . Das farblose Keton riecht nicht nach Menthon. Mol.-Refr.  $C_{10}H_{18}O$ , ber. 46,22, gef. 46,29. — Semicarbazon,  $C_{11}H_{21}ON_3$ , F. 149—152°. — Oxim, F. 87—88°. — Mit Chromsäure oxydiert, resultiert eine Ketosäure mit gleichem C-Gehalt, deren Semicarbazon  $C_{11}H_{21}O_8N_3$  den F. 156—158° hat. — Der dem  $\Delta^3$ -Methyl-1-(n)-propyl-(4)cyclohexen isomere semicyclische KW-stoff 1,4-Methylcyclohexenpropan,  $C_{10}H_{18} = XV$ . resultiert nach der früher angegebenen Methode (LIEBIGS Ann. 360. 65; C. 1908. I. 2158) aus dem Kondensationsprod. von n-Brombuttersäureester mit p-Methylcyclohexanon. Kp. 173—174°, D.<sup>20</sup> 0,8110,  $n_D = 1,4571$ , Mol.-Refr.  $C_{10}H_{18}$   $\overline{F}$ , ber. 45,64, gef. 46,41. — Nitrosochlorid, F. 138—140°, Nitrolpiperid, F. 148—149°. Aus dem Nitrosochlorid erhält man das Oxim des ungesättigten Ketons (XVI) vom F. 105—106°. Kp. des freien ungesättigten Ketons  $C_{10}H_{16}O$  230—231. Durch Reduktion nach SKITA resultiert daraus das gesättigte extracyclische Keton  $C_{10}H_{18}O = XVII$ . Kp. 210—211°, D.<sup>18</sup> 0,9090,  $n_D = 1,4541$ , Mol.-Refr.  $C_{10}H_{18}O$ , ber. 46,22, gef. 45,89. — Semicarbazon, F. 182—183°; Oxim  $C_{10}H_{18}NOH$ , F. 95—96°. Die Dichte des gesättigten extracyclischen Ketons liegt höher als die des cyclischen. Das gleiche Normalmenthon erhält man durch Reduktion des aus 1,3-Methylcyclohexanon erhaltenen *i*-Methyl-(1)-allyl-(4)-cyclohexanon-3 nach SKITA. Die Allylverb. riecht ähnlich wie Isonitril. — Oxim, F. 99—100° (unscharf). — Semicarbazon, F. 125—128° (unscharf). Das auf diesem Wege erhaltene n-Menthon hat die gleichen oben angegebenen Eigenschaften.

IV. Zur Überführung der Thujaketosäuren in Tanacetophoron und über 1,3-Isopropylcyclopentanon. (Mitbearbeitet von Hans Woerlitzer.)  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Thujaketosäure lassen sich auf einem anderen Wege, als dem früher angegebenen (LIEBIGS Ann. 388. 49; C. 1912. I. 1827) in Tanacetophoron überführen. Durch Esterifizieren der Ketosäure mit alkoh. HCl entsteht ein Hydrochloroester, der durch Natriumalkoholat in Tanacetophoron umgewandelt wird (XVIII). Das erhaltene Tanacetophoronsemicarbazon hat den F. 187—188°. —  $\Delta^{25}$ -Methyl-1-isopropyl-3-cyclopentadien,  $C_9H_{14} = XIX$ . B. durch Umsetzung von Tanacetophoron mit Mg-Jodmethyl. An der Luft leicht veränderbar. Kp. 166—167°, D.<sup>21</sup> 0,845,  $n_D = 1,4913$ , Mol.-Refr.  $C_9H_{14}$   $\overline{F}_2$  ber. 40,64, gef. 41,84. Das Vorhandensein einer konjugierten Doppelbindung macht sich in den Eigenschaften des KW-stoffs deutlich bemerkbar. — Bicycloisopropylpentenisopropylpentanon,  $C_{16}H_{26}O$ . B. durch Versetzen von 5 g Isopropylcyclopentanon (LIEBIGS Ann. 381. 84; 388. 59; C. 1911. II. 1799; 1912. I. 1827) mit einer Auflösung von 0,4 g Na in 10 ccm A. in der Kälte. Durch zweitägiges Stehen in der Kälte erhält man farblose Krystalle; aus Methylalkohol, F. 77—78°. — Oxim,  $C_{16}H_{26}NOH$ . Beginn des Schmelzens 125°, völliges Schmelzen tritt erst bei 149° ein. — Semicarbazon,  $C_{17}H_{26}ON_3$ . F. 192,5° (aus verd. Methylalkohol). — Durch Reduktion des ungesättigten Ketons mit Palladiumwasserstoff in Methylalkohol resultiert Bicycloisopropylpentylisopropylpentanon,  $C_{16}H_{28}O = XX$ . Farbloses und geruchloses Öl, Kp.<sub>11</sub> 157—165°. Erstarrt im Kältegemisch. — Oxim,  $C_{16}H_{28}NOH$ . F. 136° (von 120° an tritt bereits Zers. ein). —

Durch Reduktion des gesättigten u. ungesättigten Ketons mit Na in A. resultiert *Bicycloisopropylpentylisopropylpentanol*,  $C_{18}H_{28}OH$ , Kp. 11 160—164°. Erstarrt in der Kälte. — *Phenylurethan*,  $C_{23}H_{25}O_2N$ , F. 106—107°. — Wenn man gemäß früherer Angaben (LIEBIGS Ann. 388. 56; C. 1912. I. 1827) das Na-Salz des Tanacetophorincarbonsäureesters reduziert und auf die in einer Kältemischung gut abgekühlte Lsg. der entstandenen Na-Verb. des *Isopropylcyclopentanocarbonsäureesters* 1 Mol. Diazobenzolchloridlsg. einwirken läßt, so entsteht eine klare, gelbe Lsg., aus der durch Natriumacetat ein hellgelbes, sich allmählich dunkler färbendes Prod. ausfällt. Wie nach den Arbeiten von DIECKMANN (LIEBIGS Ann. 317. 63; C. 1901. II. 630) zu erwarten war, stellt die Verb. das *Hydrazon des 1,3-Isopropylcyclopentanons*,  $C_{14}H_{18}ON_2 = XXI$ , dar. Aus Essigester gelbe, metallisch glänzende Kryställchen vom F. 233°. Aus h. Eg. resultieren tiefrote Krystalle von etwas niedrigerem F. Die rote Farbe ist wahrscheinlich durch ein Kondensationsprod. bedingt. — Bei der Umsetzung von 1,3-Isopropylcyclopentanon mit Bromessigester und Zink in Bzl. entsteht neben dem Oxyester das Kondensationsprod.  $C_{18}H_{28}O$  (s. o.). Die entstehende Oxysäure,  $C_{10}H_{18}O_3$ , ist nur ölig erhalten. Durch mehrstündiges Kochen der Oxysäure mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und Dest. des entstandenen Prod. mit Wasserdampf resultiert eine feste, bei 107 bis 108° (aus Methylalkohol) in W. fast unl. S., die *1,3-Isopropylcyclopentenessigsäure*,  $C_{10}H_{18}O_2$ , der nach Analogie (WALLACH, Terpene und Campher, II. Aufl., S. 160) die Konstitution XXII. zuzuschreiben ist.

V. *Dihydrofenchenalkohol*. (Mitbearbeitet von Friedrich Pohle.) Bei Umsetzung von Fenchenolamin mit  $HNO_3$  resultiert neben KW-stoff nicht der erwartete primäre ungesättigte Alkohol, sondern ein tertiärer Alkohol vom Kp. 12 90—93°, dem wahrscheinlich die Konstitution XXIII. zukommt. Durch Reduktion nach PAAL in Aceton resultiert *Dihydrofenchenalkohol*,  $C_{10}H_{18}OH$ , Kp. 204—207°, Kp. 17 95—96°, D. 20 0,898,  $n_D = 1,4571$ . Der Alkohol stellt ein angenehm riechendes, mit Wasserdampf sehr leicht flüchtiges Öl dar. Gegen Chromsäure beständig. Beim Erhitzen mit  $ZnCl_2$  auf 185—195° (20 Minuten) wird W. abgespalten unter B. des KW-stoffs  $C_{10}H_{18}$ . Kp. 165—167°, D. 20 0,8035,  $n_D = 1,4479$ , Mol.-Refr.  $C_{10}H_{18}$  ber. 45,63, gef. 45,97. — *Fenchenolaminhydrat*,  $C_9H_{18}(OH)CH_2NH_2$ . Kp. 15 134°, Kp. 12 112 bis 113°. Gibt beim Stehen mit  $NaNO_2 + Eg.$  in der Kälte in geringer Menge das Glykol *Dioxyfencholan*,  $C_{10}H_{18}(OH)_2$ . Gewonnen durch Chlf.-Extraktion des durch Ätherextraktion von Fenchenalkohol befreiten Reaktionsgemisches. Aus Bzl.-Lsg. Krystalle, die durch Sublimation gereinigt werden, Nadelchen vom F. 103—104°.

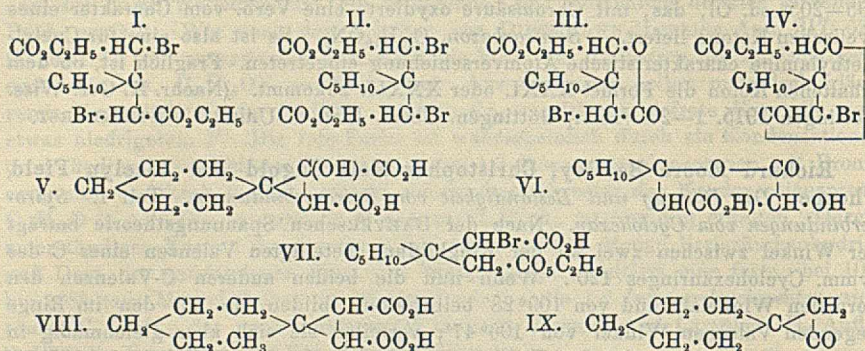
VI. *Ein Beitrag zum Verhalten der Cyclomethylamine*. Die Cyclomethylamine,  $(CH_2)_x > CHCH_2NH_2$ , geben, mit  $HNO_3$  umgesetzt, nicht nur die zugehörigen Alkohole, sondern unter auffallender Atomverschiebung auch Alkohole höherer Ringssysteme (vgl. WALLACH, Terpene u. Campher, II. Aufl., S. 154ff.). Um zu untersuchen, ob der Eintritt von Umlagerungen bei der fraglichen Rk. das Vorhandensein der unsubstituierten Gruppe  $-CH_2NH_2$  zur Voraussetzung hat, oder ob auch bei Vorhandensein des Radikals  $-CHRNH_2$  noch Umlagerung sich bemerkbar macht, ist die Base XXV. untersucht. Die Base resultiert durch Reduktion des bei 58—59° schmelzenden Oxims aus Hexahydro-p-acetyltoleol (LIEBIGS Ann. 381. 91; C. 1911. II. 1799). Kp. der Base: 193—194°, *Harnstoff* F. 180—181°, *Phenylharnstoff* F. 98°. Mit  $HNO_3$  umgesetzt, resultiert der zugehörige sekundäre Alkohol XXVI., nachgewiesen durch Überführung in Hexahydroacetyltoleol. — *1,5-Dimethylcyclohexanon-3* (XXVII.) ist mit Bromessigester und Zn zur Kondensation gebracht und die nach bekanntem Verf. aus dem als Zwischenprod. anzunehmenden Oxyester gewonnene ungesättigte S. vom F. 153° nach SKITA zu der gesättigten *1,5-Dimethylcyclohexanessigsäure-3*,  $C_{10}H_{18}O_2$ , reduziert. Kp. 256—258°, Kp. 16 137—139°, D. 20 0,962,

$n_D = 1,4611$ . — *Methylester*,  $C_{12}H_{22}O_2$ . Kp. 230—231°, Kp.<sub>14</sub> 116—118°, D.<sup>18</sup> 0,9215,  $n_D = 1,4476$ , Mol.-Refr.  $C_{12}H_{22}O_2$  ber. 57,28, gef. 57,48. — Die gesättigte S. wurde in das Chlorid und weiter in das *Amid* (XXVIII.) umgewandelt: F. 141—143° oder 146—148° (je nach der Art des Erhitzens). Nebenbei resultiert stets etwas *Nitril*,  $C_{10}H_{17}N = XXIX$ . Kp. 225°. — Durch Einwirken von Br u. Alkali auf das Amid resultiert die *Base*  $C_9H_{17}NH_2 = XXX$ . — *Chlorhydrat*, F. 240°, *Harnstoff*, F. 154°, *Acetylverb.*, F. 79°. Das Chlorhydrat ergibt, mit  $NaNO_2$  umgesetzt, ein zwischen 195—205° sd. Öl, das, mit Chromsäure oxydiert, eine Verb. vom Charakter eines cyclischen Ketons liefert. — *Semicarbazon*,  $C_{10}H_{19}ON_3$ . Es ist also eine für Cyclyl-methylamine charakteristische Atomverschiebung eingetreten. Fraglich ist, ob dem erhaltenen Keton die Formel XXXI. oder XXXII. zukommt. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1915. 1—27. [16/1.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) STEINHORST.

Richard Moore Beesley, Christopher Kelk Ingold und Jocelyn Field Thorpe, *Die Bildung und Beständigkeit von Spiroverbindungen*. Teil I. *Spiroverbindungen vom Cyclohexan*. Nach der BAEYER'schen Spannungstheorie beträgt der Winkel zwischen zwei an der Ringbildung beteiligten Valenzen eines C des symm. Cyclohexanringes 120°. Wenn nun die beiden anderen C-Valenzen den normalen Winkelabstand von 109° 28' beibehalten, bilden sie mit den im Ringe liegenden Valenzen Winkel von 106° 47'; verteilen sie sich aber gleichmäßig in dem zur Verfügung stehenden Raum, so schließen sie einen Winkel von 107° 16' ein. Zur Prüfung der beiden Möglichkeiten wurde ein Vergleich der Bedingungen der Spiroringbildung mit denen der Ringbildung bei einer entsprechenden Verb. mit offener Kette angestellt, wobei sich ergab, daß die B. von Spiroverb. leichter erfolgt als die B. eines Ringes aus offener Kette, was mit der zweiten Annahme zusammentrifft, während nach der ersten kein Unterschied auftreten dürfte. Die Unters. erstreckte sich auf die B. des Cyclopropanringes aus Derivaten der  $\beta, \beta$ -Dimethylglutarsäure (PERKIN, THORPE, Journ. Chem. Soc. London 79. 729; C. 1901. II. 109) und der Cyclohexan-1,1-diessigsäure (THOLE, THORPE, Journ. Chem. Soc. London 99. 422; C. 1911. I. 1422). Beim Bromieren der Ester der beiden SS. zeigt sich der Unterschied, daß die aliphatische Verb. erst das Mono-, dann das Dibromderivat liefert, während das Cyclohexanderivat fast allein die Dibromverb. gibt.  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom- $\beta, \beta$ -dimethylglutarsäureester ist homogen und beständig;  $\alpha, \alpha'$ -Dibromcyclohexan-1,1-diessigester ist ein Gemisch von cis- (II.) und trans-Form (I.), von denen die letztere durch Pyridin in trans- $\alpha$ -Brom- $\alpha'$ -oxycyclohexan-1,1-diessigsäureesterlacton (III.) verwandelt wird, während II. bei der Dest. ein Gemisch von III. und dem cis-Lacton (IV.) liefert. Obwohl diese Verb. dem Glutarsäuretypus angehören, da zwischen den Carboxylen 3 C stehen, verhalten sie sich wie Bernsteinsäuren. Durch Alkali werden die beiden Bromlactone in Cyclohexylidenessigsäure (vgl. KENNER, Journ. Chem. Soc. London 105. 2690; C. 1915. I. 257) übergeführt, die durch starkes Alkali zu Cyclohexenessigsäure umgelagert wird; ferner entsteht aus jedem eine besondere Oxylactonsäure, so daß die Konfiguration der Bromlactone erhalten bleibt. Deshalb ist die Bezeichnung mit cis- u. trans-Form beibehalten worden, wenngleich die Oxylactone mit Rücksicht auf die sterischen Verhältnisse am entstandenen Ring umgekehrt bezeichnet werden müßten. Hiermit ist die scheinbare Anomalie erklärt, daß die trans-Verb. beim Erhitzen mit W. in die cis-Verb. verwandelt wird. Diese Beziehungen werden durch das Verhalten der Oxylactone und der Oxyspiroverb. gegen Acetylchlorid bestätigt.

Aus beiden Bromlactonen entsteht endlich bei Einw. von Alkali auch Cyclohexanspirocyclopropanol-2,3-dicarbonsäure (V.), und zwar nur in der trans-Form. Sie ist gegen  $KMnO_4$  und Reduktionsmittel recht beständig, wird aber bei 240° durch W. zum cis-Oxylacton (IV.) und einem anderen Oxylacton, das die Konsti-

tution VI. haben muß; Ketone konnten nicht beobachtet werden. Neben dem Dibromcyclohexandiessigester entsteht der gebromte, saure Ester VII., der durch konz. KOH im Cyclohexanspirocyclopropan-1,2-dicarbonssäure (VIII.) verwandelt wird, die in cis- u. trans-Form erhalten wurde. Der Vergleich der trans-Säure mit der trans-Caronsäure zeigt, daß die Spirosäure die beständigere ist; beide sind zwar gegen sd.  $\text{HMnO}_4$  beständig, die Caronsäure wird aber durch konz. HCl bei  $240^\circ$  zu Terebinsäure aufgespalten, während die Spirosäure unverändert bleibt.



Experimentelles. 50 g Cyclohexan-1,1-diessigsäure erwärmt man mit 224 g  $\text{PBr}_5$  und läßt 86 g Br zutropfen; man gießt in A., fügt W. hinzu, zieht mit Ä. aus und entfernt das saure Prod. mit wss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . —  $\alpha, \alpha'$ -Dibromcyclohexan-1,1-diessigsäureäthylester (I., II.) kann nicht rein erhalten werden, da er sich bei der Destillation zers. — trans- $\alpha, \alpha'$ -Dibromcyclohexan-1,1-diessigsäureäthylesterlacton,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Br}$  (III.), aus trans- $\alpha, \alpha'$ -Dibromcyclohexan-1,1-diessigester bei 5-stündigem Kochen mit Pyridin, wobei der cis-Ester unverändert bleibt, oder beim Dest. des Estergemisches unter vermindertem Druck; entsteht auch als Nebenprod. bei der Darst. der gebromten Ester, Prismen aus A., F.  $96^\circ$ , Kp.<sub>20</sub>  $225-230^\circ$ . — cis- $\alpha, \alpha'$ -Dibromcyclohexan-1,1-diessigsäureäthylesterlacton,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Br}$  (IV.), entsteht bei der Dest. von  $\alpha, \alpha'$ -Dibromcyclohexan-1,1-diessigester neben der trans-Form, von der es durch Krystallisation aus Bzl. + PAe., Nadeln, F.  $69-70^\circ$ , getrennt werden kann. — Das saure Bromierungsprod. (VII.), das nicht rein erhalten werden kann, liefert beim Kochen mit wss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $\alpha$ -Oxycyclohexan-1,1-diessigsäurelacton,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , Nadeln aus Bzl. + PAe., F.  $91-92^\circ$ , Kp.<sub>18</sub>  $240-241^\circ$ ;  $\text{Ag} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4$ , weißes, amorphes Pulver; Anilinsalz,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , Nadeln aus Bzl., F.  $104^\circ$ . —  $\alpha$ -Oxycyclohexan-1,1-diessigsäure existiert nur in Salzform;  $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$ , weißer, amorpher Nd.; Dianilid,  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2$ , aus dem Lacton und Anilin bei  $200^\circ$ , Nadeln aus A., F.  $97^\circ$ .

trans-Cyclohexanspirocyclopropan-1,2-dicarbonssäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (VIII.), aus 20 g gebromtem, saurem Ester (VII.) beim Eintragen in eine bei  $150^\circ$  sd. wss. Lsg. von 60 g KOH, Nadeln aus verd. A., F.  $237^\circ$ ;  $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , weißes Krystallpulver; Dianilid,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus der S. und Anilin bei  $200^\circ$ , Nadeln aus A., F.  $292^\circ$ . — Die trans-Säure liefert bei der Dest. cis-Cyclohexanspirocyclopropan-1,2-dicarbonssäureanhydrid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , Nadeln aus PAe., F.  $102^\circ$ , Kp.<sub>18</sub>  $220-225^\circ$ , das aus der cis-Säure mittels Acetylchlorid oder Acetanhydrid erhalten wird u. bei der Hydrolyse die cis-Säure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , Nadeln aus W., F.  $198^\circ$  (Abspaltung von W.), ll. in W., liefert, die auch neben der trans-S. entsteht. — cis-Anilidsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ , aus dem Anhydrid und Anilin in Bzl., Nadeln aus A., F.  $207^\circ$  unter Zerfall in W. und das Anil  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ , Krystalle aus A., F.  $119^\circ$ . — Die cis-Säure wird durch 5-stünd. Erhitzen mit wss. HCl auf  $180^\circ$  zum Teil in die trans-Form verwandelt.

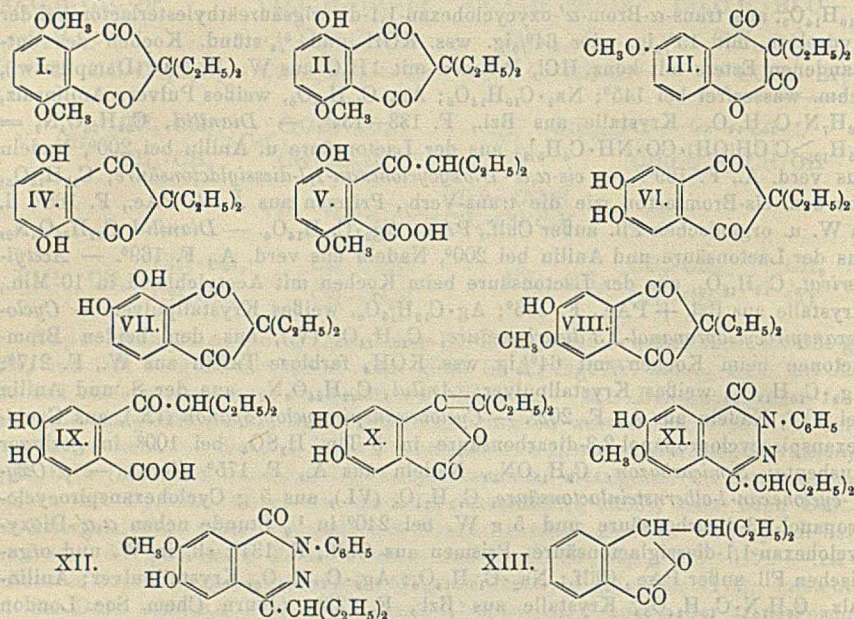
—  $\alpha$ -Oxycyclohexan-1,1-diessigsäureäthylesterlacton,  $C_{12}H_{18}O_4$ , aus trans- $\alpha$ -Brom- $\alpha'$ -oxycyclohexan-1,1-diessigsäureäthylesterlacton in wss. A. beim 48-stünd. Kochen mit  $Ag_2O$ , farbloses Öl,  $Kp_{31}$  210°, liefert bei der Hydrolyse  $\alpha$ -Oxycyclohexan-1,1-diessigsäurelacton.

*Cyclohexylidenessigsäure*, aus cis- oder trans- $\alpha$ -Brom- $\alpha'$ -oxycyclohexan-1,1-diessigsäureäthylesterlacton bei 5-stünd. Kochen mit 15%ig. wss. NaOH oder beim Kochen mit konz. alkoh. KOH, Krystalle aus verd. A., F. 92°, wird durch sd. 64%ig. wss. KOH in  $\Delta^1$ -Cyclohexennessigsäure verwandelt, die unter gleichen Bedingungen aus den Bromoxylactonen entsteht. — trans- $\alpha,\alpha'$ -Dioxycyclohexan-1,1-diessiglactonsäure,  $C_{10}H_{14}O_6$ , aus trans- $\alpha$ -Brom- $\alpha'$ -oxycyclohexan-1,1-diessigsäureäthylesterlacton bei der Hydrolyse mit 15%ig. oder 64%ig. wss. KOH und  $\frac{3}{4}$ -stünd. Kochen des entstandenen Esters mit konz. HCl, Prismen mit  $H_2O$  aus W., F. 100° (Dampfentw.), schm. wasserfrei bei 145°;  $Na_2 \cdot C_{10}H_{14}O_6$ ;  $Ag \cdot C_{10}H_{14}O_6$ , weißes Pulver; Anilinsalz,  $C_6H_7N \cdot C_{10}H_{14}O_6$ , Krystalle aus Bzl., F. 133—134°. — Dianilid,  $C_{22}H_{26}O_4N_2 = C_6H_{10} > C[CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5]_2$ , aus der Lactonsäure u. Anilin bei 200°, Nadeln aus verd. A., F. 169°. — cis- $\alpha,\alpha'$ -Dioxycyclohexan-1,1-diessiglactonsäure,  $C_{10}H_{14}O_6$ , aus dem cis-Bromlacton wie die trans-Verb., Prismen aus Ä. + PAe., F. 168°, ll. in W. u. organischen Fl. außer Chlf., PAe.;  $Ag_2 \cdot C_{10}H_{14}O_6$ . — Dianilid,  $C_{22}H_{26}O_4N_2$ , aus der Lactonsäure und Anilin bei 200°, Nadeln aus verd. A., F. 169°. — Acetyl-derivat,  $C_{12}H_{16}O_6$ , aus der Lactonsäure beim Kochen mit Acetylchlorid in 10 Min., Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 156°;  $Ag \cdot C_{12}H_{16}O_6$ , weißes Krystallpulver. — Cyclohexanspirocyclopropanol-2,3-dicarbonensäure,  $C_{10}H_{14}O_6$  (V), aus den beiden Bromlactonen beim Kochen mit 64%ig. wss. KOH, farblose Tafeln aus W., F. 217°;  $Ag_2 \cdot C_{10}H_{14}O_6$ , weißes Krystallpulver; Anilid,  $C_{22}H_{26}O_4N_2$ , aus der S. und Anilin bei 200°, Nadeln aus A., F. 202°. — Cyclohexanspirocyclopropanon (IX), aus Cyclohexanspirocyclopropanol-2,3-dicarbonensäure in 5 Tln.  $H_2SO_4$  bei 100° in geringer Ausbeute; Semicarbazon,  $C_9H_{15}ON_3$ , Nadeln aus A., F. 175° (Zers.). —  $\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ -cyclohexan-1-obernsteinlactonsäure,  $C_{10}H_{14}O_6$  (VI), aus 5 g Cyclohexanspirocyclopropanol-2,3-dicarbonensäure und 5 g W. bei 240° in  $\frac{1}{3}$  Stunde neben  $\alpha,\alpha'$ -Dioxycyclohexan-1,1-diessiglactonsäure, Prismen aus Chlf., F. 131°, sl. in W. und organischen Fl. außer PAe., Chlf.;  $Na_2 \cdot C_{10}H_{14}O_6$ ;  $Ag_2 \cdot C_{10}H_{14}O_6$ , Krystallpulver; Anilinsalz,  $C_6H_7N \cdot C_{10}H_{14}O_6$ , Krystalle aus Bzl., F. 123°. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1080—1106. Juli. [9/6.] South Kensington. The Imperial College of Science and Technol.)

FRANZ.

Martin Freund und Karl Fleischer, *Synthese von Indandionen*. (IV. Abhandlung.) (III. Abhandlung: LIEBIGS Ann. 402. 51; C. 1914. I. 548.) Die Vff. haben jetzt festgestellt, daß auch Phenoläther mit Diäthylmalonylchlorid Indandionderivate liefern, von denen verschiedene intensiv fluorescierende Lsgg. geben. Die vorliegende Arbeit behandelt insbesondere die mit Hydrochinondimethyläther und Veratrol ausgeführten Synthesen. Bei der Einw. von Diäthylmalonylchlorid auf Hydrochinondimethyläther entstehen nebeneinander 3 Prodd., nämlich das normale Benz-4,7-dimethoxy-2-diäthylindan-1,3-dion (I), das durch die verseifende Wrkg. des Aluminiumchlorids zustande kommende Benz-4-oxy-7-methoxy-2-diäthylindan-1,3-dion (II) u. als Hauptprod. 3-Diäthyl-6-methoxybenzotetronsäure (III). Namentlich das den beiden ersten Körpern zugrundeliegende Benz-4,7-dioxy-2-diäthylindan-1,3-dion zeigt in alkal. Lsg. intensiv gelbgrüne Fluorescenz, die bei Aufspaltung des Indandionringes zu Benzol-3-oxy-6-methoxy-2-diäthylacetyl-1-carbonsäure (V) verloren geht. Bei der Einw. von Diäthylmalonylchlorid auf Veratrol entstehen 4 Prodd., nämlich Benz-5,6-dioxy-2-diäthylindan-1,3-dion (VI), dessen Dimethyläther und 6-Monomethyläther (VIII), sowie Benz-4,5-dioxy-2-diäthylindan-1,3-dion (VII). Auch hier zeigen die erstgenannte Verb. und ihr Monomethyläther in alkal. Lsg.

Fluoreszenz, die aber etwas weniger intensiv ist als in der p-Reihe. Die Fluoreszenz in schwefelsaurer Lsg. ist am stärksten bei den dimethoxylierten Indandionen, schwächer bei den monomethoxylierten u. weiter abnehmend oder ganz aufgehört bei den Dioxyindandionen. Die Verhältnisse liegen also gerade umgekehrt wie in alkal. Lsg. Für die Fluoreszenz in schwefelsaurer Lsg. spielen offenbar die Methoxygruppen eine Rolle, denn die der Formel I. analoge Verb., die an Stelle der beiden Methoxygruppen zwei Methylgruppen enthält, zeigt weder Färbung, noch Fluoreszenz. Die Einw. von Diäthylmalonylchlorid auf *Resorcindimethyläther* konnte noch nicht aufgeklärt werden.



Experimenteller Teil. *Hydrochinondimethyläther* liefert mit Diäthylmalonylchlorid und Aluminiumchlorid nebeneinander folgende 3 Körper: 4-Oxy-7-methoxy-2-diäthylindan-1,3-dion,  $C_{14}H_{16}O_4$  (II.). Bräunlichgelbe Nadeln aus Lg., F. 105–106°. Mit gelbgrüner Fluoreszenz l. in Alkalien und Soda. Mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz l. in konz.  $H_2SO_4$ . — 4,7-Dimethoxy-2-diäthylindan-1,3-dion,  $C_{15}H_{18}O_4$  (I.). Gelbe, abgestumpfte, schiefwinklige Prismen aus A., F. 159–161°, wl. in h. Lg. Mit rotgelber Farbe und grüner Fluoreszenz l. in konz.  $H_2SO_4$ . — 3-Diäthyl-6-methoxybenzotetronsäure,  $C_{14}H_{16}O_4$  (III.). Hellgelbes Öl,  $Kp_{15}$  200°, D. 1,314. — Acetylverb. des 4-Oxy-7-methoxy-2-diäthylindan-1,3-dions,  $C_{16}H_{18}O_5$ . Weiße Rhomboeder aus A., F. 96–98°. Mit intensiv gelber Farbe und grüner Fluoreszenz l. in konz.  $H_2SO_4$ . — 3-Diäthyl-6-oxybenzotetronsäure,  $C_{13}H_{14}O_4$  (analog III.). Aus der vorher beschriebenen Methoxysäure beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure. Weiße Krystalle aus verd. A. oder Bzl. + Lg., F. 128–130°. L. in verd. Natronlauge mit grünlichgelber Farbe ohne Fluoreszenz, in konz.  $H_2SO_4$  ohne Färbung. 3-Diäthyl-6-methoxybenzotetronsäure liefert beim Erhitzen mit starker Kalilauge anscheinend das K-Salz der o-Oxy-m-methoxybenzoyldiäthylelessigsäure. Die freie S.  $C_{14}H_{18}O_5$  =  $C_6H_5(OH)(OCH_3) \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot COOH$  konnte nur in geringer Menge erhalten werden, da das K-Salz schon beim Lösen in W. zum größten Teil die Tetronsäure zurückbildet. Weiße Krystalle aus verd. A., F. 150–150,5°, wl. in k. W., l. in



konz.  $H_2SO_4$  mit intensiv roter, allmählich verblässender Farbe und bräunlicher Fluorescenz. 4-Oxy-7-methoxy-2-diäthylindan-1,3-dion liefert beim Erhitzen mit starker Kalilauge *Benzol-3-oxy-6-methoxy-2-diäthylacetyl-1-carbonsäure*,  $C_{14}H_{18}O_5$  (V.). Weiße Nadelchen aus Bzl. Verändert sich über  $75^\circ$ . F.  $85^\circ$ ; erst bei  $90^\circ$  klar geschmolzen. Gibt mit  $FeCl_3$  bläuliche, bald grünlich werdende Färbung. L. in Alkali mit schwach gelber Farbe ohne Fluorescenz, in konz.  $H_2SO_4$  mit ziegelroter Farbe und bräunlicher Fluorescenz. Krystallisiert aus verd. A. zuweilen in rhombischen Täfelchen mit 1 Mol.  $H_2O$  vom F.  $103-105^\circ$ . — 4,7-Dioxy-2-diäthylindan-1,3-dion,  $C_{14}H_{14}O_4$  (IV.). Aus 4,7-Dimethoxy-(oder 4-Oxy-7-methoxy-2)-diäthylindan-1,3-dion beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure. Blaugelbe Spieße aus Lg., F.  $90$  bis  $94^\circ$ , l. in h. W., l. in verd. Alkali mit intensiv gelbgrüner Fluorescenz, in konz.  $H_2SO_4$  mit hellgelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz.

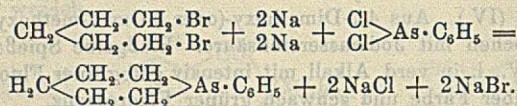
*Veratrol* liefert mit Diäthylmalonylchlorid und Aluminiumchlorid nebeneinander folgende 4 Verb. : 4,5-Dioxy-2-diäthylindan-1,3-dion,  $C_{15}H_{14}O_4$  (VII.). Gelbliche Nadeln aus Lg. + Bzl., F.  $116-118^\circ$ , wl. in k. W., l. in Soda mit intensiv gelber, in konz.  $H_2SO_4$  mit hellgelber Farbe. — 5,6-Dioxy-2-diäthylindan-1,3-dion,  $C_{15}H_{14}O_4$  (VI.). Weiße Spieße aus verd. A., F.  $216-218^\circ$ , l. in Alkali mit intensiv gelber Farbe und bräunlichgelber Fluorescenz, in konz.  $H_2SO_4$  gelblich ohne Fluorescenz. — 5,6-Dimethoxy-2-diäthylindan-1,3-dion,  $C_{15}H_{18}O_4$  (analog VI.). Weiße, rechteckige Täfelchen aus A., F.  $149-151^\circ$ , l. in konz.  $H_2SO_4$  mit hellgelber Farbe und nicht sehr starker gelbgrüner Fluorescenz. — 5-Oxy-6-methoxy-2-diäthylindan-1,3-dion,  $C_{14}H_{16}O_4$  (VIII.). Weiße Nadelchen aus Lg., F.  $106-108^\circ$ , Kp.<sub>12</sub> ca.  $210$  bis  $230^\circ$ , wl. in h. Lg. In Alkalien und in konz.  $H_2SO_4$  mit hellgelber Farbe und schwacher gelbgrüner Fluorescenz l. — Na-Salz. Gelbe Krystalle. Das vorher beschriebene 5,6-Dioxy-2-diäthylindan-1,3-dion entsteht auch aus den beiden letztgenannten Methoxyverb. beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure. — *Acetylverb.* des 5,6-Dioxy-2-diäthylindan-1,3-dions. Weiße Nadelchen aus A., F.  $93-95^\circ$ , l. in konz.  $H_2SO_4$  mit schwach gelblicher Farbe. Die 5,6-Dioxyverb. gibt beim Erhitzen mit starkem Alkali *Benzol-4,5-dioxy-2-diäthylacetyl-1-carbonsäure*,  $C_{15}H_{16}O_5$  (IX.). Hellgelbe, eiförmige Kryställchen aus W., F.  $177^\circ$  unter Aufschäumen; die Schmelze erstarrt sofort wieder und schm. dann gegen  $270^\circ$ . L. in konz.  $H_2SO_4$  farblos mit schwach bläulicher Fluorescenz, in verd. Natronlauge intensiv gelbgrün ohne Fluorescenz, in Soda rötlich. Gibt beim Erhitzen über  $177^\circ$  das *Lacton der Benzol-4,5-dioxy-2-diäthylacetylenol-1-carbonsäure*,  $C_{15}H_{14}O_4$  (X.). Weiße, sechsseitige Tafeln aus verd. A., F.  $269-271^\circ$ , zu einer dunklen Fl. Farblos l. in konz.  $H_2SO_4$ , gelblich mit schwach grüner Fluorescenz in Alkali. — *Acetylverb.* des 5-Oxy-6-methoxy-2-diäthylindan-1,3-dions,  $C_{16}H_{18}O_5$ . Weiße, prismatische Säulen aus A., F.  $127$  bis  $129^\circ$ . Gelblich mit schwacher grüner Fluorescenz in konz.  $H_2SO_4$ . l. 5-Oxy-6-methoxydiäthylindandion liefert beim Kochen mit starkem Alkali *Benzol-3(4)-oxy-4(3)-methoxy-6-diäthylacetyl-1-carbonsäure*,  $C_{14}H_{18}O_5 = C_6H_2(COOH)(OH)^3$  oder  $4(OCH_3)^4$  oder  $3[CO \cdot CH(C_2H_5)_2]^6$ . Weiße Krystalle aus W. oder verd. A., F.  $149-151^\circ$ , wl. in h. W. Farblos l. in Alkali und konz.  $H_2SO_4$ . Liefert mit Phenylhydrazin *Benz-1-keto-2-phenyl-4-pentyl-6(7)-oxy-7(6)-methoxy-2,3-diazin*,  $C_{20}H_{22}O_3N_2$  (XI. oder XII.). Weiße, sechsseitige Täfelchen aus absol. A., unl. in verd. Alkali. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure liefert dieselbe Benzoloxymethoxydiäthylacetyl-carbonsäure anscheinend *Dioxy-γ-pentylphthalid*,  $C_{15}H_{16}O_4$  (XIII.). Silbergraue Blättchen aus verd. A., F.  $202-203^\circ$  zu einer dunklen Fl. Farblos l. in Alkali und in konz.  $H_2SO_4$ . (LIEBIGS Ann. 409. 268—90. 24/8. [29/3.] Frankfurt. Chem. Lab. d. Univ. Inst. d. Physikal. Vereins.)

POSNER.

Gerhard Grüttner und Maximilian Wiernik, *Neue heterocyclische Systeme.*

I. Piperidinanaloge, in denen das Stickstoffatom durch Phosphor, Arsen, Antimon

oder Wismut ersetzt ist. Sechsgliedrige, heterocyclische Systeme, die aus 5 Kohlenstoffatomen u. einem Atom eines der Elemente P, As, Sb oder Bi bestehen, lassen sich aus 1,5-Dibrompentan durch Umsetzung seiner Mg-Verb. mit den Halogeniden der genannten Elemente darstellen. In einzelnen Fällen können sie auch durch Herausnahme des Halogens aus einem Gemische von 1,5-Dibrompentan (oder 1,5-Dichlorpentan) u. dem Halogenid gewonnen werden. Die dritte, für den Ringschluß nicht in Betracht kommende Valenz des Phosphors usw. wird durch Bindung an ein organisches Radikal von der Teilnahme an der Reaktion ausgeschlossen, z. B.:



Die so erhaltenen Verb. sind einerseits Analoga der N-substituierten Piperidine, andererseits gemischte tertiäre Phosphine, Arsine etc., denen sie sich in ihrem chemischen Verhalten in weitgehendem Maße anschließen. In physikalischer Hinsicht bestätigt ein Vergleich der Siedepunkte die BRAUNSCHE Annahme (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 491; C. 1914. I. 1189), nach der der Ersatz zweier Äthylgruppen durch eine Pentamethylengruppe den Siedepunkt der Verb. um etwa 50° erhöht. Auch im spezifischen Gewicht findet in diesem Falle eine geringe Zunahme statt. Die erwähnten Konstanten, sowie der Brechungsindex und die Dispersionsgröße steigen mit dem Atomgewicht des ringschließenden Atoms. Molekulargewichtsbest. nach dem Verf. der Gefrierpunktserniedrigung im Bzl. beweisen neben den erwähnten Siedepunktanalogien, daß in den neuen Verb. monomolekulare sechsgliedrige Ringsysteme vorliegen. Die ringförmige Struktur der Verb. dürfte sich auch daraus ergeben, daß ihre Chloradditionsprod. bei der Dest. unter vermindertem Druck 1,5-Dichlorpentan zurückliefern.

Für die Darst. des *Phosphenylchlorids* und des *p-Tolyldichlorphosphins* nach den Angaben von MICHAELIS (LIEBIGS Ann. 212. 205; C. 81. 406) werden einige Abänderungen mitgeteilt. — *Cyclopentamethylenphenylphosphin*,  $[\text{CH}_2]_5 \text{P} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Aus der Mg-Verb. des 1,5-Dibrompentans und Phosphenylchlorid in absol. Ä. Das Reaktionsprod. wird durch Dest. unter gewöhnlichem Druck im Wasserströme vom Ä. befreit u. dann unter vermindertem Druck destilliert. Die Zers. der Mg-Verb. durch W. und S. ist unzweckmäßig, da die Rk. hierbei in anderem Sinne verläuft. Durch wiederholte fraktionierte Dest. erhält man das Phosphin in reinem Zustande. Öl von Phosphingeruch,  $\text{Kp}_{22-24}$  154–155°,  $\text{Kp}_{16-18}$  143–144°;  $\text{D}_{21.6}^{20}$  1,0306;  $\text{wl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., PAe.}$ ;  $n_D^{20} = 1,5886$ ;  $n_F - n_C^{20} = 0,02096$ ; oxydiert sich nicht merklich an der Luft; reduziert neutrale und schwach salpetersaure  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. — *HgCl<sub>2</sub>-Additionsprod.*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{PHgCl}_2$ . Weißer Nd., schm. gegen 172° (Zers.);  $\text{wl. in Chlf., sl. in Pyridin.}$  — *Jodäthylat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{PJ}$ . Aus dem Phosphin u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  in sd. A. Krystalle aus A. + Lg., F. 188°. — Beim Eintropfen des Phosphins in eine gekühlte Tetrachlorkohlenstofflg. erfolgt eine explosionsartige Rk. unter B. eines braunen, in  $\text{CCl}_4$  unl. Öles. Verdünnt man das Phosphin vorher mit absol. Ä., so entsteht ein weißer, sehr hygroskopischer Nd. — *Cyclopentamethylen-p-tolylphosphin*,  $[\text{CH}_2]_5 \text{P} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ . Aus der Mg-Verb. des 1,5-Dibrompentans und p-Tolyldichlorphosphin in absol. Ä. Gleicht in seinen Eigenschaften dem Cyclopentamethylenphenylphosphin.  $\text{Kp}_{24}$  167–168°;  $\text{D}_{20}^{20}$  1,0007;  $n_D^{22.2} = 1,5729$ ;  $n_F - n_C^{22.2} = 0,01981$ . — *Chlorid*. Beim Einleiten von Cl in die Lg.-Lsg. des Phosphins scheidet sich ein Chlorid in weißen Krystallen aus, die bei längerem Einleiten in ein schwach gelblich gefärbtes, ziemlich zersetzliches Öl übergehen. Letzteres spaltet bei der Dest. unter vermindertem Druck 1,5-Dichlorpentan ab. — *HgCl<sub>2</sub>-Additionsprod.*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{PHgCl}_2$ . Nadeln aus Pyridin und A., F. 157°; unl. in W.,

wl. in h. A. und Chlf., ll. in Pyridin. — *Jodmethylat*. Gelbliches Öl. — *Jodäthylat*,  $C_{14}H_{22}PJ$ . Krystalle aus A. + Lg. — *Cyclopentamethylenarsin*,  $[CH_2]_5 > As \cdot C_6H_5$ . Beim Umsetzen von Phenylchlorarsin mit der Mg-Verb. des 1,5-Dibrompentans in absol. Ä. und bei nachfolgender Zers. der Reaktionsprodd. mit W. und HCl oder aus Phenylchlorphosphin u. 1,5-Dibrompentan (bezw. 1,5-Dichlorpentan) und Na in absol. Ä. und Essigester. Etwas dickliches Öl von unangenehmem Geruch,  $Kp_{18-20}$  153—154°; wl. in W., ll. in h. A., l. in Ä., Bzl.,  $CCl_4$ ;  $D_{20}^4$  1,2480;  $n_D^{21,4} = 1,5944$ ;  $n_F - n_C^{22,4} = 0,02167$ . — *Chlorid*,  $C_{11}H_{15}AsCl_2$ . Beim Einleiten von Cl in die  $CCl_4$ -Lsg. des Arsins. Prismen oder Blättchen, F. 138—139°; l. in W. und A. unter Zers.; wird an der Luft mißfarben und klebrig; gibt bei der Dest. unter vermindertem Druck 1,5-Dibrompentan neben einem Gemisch von halogenfreien und halogenhaltigen Arsenverbb. — *Bromid*. Öl. — *Dijodid*. Blaßgelbe Krystalle. — *Tetrajodid*. Braunes Öl. — *HgCl<sub>2</sub>-Additionsprod.*,  $C_{11}H_{15}AsHgCl_2$ . Man verreibt das Arsin mit Hg-Acetat und setzt das erhaltene Acetat (Nadeln aus Methylalkohol, ll.) mit  $CaCl_2$  in methylalkoh. Lsg. um. Entsteht auch aus den Komponenten in verd. Alkohol. Nadeln aus Chlf., F. 201,5—202°. — *Jodmethylat*,  $C_{12}H_{18}AsJ$ . Blättchen aus A. + Lg., F. 179,5° unter Gelbfärbung. — *Jodäthylat*,  $C_{13}H_{20}AsJ$ . Prismen aus A. + Lg., F. 185°. — *Jod-n-propylat*,  $C_{14}H_{22}AsJ$ . Krystalle aus A. + Lg., F. 137—138° unter Gelbfärbung. — *Jodisopropylat*. Krystalle aus A. + Lg. — *Jodnormalbutyrat*,  $C_{15}H_{24}AsJ$ . Strahlige Krystalle aus A. + Lg., F. 140°. — *Cyclopentamethylen-p-tolyarsin*,  $[CH_2]_5 > As \cdot C_6H_7$ . Aus der Mg-Verb. des 1,5-Dibrompentans u. p-Tolyldichlorarsin in absol. Ä. oder aus 1,5-Dihalogenpentan u. Tolyldichlorarsin mittels Na wie bei der Phenylverb. Öl,  $Kp_{20}$  162—163°,  $Kp_{50}$  177—178°;  $D_{20}^4$  1,2174; wl. in W. und k. A., ll. in Ä., PAe., Bzl.,  $CCl_4$ ;  $n_D^{20} = 1,5948$ ,  $n_F - n_C^{20} = 0,02068$ . — *Chlorid*,  $C_{12}H_{17}AsCl_2$ . Nadeln aus  $CCl_4$ , F. 134°; l. in A. unter B. des Hydroxyds. — *HgCl<sub>2</sub>-Additionsprod.*,  $C_{12}H_{17}AsHgCl_2$ . Nadeln oder Stäbchen aus Chlf., F. 175°; sl. in Pyridin, sonst swl. — *Cyclopentamethylenphenylstibin*,  $[CH_2]_5 > Sb \cdot C_6H_5$ . Aus der Mg-Verb. des 1,5-Dibrompentans und Phenylchlorantimon in absol. Äther. Öl,  $Kp_{18-20}$  169—171°,  $D_{20}^4$  1,4966;  $n_D^{22,4} = 1,6203$ ;  $n_F - n_C^{22,4} = 0,02412$ , wl. in W., ll. in h. A., l. in Ä., Bzl.,  $CCl_4$ . Addiert nicht  $C_2H_5J$ . Gibt mit  $HgCl_2$  keine Additionsprod., sondern wird gespalten. — *Chlorid*,  $C_{11}H_{15}SbCl_2$ . Aus dem Stibin in  $CCl_4$  mittels Cl. Krystalle aus A. + rauchender HCl, F. 141—142°. — *Cyclopentamethylenphenylstibinoxyd*,  $C_{11}H_{15}SbO$ . Durch Oxydation des Stibins an der Luft. Pulver, schm. nicht bis 280°; l. in A., daraus durch PAe. fällbar. — *Diäthylphenylstibin*.  $K_{16-18}$  128°. — *Äthylcyclopentamethylenwismut*,  $[CH_2]_5 > Bi \cdot C_2H_5$ . Man setzt Wismutbromid mit Äthylmagnesiumbromid in absol. Ä. um und läßt auf das hierbei erhaltene Äthylwismutdibromid die Mg-Verb. des 1,5-Dibrompentans in absol. Ä. einwirken. Dickes Öl von unangenehmem Geruch,  $Kp_{18-20}$  108—112°; ist schwerer als W., oxydiert sich lebhaft an der Luft, entzündet sich jedoch nur bei sehr feiner Verteilung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1473—86. 25/9. [12/8.] Charlottenburg. Anorg. Lab. d. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

Martin Freund und Karl Fleischer, *Untersuchungen über das Berberin*. II. *Abhandlung*. (I. Abhandlung: LIEBIGs Ann. 397. 1; C. 1913. I. 2143.) In der I. Abhandlung ist gezeigt worden, daß die aus den R-Dihydroberberinen (I) durch Methyljodid entstehenden Prodd. keine Jodmethylate, sondern Hydrojodide sind. Für ihre Konstitution waren zwei Formeln in Betracht gezogen worden. Die jetzt mit dem nichtsubstituierten Dihydroberberin ausgeführten Verss. haben nun ergeben, daß auch in diesem Fall, ebenso wie bei den 1-R-Dihydroberberinen, durch die Hydrierung der methylierten Base zwei isomere Dihydroverbb. auftreten, die sich hier mit den angenommenen Formeln nicht als Stereoisomere erklären

lassen, weil die Asymmetrie des betr. C-Atoms nicht mehr vorhanden ist. Diese Feststellung u. andere Beobachtungen haben zu der Erkenntnis geführt, daß beide für die „Des-N-methyl-R-dihydroberberine“ diskutierten Formeln falsch sind.

Die Verss. mit 1-Benzylidihydroberberin (I., R = CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ergeben, daß dasselbe bei der Behandlung mit Methyljodid nicht am Stickstoff, sondern am Kohlenstoff 4 (s. Formel I.) methyliert wird. Wie schon früher festgestellt worden ist, entstehen aus Benzylidihydroberberin durch Reduktion (Hydrierung der C-Atome 3 und 4) zwei stereoisomere Produkte<sup>1)</sup>. Ganz analog ist auch die Reduktion des 1-Benzyl-4-methylidihydroberberins (II., R = CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) zu erklären. Die beiden Reduktionsprodd. (III., R = CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) sind stereoisomer. Dementsprechend sind die Benennungen dieser Verb. und ihrer Derivate umzuändern (s. die Zusammenstellung weiter unten). Die Erklärung der weiteren Umwandlungen muß im Original nachgelesen werden. Die hier entwickelten Anschauungen werden bestätigt durch die Verss. mit Dihydroberberin (I., R = H). Dasselbe liefert mit Methyljodid neben einem echten Jodmethylat das Hydrojodid des 4-Methylidihydroberberins (II., R = H), dessen Konstitution durch verschiedene Umwandlungen bewiesen wird. Das 4-Methylidihydroberberin liefert, wie schon erwähnt, bei der elektrolytischen Reduktion zwei isomere Dihydroderivate (4-Methyltetrahydroberberine) (III., R = H), deren B. sich jetzt zwanglos dadurch erklärt, daß bei der Hydrierung die C-Atome 3 u. 4 (vgl. Formel I.) asymmetrisch werden. Bemerkenswert ist die Feststellung, daß die Jodmethylate (IV., R = H) der beiden stereoisomeren 4-Methyltetrahydroberberine zwei verschiedene N-Methyl-des-basen liefern, während die Jodmethylate der stereoisomeren Paare der 1-R-Tetrahydroberberine stets dasselbe Des-N-methyl-1-R-Tetrahydroberberin bilden. Diese verschiedenen N-Methyl-des-basen sind als Stereoisomere der Formel V. (R = H) zu betrachten, welche zwei asymmetrische C-Atome aufweist. Auch das sogen. Acetonberberin (I., R = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) liefert mit Methyljodid kein Jodmethylat, sondern das Hydrojodid eines 1-Aceton-4-methylidihydroberberins (II., R = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), denn das Prod. liefert bei der Reduktion unter Abspaltung des Acetonrestes 4-Methyltetrahydroberberin.

4-Methylidihydroberberin (II., R = H) liefert bei der Oxydation mit Natriumbichromat oder mit alkoh. Jod die um zwei Wasserstoffatome ärmeren Salze des 4-Methylberberins (VI., R = H), die bei der elektrolytischen Reduktion die stereoisomeren Methyltetrahydroberberine (III., R = H), beim Zerlegen mit Alkali aber die freie Base, das 4-Methylberberinal (VII., R = H) liefern. Die homologen 1-R-4-Methylidihydroberberine (II., R = Benzyl, Isopropyl, Propyl und Äthyl) sind früher, als sie noch irrtümlich formuliert u. als „Des-N-methyl-R-dihydroberberine“ bezeichnet wurden, ebenfalls der Oxydation unterworfen worden. Auf Grund der eben entwickelten Anschauungen lassen sich jetzt auch deren Oxydationsprodukte zwanglos erklären. Die Benennung dieser Oxydationsprodukte und ihrer Abkömmlinge sind dementsprechend zu ändern (siehe die Zusammenstellung weiter unten). Das 1-Äthyl-4-methylidihydroberberin (II., R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (früher Des-N-methyläthylidihydroberberin genannt) liefert z. B. bei der Oxydation eine Verb. C<sub>33</sub>H<sub>27</sub>O<sub>6</sub>N, die jetzt als 4-Methyl-1-äthylberberinalhydrat (VIII., R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) zu bezeichnen ist und unter Ringschluß gefärbte Salze (IX., R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) liefert. Das 1-Äthyl-4-methylberberinalhydrat liefert beim vorsichtigen Schm. unter Abspaltung von 2 Mol. H<sub>2</sub>O 1-Äthyliden-4-methylidihydroberberin (X.). Die Salzbildung des letzteren geht offenbar unter Verschiebung der Doppelbindung vor sich, so daß die Salze mit denen des 1-Äthyl-4-methylberberins (VI., R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) identisch sind. Salze des 1-Äthylberberins sind früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2611; C. 1907.

<sup>1)</sup> Der F. des Pseudobenzyltetrahydroberberins liegt bei 141–142°, nicht bei 126°.

II. 341) dargestellt worden. Es wurde jetzt festgestellt, daß die ihnen zugrunde liegende Base als *1-Äthylberberinal* (XI.,  $R = C_2H_5$ ) aufzufassen ist.

Die hier gemachten Ausführungen werden durch Verss. in der Propylreihe unterstützt. Hier findet aus sterischen Gründen die B. einer entsprechenden Propylenverb. (analog X.) nicht statt, vielmehr entsteht statt dessen *1-n-Propyl-4-methylberberinal* (VII.,  $R = C_3H_7$ ). Analog ist das in der ersten Abhandlung (l. c.) beschriebene „*Oxy-des-N-methylisopropylidihydroberberinhydrat*“ jetzt als *1-Isopropyl-4-methylberberinalhydrat* (VIII.,  $R = C_3H_7$ ) und das „*Dehydro-des-N-methylbenzylidihydroberberin*“ als *Dehydro-1-benzyl-4-methylidihydroberberin* (XII.,  $R = CH_2 \cdot C_6H_5$ ) zu bezeichnen. Die verschiedenen Derivate des Tetrahydroberberins und des Dihydroberberins zeigen charakteristische Unterschiede in ihrem Verhalten gegenüber Halogenalkylen, die auf ihre Raumerfüllung zurückzuführen sind. Auf Grund dieser Beobachtungen scheint es möglich, den verschiedenen stereoisomeren Verbb. bestimmte Raumformeln zuzuerteilen. Die diesbezüglichen *stereochemischen Betrachtungen* lassen sich im Referat nicht kurz wiedergeben.

Bei der Darst. von *Des-N-methyl-1-benzyltetrahydroberberin* in großem Maßstabe wurde von der Firma E. MERCK beobachtet, daß bei der Entjodung und Aufspaltung von *1-Benzyltetrahydroberberinjodmethylat* als Nebenprod. eine zweite Base entsteht. Dieselbe wird als *Allo-des-N-methyl-1-benzyltetrahydroberberin*,  $C_{28}H_{29}O_4N$ , bezeichnet und muß die Konstitution XIII. ( $R = CH_2 \cdot C_6H_5$ ) besitzen. Weiße Täfelchen aus A. + Chlf., F. 138–140°, w. in h. A. Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff bei Ggw. von kolloidalem Palladium *Allohydro-des-N-methyl-1-benzyltetrahydroberberin*,  $C_{28}H_{31}O_4N$  (XIV.,  $R = CH_2 \cdot C_6H_5$ ). Weiße Prismen, F. 156–157°. — *Jodmethylat des Allo-des-N-methyl-1-benzyltetrahydroberberins*,  $C_{28}H_{29}O_4N, CH_3J$ . Graues Krystallpulver aus A. Zers. sich bei 197°. Nach diesen Beobachtungen muß das in der ersten Abhandlung beschriebene *Isohydro-des-N-methylbenzyltetrahydroberberin* die Konstitution XV. ( $R = CH_2 \cdot C_6H_5$ ) besitzen. In einer Fußnote wird noch erwähnt, daß das in der ersten Abhandlung beschriebene  $\alpha$ -*Des-N-methyl-1-isopropyltetrahydroberberin* (XVI.,  $R = C_3H_7$ ) mit Methyljodid bei 100° unter Druck ein *Jodmethylat*,  $C_{25}H_{33}O_4NJ$ , liefert. Hellgelbe, rhombische, sehr lichtempfindliche Täfelchen aus verd. A., F. 259°. Dasselbe liefert bei der Entjodung die zugrunde liegende Base zurück.

Aus den vorstehenden Unterss. ergibt sich die Notwendigkeit, die Nomenklatur der Berberinabkömmlinge gegenüber der ersten Abhandlung (l. c.) teilweise zu ändern. Soweit diese Änderungen nicht schon im vorstehenden erwähnt sind, ergeben sie sich aus der Zusammenstellung auf folgender Seite.

Experimenteller Teil. I. Versuche mit Benzylidihydroberberin. *1-Benzyl-4-methyltetrahydroberberinjodmethylat* (früher als *Jodmethylat des  $\beta$ -Hydro-N-methylbenzylidihydroberberins* beschrieben),  $C_{28}H_{29}O_4N, CH_3J$  (XVIII.  $R = CH_2 \cdot C_6H_5$ ). Gelbliche, undeutliche Krystalle aus verd. A., F. 245°. Liefert bei der Entjodung und Aufspaltung *Des-N-methyl-1-benzyl-4-methyltetrahydroberberin* (früher  *$\beta$ -Hydro-des-N-dimethylbenzylidihydroberberin* genannt) (XIX.  $R = C_6H_5$ ), F. 126°. Dasselbe ergibt bei der Oxydation Hydrastinin u. andere nicht aufgeklärte Verbb., darunter weiße Tafeln aus A. + Chlf. vom F. 168–171°. Bei der Entjodung und Aufspaltung entstanden keine definierbaren Substanzen. — *4-Methylberberinhydrojodid* (analog VI.  $R = H$ ), liefert mit Benzylmagnesiumchlorid *1-Benzyl-4-methylidihydroberberin* (früher *Des-N-methylbenzylidihydroberberin* genannt) (II.  $R = CH_2 \cdot C_6H_5$ ).

II. Über Abkömmlinge des Dihydro- und Tetrahydroberberins. *Dihydroberberin* (I.  $R = H$ ). Darst. Aus Berberinsulfat durch Behandlung mit Natronlauge und dann mit Salzsäure. Liefert mit Methyljodid nebeneinander das zugehörige *Jodmethylat*,  $C_{20}H_{19}O_4N, CH_3J$ . (Gelbe, körnige Krystalle aus verd. A., zers. sich bei 223–224°) u. das Hydrojodid des *4-Methylidihydroberberins*,  $C_{21}H_{21}O_4N$

Frühere Bezeichnung	Richtige Bezeichnung	Formel
<i>Des-N-methylmethyldihydroberberin</i>	<i>1,4-Dimethyldihydroberberin</i>	II.
<i>α-Hydro-des-N-methylmethyldihydroberberin</i>	<i>1,4-Dimethyltetrahydroberberin</i>	III.
<i>β-Hydro-des-N-methylmethyldihydroberberin</i>	<i>Pseudo-1,4-dimethyltetrahydroberberin</i>	III.
<i>Des-N-methyläthylidihydroberberin</i>	<i>1-Äthyl-4-methyldihydroberberin</i>	II.
<i>Des-N-dimethyläthylidihydroberberin</i>	<i>Des-N-methyl-1-äthyl-4-methyldihydroberberin</i>	XVII.
<i>β-Hydro-des-N-methyläthylidihydroberberin</i>	<i>Pseudo-1-äthyl-4-methyltetrahydroberberin</i>	III.
<i>α-Hydro-des-N-methyläthylidihydroberberin</i>	<i>1-Äthyl-4-methyltetrahydroberberin</i>	III.
<i>β-Hydro-des-N-dimethyläthylidihydroberberin</i>	<i>Pseudo-des-N-methyl-1-äthyl-4-methyltetrahydroberberin</i>	V. u. XVI.
<i>Des-N-methylisopropylidihydroberberin</i>	<i>1-Isopropyl-4-methyldihydroberberin</i>	II.
<i>α-Hydro-des-N-methylisopropylidihydroberberin</i>	<i>1-Isopropyl-4-methyltetrahydroberberin</i>	III.
<i>β-Hydro-des-N-methylisopropylidihydroberberin</i>	<i>Pseudo-1-isopropyl-4-methyltetrahydroberberin</i>	III.
<i>Des-N-methylisobutylidihydroberberin</i>	<i>1-Isobutyl-4-methyldihydroberberin</i>	II.
<i>Des-N-dimethylisobutylidihydroberberin</i>	<i>Des-N-methyl-1-isobutyl-4-methyldihydroberberin</i>	XVII.
<i>α-Hydro-des-N-methylisobutylidihydroberberin</i>	<i>1-Isobutyl-4-methyltetrahydroberberin</i>	III.
<i>β-Hydro-des-N-methylisobutylidihydroberberin</i>	<i>Pseudo-1-isobutyl-4-methyltetrahydroberberin</i>	III.
<i>β-Hydro-des-N-dimethylisobutylidihydroberberin</i>	<i>Pseudo-des-N-methyl-1-isobutyl-4-methyltetrahydroberberin</i>	V.
<i>Des-N-methylisoamylidihydroberberin</i>	<i>1-Isoamyl-4-methyldihydroberberin</i>	II.
<i>α-Hydro-des-N-methylisoamylidihydroberberin</i>	<i>1-Isoamyl-4-methyltetrahydroberberin</i>	III.
<i>β-Hydro-des-N-methylisoamylidihydroberberin</i>	<i>Pseudo-1-isoamyl-4-methyltetrahydroberberin</i>	III.
<i>Des-N-methylphenylidihydroberberin</i>	<i>1-Phenyl-4-methyldihydroberberin</i>	II.
<i>α-Hydro-des-N-methylphenylidihydroberberin</i>	<i>1-Phenyl-4-methyltetrahydroberberin</i>	III.
<i>β-Hydro-des-N-methylphenylidihydroberberin</i>	<i>Pseudo-1-phenyl-4-methyltetrahydroberberin</i>	III.

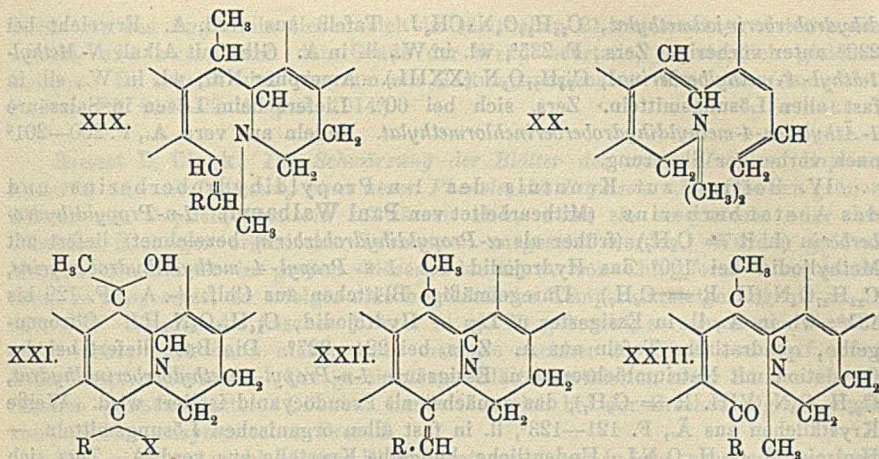
(II. R = H). Gelbe, abgestumpfte Säulen aus A. + Chlf. Bräunt sich und erweicht über 115°, F. unscharf 121—122°. —  $C_{21}H_{21}O_4N$ , HJ. Nadelchen aus A. Zers. sich bei 205—206°. — Hydrochlorid. Sirup. Analog entsteht mit Äthyljodid *4-Äthylidihydroberberin*,  $C_{22}H_{23}O_4N$ . Hellgelbe, prismatische Tafeln aus A. + Chlf. Verfärbt sich und sintert über 160°, F. 194—195°. — *Jodmethylat des 4-Methyldihydroberberins*,  $C_{21}H_{21}O_4N, CH_3J$ . Hellgelbe, lichtempfindliche Prismen aus absol. A., zers. sich bei 157—158° unter Aufblähen und über 190° unter Rotfärbung. Liefert bei der Entjodung u. Aufspaltung mit Silberoxyd u. Alkali *Des-N-methyl-4-methyldihydroberberin* (XVII. R = H). Amorphe, hellbräunliche M. aus Lg. — Hydrojodid. Hellgelbes Krystallpulver aus Methylalkohol + Ä. Zers. sich bei 208—209°. — *Jodmethylat*,  $C_{22}H_{23}O_4N, CH_3J$ . Krystalle aus verd. A. Zers. sich

bei 143°. Des-N-methyl-4-methyldihydroberberin liefert bei der elektrolytischen Reduktion *Tetrahydro-des-N-methyl-4-methyldihydroberberin* (XIV. R = H). Ölig. — Hydrochlorid,  $C_{21}H_{27}O_4N, HCl$ . Weiße Stäbchen. Färbt sich über 210° gelb. Zers. bei 235°. 4-Methyldihydroberberin liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure *4-Methyltetrahydroberberin*,  $C_{21}H_{25}O_4N$  (III. R = H). Weiße Säulen aus A. + Chlf., F. 211—212°. Gibt mit Brom in Chlf. Methyldihydroberberin zurück. Bei der elektrolytischen Reduktion liefert 4-Methyldihydroberberin dieselbe Base, daneben aber *Pseudo-4-methyltetrahydroberberin*,  $C_{21}H_{25}O_4N$  (III. R = H). Zuge-spitzte Tafelchen aus absol. A., F. 110—112°. Wird von Brom in Chlf. nicht verändert. — *Jodmethylat des 4-Methyltetrahydroberberins*,  $C_{21}H_{25}O_4N, CH_3J$ . Gelbliche Tafelchen aus verd. A., Zers. bei 247°. Liefert mit Silberoxyd und Alkali *Des-N-methyl-4-methyltetrahydroberberin*,  $C_{22}H_{25}O_4N$  (V. R = H). Weiße, schiefwinkliche Prismen aus A. + Chlf., F. 160—162°. — Hydrochlorid. Krystallisiert nicht, sll. — *Jodmethylat*. Weiße Nadelchen aus verd. A., F. 200°. — *Jodmethylat des Pseudo-4-methyltetrahydroberberins*. Krystalle aus verd. A., Zers. bei 267—268°. Liefert mit Silberoxyd und Alkali *Pseudo-des-N-methyl-4-methyltetrahydroberberin*,  $C_{22}H_{25}O_4N$  (V. R = H). Weiße Säulen aus absol. A., F. 104—106°. — Hydrochlorid. Weiße Säulen, wl. in verd. A., Zers. bei 241°. 4-Methyldihydroberberin liefert bei der Oxydation mit Jodlsg. oder mit Natriumbichromat in Essigsäure *4-Methylberberinsalze* (VI. R = H). Hydrojodid,  $C_{21}H_{20}O_4NJ$ . Intensiv gelbe Nadelchen mit A. Färbt sich über 200° braun. Zers. sich bei 244°. — Hydrochlorid,  $C_{21}H_{20}O_4NCl + H_2O$ . Gelbe Tafeln mit 1 Mol.  $H_2O$  aus W. Zers. sich langsam über 190°. Das W. entweicht bei 130° im Vakuum. Die Salze geben mit starkem Alkali *4-Methylberberinal*,  $C_{21}H_{21}O_5N$  (VII. R = H). Gelbe, amorphe Substanz, ll. in w. A., wl. in Lg. und Essigester. Sintert über 180°, Zers. über 190°. Liefert mit Säuren wieder die Salze des 4-Methylberberins. — *4-Methylberberincyanid*,  $C_{21}H_{20}O_4N \cdot CN + H_2O$  (analog VI. R = H). Hellgelbe, körnige Krystalle mit 1 Mol.  $H_2O$  aus A. + Chlf., F. 164—165° nach vorheriger Veränderung. Das W. entweicht bei 110° im Vakuum. 4-Methylberberinhydrochlorid liefert bei der elektrolytischen Reduktion 4-Methyltetrahydroberberin und Pseudo-4-methyltetrahydroberberin. Ebenso liefert das früher als  $\alpha$ -Äthylberberinhydrojodid bezeichnete *1-Äthylberberinhydrojodid* mit Alkali *1-Äthylberberinal*,  $C_{23}H_{25}O_5N$  (XI. R =  $C_2H_5$ ). Amorphe, rotbraune Substanz. Zers. sich bei ca. 90°.

*Tetrahydroberberin* (analog III.) läßt sich aus Berberinsulfat durch elektrolytische Reduktion darstellen. — *Jodmethylat*. Rhombische Tafelchen aus A. Verfärbt sich über 200°. Zers. 248—250° bei raschem Erhitzen. Liefert mit Silberoxyd und Alkali nebeneinander folgende beiden Verb.: *A-Des-N-methyltetrahydroberberin* (XVI. R = H). Krystalle aus Lg., F. 133—134°. — *B-Des-N-methyltetrahydroberberin*,  $C_{21}H_{25}O_4N$  (XIII. R = H). Warzige Krystalle aus Methylalkohol, F. 112,5—113°. — Hydrochlorid. Weiße Nadelchen. Zers. bei 253° nach vorheriger Veränderung. Die A-Verb. liefert bei der elektrolytischen Reduktion *Hydro-A-des-N-methyltetrahydroberberin*,  $C_{21}H_{25}O_4N$  (XV. R = H). Zuge-spitzte, prismatische Tafelchen aus Lg., F. 127—129°. B-Des-N-methyltetrahydroberberin liefert mit Wasserstoff bei Ggw. von Palladium *Hydro-B-des-N-methyltetrahydroberberin*,  $C_{21}H_{25}O_4N$  (XIV. R = H). Weiße Nadelchen aus Lg., F. 102—102,5°. — Hydrochlorid. Weiße Nadelchen, wl. Zers. bei 260° nach vorheriger Verfärbung. — *B-Des-N-methyltetrahydroberberinjodmethylat*,  $C_{21}H_{23}O_4N, CH_3J$ . Weiße Nadelchen aus verd. A., Zers. bei 228°. Liefert mit Silberoxyd und Alkali *B-Des-N-dimethyltetrahydroberberin*,  $C_{23}H_{25}O_4N$  (XX.). Weiße Nadelchen aus Lg., F. 97,5°. — Hydrochlorid. Krystallisiert nicht, sll. — *Dihydroberberinjodmethylat* liefert bei der elektrolytischen Reduktion neben anderen Prodd. das oben beschriebene *Tetrahydroberberinjodmethylat*. — *Tetrahydroberberinjodäthylat*,  $C_{20}H_{21}O_4N, C_2H_5J$ . Krystalle aus W., Zers. bei 243°. Liefert







mit Silberoxyd und Alkali das schon bekannte *Des-N*-äthyltetrahydroberberin vom F. 132°. Aus diesem entsteht durch elektrolytische Reduktion *Hydro-des-N*-äthyltetrahydroberberin,  $C_{22}H_{27}ON$  (analog XV). Weiße Prismen aus A., F. 103–105°.

III. Beitrag zur Kenntniss des 1-Äthyl-dihydroberberins. (Mitbearbeitet von Heinrich Herminghaus.) *1*-Äthyl-4-oxydihydroberberin,  $C_{22}H_{25}O_6N$  (l. c.). Aus Äthyl-dihydroberberin aus h. Chlf. + A. beim Durchleiten von Sauerstoff. Gelbe, prismatische Tafeln aus Bzl., F. 166°, ll. in Bzl. Hellbraune Nadeln mit 1 Mol.  $CH_3OH$  aus Methylalkohol, F. 191°. —  $C_{22}H_{25}O_6N, HCl$ . Braune, nach dem Trocknen gelbe Nadelchen aus HCl-haltigem A., F. 203° nach vorheriger Zers., ll. in h. W. u. A. — Hydrojodid. Gelbe Nadeln, wl. in W. und A., F. 168–169°. — *Jodmethylat*,  $C_{22}H_{23}O_5N, CH_3J$ . Gelblichbraune Säulen aus verd. A., F. 189° nach vorheriger Zers., ll. in A., zwl. in W. — *1*-Äthyl-4-methyl-dihydroberberin (früher als *Des-N*-methyläthyl-dihydroberberin bezeichnet) liefert bei der Oxydation mit Natriumbichromat und Essigsäure *1*-Äthyl-4-methylberberinalhydrat,  $C_{23}H_{27}O_6N$  (XXI, R =  $C_2H_5$ , X = OH oder VIII, R =  $C_6H_5$ ). Krystalle aus A., F. 130°, swl. in W., sl. in fast allen organischen Lösungsmitteln. —  $C_{23}H_{25}O_5N, HCl + 2H_2O$ . Nadeln mit 2 Mol.  $H_2O$  aus W. oder verd. A. Verändert sich bei 150°. F. 225°. Verliert das W. bei 110°. —  $C_{23}H_{25}O_5N, HJ$ . Täfelchen aus verd. A., F. 221° nach vorheriger Verfärbung, zwl. in W. und A. — *Cyanid*,  $C_{23}H_{25}O_5N \cdot CN$  (XXI, R =  $C_2H_5$ , X = CN). Aus dem Hydrochlorid und Cyankalium. Spieße aus Chlf. + A., F. 220° unter Zers. nach vorherigem Erweichen, wl. in A., sl. in Chlf. — *Methylalkoholat*,  $C_{24}H_{29}O_6N$  (XXI, R =  $C_2H_5$ , X =  $OCH_3$ ). Aus der Base mit Methylalkohol. Gelbliche Nadeln, F. 115°, wl. in Methylalkohol, ll. in Chlf. *1*-Äthyl-4-methylberberinalhydrat gibt bei der elektrolytischen Reduktion ein Gemisch von *1*-Äthyl-4-methyltetrahydroberberin,  $C_{23}H_{27}O_4N$  (F. 137°) und *Pseudo-1*-äthyl-4-methyltetrahydroberberin. Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge, sowie beim Erhitzen für sich oder mit Essigsäureanhydrid liefert *1*-Äthyl-4-methylberberinalhydrat *1*-Äthyliden-4-methyl-dihydroberberin,  $C_{23}H_{25}O_4N$  (XXII, R =  $CH_3$ ). Das Jodid entsteht auch aus *1*-Äthyl-4-methylberberinalhydrat mit Methyljodid bei 100°. Safrangelbe Pyramiden aus Chlf. + A., F. 185–186° nach vorherigem Erweichen, wl. in A., sl. in Chlf. — Hydrochlorid,  $C_{23}H_{24}O_4NCl$ . Nadeln aus verd. A., F. 195–196° unter vorheriger Zers., ll. in W. u. A. — Hydrojodid,  $C_{23}H_{24}O_4NJ$ . Nadelchen aus verd. A., F. 220° unter vorheriger Zers. Die Base liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure *1*-Äthyl-4-methyltetrahydroberberin. — *1*-Äthyliden-4-methyl-

*dihydroberberinjodmethylat*,  $C_{23}H_{23}O_4N \cdot CH_3J$ . Tafeln aus verd. A. Erweicht bei  $230^\circ$  unter vorheriger Zers., F.  $235^\circ$ , wl. in W., ll. in A. Gibt mit Alkali *N-Methyl-1-äthyl-4-methylberberinal*,  $C_{24}H_{27}O_5N$  (XXIII.). Amorpher Nd., wl. in W., sll. in fast allen Lösungsmitteln. Zers. sich bei  $60^\circ$ . Liefert beim Lösen in Salzsäure *1-Äthyliden-4-methyldihydroberberinchlormethylat*. Nadeln aus verd. A., F.  $200-201^\circ$  nach vorheriger Sinterung.

IV. Beitrag zur Kenntnis des 1-n-Propyldihydroberberins und des Acetonberberins. (Mitbearbeitet von Paul Walbaum). *1-n-Propyldihydroberberin* (I. R =  $C_3H_7$ ) (früher als *α-Propyldihydroberberin* bezeichnet) liefert mit Methyljodid bei  $100^\circ$  das Hydrojodid des *1-n-Propyl-4-methyldihydroberberins*,  $C_{24}H_{27}O_5N$  (II. R =  $C_3H_7$ ). Unregelmäßige Blättchen aus Chlf. + A., F.  $129$  bis  $131^\circ$ ; wl. in A., ll. in Essigester u. Lg. — Hydrojodid,  $C_{24}H_{27}O_4N, HJ$ . Citronengelbe, quadratische Tafeln aus A. Zers. bei  $224-227^\circ$ . Die Base liefert bei der Oxydation mit Natriumbichromat u. Essigsäure *1-n-Propyl-4-methylberberinalhydrat*,  $C_{24}H_{29}O_6N$  (VIII. R =  $C_3H_7$ ), das zunächst als Pseudocyanid isoliert wird. Weiße Kryställchen aus Ä., F.  $121-123^\circ$ , ll. in fast allen organischen Lösungsmitteln. — Hydrojodid,  $C_{24}H_{29}O_5N, J$ . Undeutliche, hellgelbe Krystalle aus verd. A. Zers. sich bei  $208^\circ$  nach vorheriger Dunkelfärbung. — Nitrat,  $C_{24}H_{29}O_6N \cdot NO_3$ . Weiße, rechteckige Blättchen aus A. Zers. bei  $214^\circ$ . — Sulfat. Weiße Nadelchen aus W., ll. — *Pseudocyanid*,  $C_{24}H_{28}O_5N \cdot CN$  (XXI. R =  $C_3H_7$ . X = CN). Weiße, rechteckige Tafeln mit 1 Mol.  $C_2H_5OH$  aus absol. A. Zers. sich bei  $194^\circ$ . — *1-n-Propyl-4-methylberberinal*,  $C_{24}H_{27}O_5N$  (VII. R =  $C_3H_7$ ). Aus 1-n-Propyl-4-methylberberinalhydrat durch vorsichtiges Erhitzen über den F. oder beim Kochen mit Alkalien oder mit A. Intensiv gelbe Krystalle aus Chlf. + A., F.  $194^\circ$ . — Hydrojodid,  $C_{24}H_{25}O_4N, HJ$ . Gelbe Blättchen aus verd. A. Zers. sich bei  $214^\circ$  nach vorheriger Dunkelfärbung. — Sulfat,  $C_{24}H_{25}O_4N, H_2SO_4$ . Gelbe Säulen aus absol. A. Zers. sich bei  $229^\circ$ . — *1-Aceton-4-methyldihydroberberin* (II. R =  $OC_2H_5$ ). Das Hydrojodid entsteht aus Acetonberberin und Methyljodid bei  $100^\circ$ . — Hydrojodid,  $C_{24}H_{25}O_5N, HJ$ . Intensiv gelbe Nadelchen aus verd. A. Zers. sich bei  $251^\circ$  nach vorheriger Dunkelfärbung. Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure *4-Methyltetrahydroberberin*. (LIEBIGS Ann. 409. 188—267. 24/8. [29/3.] Frankfurt. Chem. Lab. d. Univ. Inst. d. Physikal. Vereins.) POSNER.

## Physiologische Chemie.

Carl L. Alsberg und Otis F. Black, *Über die Verbreitung des Cyans in Gräsern, besonders in den Geschlechtern Panicularia oder Glyceria und Tridens oder Sieglingia*. 22 Spezies amerikanischer Gräser wurden auf die Ggw. von HCN untersucht. In *Tridens flavus*, *Panicularia nervata*, *Panicularia grandis* u. *Panicularia canadensis* wurde HCN nachgewiesen. In drei anderen amerikanischen *Panicularia*-arten, nämlich in *Panicularia pauciflora*, *fluitans* u. *septentrionalis*, wurde HCN nicht gefunden. *Stipa Vaseyi*, ein als giftig betrachtetes Gras, enthielt kein HCN. (Journ. of Biol. Chem. 21. 601—9. Juli. Washington, Columbia. United States Department of Agriculture.) HENLE.

K. Miyake, *Über die Gegenwart von Cholin in den Schoten von Aralia cordata*. (Vgl. S. 713.) Im Saft genannter Schoten wurde Cholin nachgewiesen. (Journ. of Biol. Chem. 21. 661—62. Juli. Sapporo, Japan.) HENLE.

Henri Agulhon, *Studien über das Ricin. Aufsuchung des Ricins (Toxins und Agglutinins) in den verschiedenen Arten und Varietäten von Ricinus*. Sowohl das

Toxin wie das Agglutinin ließen sich in sämtlichen 21 untersuchten Arten nachweisen, und zwar, nach dem Grade der Wrkg. beurteilt, in ziemlich gleichen Mengen. Es scheint sich also um ein Gattungsmerkmal zu handeln. (Ann. Inst. Pasteur 28. 819—22. August. 1914.) SPIEGEL.

Ernest D. Clark, *Die Schwärzung der Blätter des wilden Indigos (Baptisia tinctoria) und die Isolierung eines neuen Phenols, des Baptisols*. Die frischen grünen Blätter von *Baptisia tinctoria* schwärzen sich, wenn sie zerquetscht oder den Dämpfen flüchtiger organischer Substanzen ausgesetzt werden. Wurden größere Mengen der Blätter in großen Gläsern der Einw. von Chloroform- oder Ätherdämpfen ausgesetzt, so erfolgte eine beträchtliche Temperatursteigerung bis zu 55 oder 60°. Wurden die frischen Blätter in sd. W. gebracht, so schwärzten sie sich nicht mehr; auch dann nicht, wenn man sie nachher der Einw. von Chlf.- oder Ätherdämpfen aussetzte. Die geschwärzten Blätter enthielten mehr Zucker als die frischen grünen Blätter. Offenbar handelt es sich bei der Erscheinung um einen komplizierten enzymatischen Prozeß.

Eine größere Anzahl frischer Blätter unterwarf man in lose zusammengepackten Massen in großen Glasgefäßen über Nacht der Einw. der Dämpfe von ca. 25 ccm Ä. oder Chlf.; die Blätter wurden dann zum Trocknen an der Luft ausgebreitet, mit 0,5%ig. NaOH bis fast zum Sd. erhitzt, filtriert und die Lsg. mit verd. Essigsäure angesäuert, wobei ein flockiger Nd. ausfiel. Die Substanz wurde durch Auflösen in verd. NaOH, Wiederausfällen mit verd. Essigsäure, Trocknen, Lösen in 95%ig. A., Ausfällen mit W. und Umkrystallisieren aus Bzl. oder Chlf. gereinigt und erwies sich als ein drei OH-Gruppen und eine OCH<sub>3</sub>-Gruppe enthaltendes Phenol von der Zus. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>; es soll *Baptisol* genannt werden. Es bildet weiße Nadeln vom F. 213° und ist unl. in W., l. in Bzl., Ä.; in Alkalien löst es sich mit gelber Farbe und wird aus diesen Lsgg. durch verd. SS. oder CO<sub>2</sub> wieder ausgefällt. — Triacetylderivat, C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>, weiße Nadeln aus Eg., F. 189°, unl. in W. — Tribenzoylderivat, C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>, Krystalle aus h. wss. Aceton, F. 183°, ll. in Bzl., Essigester. (Journ. of Biol. Chem. 21. 645—60. Juli. New York. CORNELL University Medical College.) HENLE.

Paul György und Edgard Zunz, *Beitrag zur Kenntnis des Aminosäuregehalts des Blutes*. Der Amino-N-Gehalt des Gesamtblutes sowohl wie auch der des Plasmas und der Blutkörperchen zeigte unter normalen Bedingungen beim Hunde eine bemerkenswerte Konstanz. Nach reichlicher Blutentnahme war der Amino-N-Gehalt des Blutes gesteigert; wurde aber gleichzeitig mit der Blutentnahme RINGERsche Lsg. intravenös injiziert, so war der Amino-N-Gehalt des Blutes in der Regel nachher vermindert. Während des Vorganges der Verdauung einer proteinarmen Mahlzeit (Kartoffelbrei) änderte sich der Amino-N-Gehalt des Blutes nicht; wohl aber steigerte sich derselbe beträchtlich, während eine eiweißreiche Mahlzeit (Rindfleisch) verdaut wurde. Während der Verdauung einer proteinreichen Mahlzeit war der Amino-N-Gehalt des venösen Blutes niedriger als der des arteriellen. (Journ. of Biol. Chem. 21. 511—37. Juli. Brüssel. Therap. Inst. d. Univ.) HENLE.

A. Hamm, *Zur Frage der Anaphylaxie durch Sensibilisierung von der Vagina aus*. Die in früheren Verss. von UHLENHUTH und STEFFENHAGEN angedeutete Möglichkeit, Meerschweinchen von der Vagina aus zu sensibilisieren, wurde erwiesen für Pferdeserum wie für Bakterieneiweiß. Die anaphylaktische Rk. ließ sich auf diesem Wege sowohl mit „Parasiten“ — Coli u. Paratyphus B-Bakterien, nicht aber Streptokokken — als auch mit „Halbparasiten“ und „Saprophyten“ — Pseudodiphtheriebacillus, *Oidium albicans*, *Bac. capsulatus* Pfeiffer — erzeugen.

(Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 24. 1—11. 11/8. 1915. [12/7. 1914.]  
Straßburg. Inst. f. Hyg. u. Bakteriolog. u. Frauenklinik.) SPIEGEL.

**Thorvald Madsen und Tomomitsu Watabiki**, *Untersuchungen über die Thermolabilität der Komplemente*. Bei Blutserum vom Schwein, Pferd u. Meerschweinchen läßt sich der Gang der Komplementinaktivierung bei Temp. von 14—56° durch das Gesetz der monomolekularen Rk. ausdrücken. Zwischen 40 u. 56° folgt die Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeit von der Temp. dem Gesetze von VAN'T HOFF-ARRHENIUS, wobei der Koeffizient der Temp. ( $\mu$ ) zwischen 60000 u. 110000 schwankt. Bei 37° u. darunter weichen die Rk.-Geschwindigkeiten erheblich davon ab. Die Albumin- und Globulinfraction („End“- und „Mittelstück“) verhalten sich gleich. Auch macht es keinen Unterschied, ob die n. Amboceptoren des benutzten Serums zur Verwendung kommen, oder ob sie durch rote Blutkörperchen absorbiert und durch Immunserum vom Kaninchen ersetzt werden. (Oversigt over det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandling 1915. 125—59. 25/8. [12/3.] Serotherapeut. Inst. d. Dänischen Staates. Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

**Thorvald Madsen und Tomomitsu Watabiki**, *Über die Thermolabilität der Amboceptoren*. Die Verss. beziehen sich einerseits auf die in n. Schweineblutserum vorhandenen Amboceptoren gegen Hammelblutkörperchen, andererseits auf diejenigen, die durch Immunisierung von Kaninchen gegen Hammelblutkörperchen oder Meerschweinchenniere erhalten wurden. Da das in den amboceptorhaltigen Seren enthaltene Komplement schon bei viel niedrigeren Temp. zerstört wird, mußte bei der Prüfung neues zugesetzt werden; hierzu diente Meerschweinchenserum. Die verschiedenen Amboceptoren ließen untereinander keine merklichen Unterschiede erkennen. Zwischen 60 und 80° folgt die Geschwindigkeit der Inaktivierung im allgemeinen dem Gesetze der monomolekularen Rk., die Beziehungen zwischen Temp. und Rk.-Geschwindigkeit im allgemeinen dem Gesetze von VAN'T HOFF-ARRHENIUS, wobei die Werte des Temp.-Koeffizienten zwischen 106000 und 16000 schwanken, entsprechend einer Vermehrung der Inaktivierungsgeschwindigkeit zwischen 1,57 u. 1,07 für 1°. (Oversigt over det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandling 1915. 161—70. 25/8. [12/3.] Serotherapeut. Inst. d. Dänischen Staates. Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

**Victor C. Myers und Morris S. Fine**, *Der Stoffwechsel des Kreatins und Kreatinins*. X. Mitteilung. *Die Beziehung zwischen Kreatin und Kreatinin in autolysierendem Gewebe*. (Forts. von S. 752.) Werden reine Kreatinlsgg. bei nicht zu niedriger Temp. (36°) sich selbst überlassen, so findet partielle Umwandlung in Kreatinin statt; in gleicher Weise wird Kreatinin beim Stehen in wss. Lsg. zum Teil in Kreatin umgewandelt. In beiden Fällen stellt sich ein Gleichgewichtszustand her. Wurde fein geriebener Muskel in Ggw. von W. und unter Zusatz von etwas Toluol sich selbst überlassen, so erfolgte allmählich eine Zunahme des Kreatinins und eine entsprechende Abnahme des Kreatins. Auch hier stellte sich ein Gleichgewichtszustand her; die Umwandlung erfolgte bedeutend schneller als in reiner wss. Lsg. Bei höherer Temp. war die Umwandlungsgeschwindigkeit gesteigert. Wurde autolysierendem Muskel Kreatinin zugesetzt, so wurde die Umwandlung des Kreatins in Kreatinin gehemmt; bei Zusatz hinreichender Kreatininmengen verlief die Rk. in entgegengesetztem Sinne. Umgekehrt erlitt Kreatin, welches autolysierendem Muskel zugesetzt wurde, dasselbe Schicksal wie das bereits im Muskel enthaltene Kreatin. Die beschriebenen Erscheinungen wurden bei Verwendung sowohl von Kaninchen- wie von Katzenmuskel beobachtet; ein Verlust an Gesamtkreatinin (Kreatin + Kreatinin) trat nicht ein. Die Unters. der Autolyse von Hunde- u. Hühnermuskel

ergab ähnliche Resultate, doch wurde bei der Autolyse von Hundemuskel ein Verlust an Gesamtkreatinin beobachtet. (Journ. of Biol. Chem. 21. 583—99. Juli. New York. Post-Graduate Medical School and Hospital.) HENLE.

**Max Einhorn**, *Neue Studien über die Pankreassekretion*. Das Pankreassekret enthält bekanntlich ein milchgerinnendes Ferment. Ein ähnliches Ferment findet sich im Duodenalinhalt. Es sollte festgestellt werden, ob dies Ferment vom Pankreas oder vom Magen stammt. — Die Unterscheidung gelingt auf Grund der Beobachtung, daß der Magensaft sowohl gekochte wie rohe Milch ohne Schwierigkeit zum Gerinnen bringt, während der Pankreassaft rohe Milch schnell, gekochte Milch jedoch erst nach 4—6 Stdn. koaguliert. Da das im Duodenum gefundene Labferment letztere Eigenschaften zeigt, muß es vom Pankreas und nicht vom Magen stammen. — Weiterhin wurde gefunden, daß Magenlab Milch in 5—10 Min. koaguliert, während Pankreaslab 20—60 Min. dazu braucht. Ferner verliert der alkalisierte (Phenolphthaleinindicator) Magensaft seine Milchkoagulationsfähigkeit, während der alkal. gemachte Duodenalinhalt sie behält. — Ein Tropfen Pankreassekret, wie es sich im Duodenum findet, mit 1 ccm Milch vermischt und bei Bluttemp. 20—24 Stdn. belassen, zeigt häufig ein gänzlich Verschwinden der weißen, milchigen Beschaffenheit; die Fl. wird wss. oder leicht strohfarben u. durchsichtig. Manchmal verbleibt an der Seite der Röhre ein kleines Koagulum. Die Menge desselben hängt wahrscheinlich von der Menge des Trypsins ab. Es besteht somit die Möglichkeit, Milch als grobe Probe für die Anwesenheit oder Abwesenheit des Trypsins zu benutzen. Gekochte u. ungekochte Milch weisen einen großen Unterschied in ihrer Wrkg. mit Pankreassekret auf, die Menge des nach 24 Stdn. zurückbleibenden Koagulums betreffend. Gekochte Milch weist manchmal ein 10-mal voluminöseres Koagulum auf als ungekochte Milch.

Zur *Best. der Hauptfermente des Pankreas*, Amylopsin, Steapsin, Trypsin, wird folgende Methode angegeben. Man fertigt nach einer gegebenen Vorschrift dreierlei Arten von Agarröhrchen an (innerer Durchmesser 1,5 mm). Dieselben enthalten entweder Stärke oder Olivenöl und Nilblausulfat oder Hämoglobin. Die Röhrchen werden vertikal in ein die Duodenalfli. enthaltendes Gefäß gestellt. Je nach der Einw. der Fermente zeigen die Röhrchen folgende Veränderung: Das Hämoglobinröhrchen zeigt am Ende eine Entfärbung oder Aufklärung, welche durch das Trypsin bewirkt wird. Das Ölröhrchen nimmt am Ende eine blaue Farbe an infolge der B. von Fettsäuren, welche das Steapsinferment produziert. Die Stärkeröhre untersucht man, indem die Agarsäule herausgestoßen u. in eine schwache wss. Jodlsg. getaucht wird. Der untere Teil bleibt ungefärbt u. zeigt den durch das Amylopsinferment in Zucker umgewandelten Teil in Millimetern an.

Der Duodenalinhalt besteht hauptsächlich aus Pankreassaft, Galle und Duodenalsekret. Er sieht goldgelb aus, durchsichtig u. ist fadenziehend. Die Rk. ist alkal. für Lackmus und Methylorange, für Phenolphthalein sauer. Nach einigen Stunden tritt unter Farbveränderung u. Trübung Zers. ein. Patienten, die täglich 3—4 Teelöffel Glycerin einnehmen, liefern einen mehrere Tage haltbaren Duodenalinhalt. Auch durch nachträglichen Zusatz von Glycerin läßt er sich konservieren. Der Duodenalinhalt normaler Personen zeigte im Durchschnitt: Amylopsin 6 mm, Steapsin 3,5 mm, Trypsin 2,8 mm im Agarröhrchen gemessen. Die Alkalinität, mittels  $\frac{1}{10}$ -n. HCl und Methylorange als Indicator bestimmt, lag zwischen 15—40. Lab war stets vorhanden. (Berl. klin. Wchschr. 52. 844—48. 9/8. New-York. Postgraduate Medical School.) BORINSKI.

**Franz Hofmeister**, *Über die Verwendung von Schlachtblut zur menschlichen Ernährung*. Eine kritische Betrachtung über die Verwendbarkeit und die ver-

schiedenen Verwendungsarten von Tierblut für die menschliche Ernährung. Die der allgemeinen Verwendung des Blutes entgegenstehenden Vorurteile ließen sich beseitigen, wenn es gelänge, ein farbloses Bluteiweiß herzustellen (vgl. SALKOWSKI, Biochem. Ztschr. 19. 105; C. 1909. II. 724). Die Darstellung eines derartigen Präparates, welches erst „Sandecol“ später „Sanol“ genannt wurde, wird beschrieben. Die Entfärbung wird hierbei ebenso wie bei dem von SALKOWSKI angegebenen Verf. durch  $H_2O_2$  herbeigeführt. Das Sanol ist ein gelblichweißes Pulver von sehr schwachem, nicht charakteristischem Geruch und besitzt einen leichten Geschmack nach geröstetem Mehl. Es ist unl. in W. und schwacher S., langsam l. in Alkali. Es zeigt die typischen Eiweißreaktionen und geht durch Pepsin-HCl rasch, durch Trypsinlsg. langsam in Lsg. Beim Fällen hinterläßt es einen voluminösen, gelben Nd., der beim Erhitzen mit Ätzkalk starke Pyrrolreaktion gibt und somit den Rest der Hämatingruppe enthält. Das Präparat wird durch die Oxydation steril und ist haltbar. Die Analyse ergab: 5,72% W. und 17% N. — Weiterhin ist die Darstellung eines *Blutspisemehls* beschrieben. Dieses besitzt das Aussehen von Kakaopulver, schwachen Geruch u. einen wenig ausgesprochenen mehligem Geschmack. Es ist unl. in W. und enthält, abgesehen vom Fibrin, alle Eiweißstoffe des Blutes in koagulierter Form, daneben geringe Mengen Hämatin, Fett, Cholesterin, Lipophosphatide und Asche. Bei der Analyse wurde gefunden: 9,12% W., 13,66% N, 1,28% Ätherextrakt, 2,11% Asche. (Münch. med. Wochschr. 62. 1105—8. 17/8. 1146—50. 24/8. Straßburg i/E.)

BORINSKI.

**B. C. P. Jansen**, *Die Funktion der Leber bei der Bildung von Harnstoff aus Aminosäuren*. Überlebende Hunde- u. Katzenlebern wurden im MANDEL-EMBDENschen Durchströmungsapp. mit defibriertem Ochsen- oder Hundeblood oder mit einer Suspension von Ochsenblutkörperchen in RINGERscher Lsg. durchströmt; der Durchströmungsflüssigkeit wurde Glykokoll, Erepton, Leucin, Alanin oder  $NH_4$ -Carbonat zugesetzt, und es wurde der Harnstoffgehalt derselben zu Beginn des Vers. und nach einer Durchströmungszeit von 30, 60 und 90 Min. bestimmt. Die Verss. lehren, daß entgegen den Befunden von FISKE u. KARSNER (Journ. of Biol. Chem. 16. 399; C. 1914. I. 1098) der Leber eine wichtige Rolle bei der B. von Harnstoff aus Aminosäuren zukommt. (Journ. of Biol. Chem. 21. 557—61. Juli. Amsterdam. Physiol. Univ.-Lab.)

HENLE.

**E. V. Mc Collum und Marguerite Davis**, *Der Einfluß der Zusammensetzung und Menge der mineralischen Bestandteile der Nahrung auf Wachstum und Fortpflanzung*. (Vgl. S. 668.) Es werden Fütterungsverss. an Ratten beschrieben, denen künstliche Nährmischungen verabreicht wurden, welche Mineralsalze in wechselnder Zus. enthielten. Die Verss. lehren, daß der Salz- und Basengehalt der Nahrung innerhalb weiter Grenzen schwanken kann, ohne daß dadurch der Gesundheitszustand der Tiere beeinflußt wird. (Journ. of Biol. Chem. 21. 615—43. Juli. Madison. University of Wisconsin.)

HENLE.

**M. Serejski**, *Klinische Erfahrungen mit Diogenal, einem neuen Beruhigungsmittel*. Bericht über günstige Erfahrungen mit Diogenal als Sedativum u. leichtes Hypnoticum. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 942—45. 5/8.)

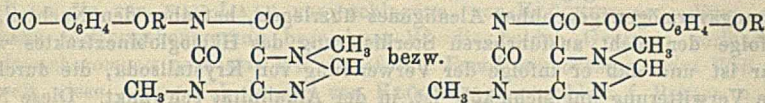
BORINSKI.

**Rosa Friedländer**, *Über Foligan, ein neuartiges Sedativum*. Foligan ist ein aus Orangenblättern hergestelltes, in Tablettenform in den Handel gebrachtes Präparat (Hersteller: Dr. GEORG HENNING, Berlin). Über günstige Wirkung als Sedativum bei organischen und funktionellen Erkrankungen wird berichtet. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 952—53. 5/8. Berlin. Städt. Krankenhaus, Gitschiner Straße.)

BORINSKI.

**Ernst Meyer**, *Über die Wirkung des Malonsäuretrichlorbutylesters bei Hustenreiz*. Unter dem Namen *Toramin* bringt die Firma *ATHENSTÄEDT u. REDECKER* das Ammoniumsalz des Malonsäuretrichlorbutylesters in den Handel. Das Präparat ist ll. in W. und in verd. Lsg. von indifferentem Geschmack. Seine günstige Wrkg. bei Lungenblutungen wird gerühmt. (Berl. klin. Wehschr. 52. 873—74. 16/8. Berlin. Kgl. Univ.-Poliklinik f. Lungenleidende.) **BORINSKI.**

**August Hoffmann**, *Zur Behandlung chronischer Herz- und Nierenkrankheiten mit Theacylon*. Es wurden verschiedene Acidylsalizoylderivate des Theobromins von dem Typus:



auf ihre diuretische Wrkg. geprüft. Die besten Erfahrungen wurden mit dem Acetylsalizoyltheobromin gemacht, welches von der herstellenden Firma unter dem Namen *Theacylon* in den Handel gebracht wird. (Münch. med. Wehschr. 62. 1108 bis 1110. 17/8. Düsseldorf. Mediz. Klinik.) **BORINSKI.**

**Hermann Schöppler**, *Der Kresolpuder, ein Schutz- und Vertilgungspuder des Ungeziefers im Felde*. Bericht über günstige Erfahrungen mit dem von *HERXHEIMER u. NATHAN* (S. 418) empfohlenen Trikresolpuder. (Münch. med. Wehschr. 62. 1137—38. 17/8.) **BORINSKI.**

**Georg Joachimoglu**, *Über die Wirksamkeit des Atropins und Scopolamins am Katzenauge*. Es sollte festgestellt werden, ob Atropinlsgg. entsprechend den Erfahrungen, die man mit Scopolamin gemacht hatte, bei längerer Aufbewahrung oder durch die Erhöhung der Temp. beim Sterilisieren an Wirksamkeit abnehmen. Aus den Verss. ging hervor, daß Atropinsulfatlsgg. aus sterilisierten, 4 Wochen alten Ampullen ebenso wirksam waren, wie eine frische Lsg. des Alkaloids. Das Scopolamin erwies sich als zehnmal so wirksam wie das Atropin. (Berl. klin. Wehschr. 52. 911. 30/8. Berlin. Pharmakol. Inst. d. Univ.) **BORINSKI.**

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**Karl Baerthlein und E. Gildemeister**, *Über Choleraelektivnährböden*. Es wurden vergleichende Verss. angestellt mit dem Originalnährboden nach *DIEUDONNÉ* (I), dessen Modifikationen nach *PILON* (II), *KABESHIMA* (III) u. *HOFER u. HOVORKA* (IV). Die Ergebnisse der Unterss. werden ungefähr wie folgt zusammengestellt: 1. Reinkulturen von Cholera vibrionen gedeihen innerhalb 16—18 Stdn. üppig auf III, kräftig auf I und II, fast gar nicht auf IV. — 2. Reinkulturen choleraähnlicher Vibrionen entwickelten sich stets auf I, II und III, aber weniger gut als die echten, auf IV nur ausnahmsweise. Alcaligenesstämmen entwickelten sich in der Mehrzahl kräftig auf I und II, in der Minderzahl und nur kümmerlich auf III, gar nicht auf IV. Auf IV gediehen auch nie *Pyocyanus* u. *Proteus*, von denen dieser auf I—III auch nur ausnahmsweise, jener dagegen fast stets, wenn auch nur kümmerlich, wuchs. — 3. Bei Aussaat von Stühlen Cholera kranker und von Cholerakeimträgern lieferten I u. III stets positive Ergebnisse, während II in einigen Fällen, IV fast immer versagte. — 4. Dabei wurden Reinkulturen von Cholera vibrionen erzielt auf III in 54,7%, I 55,6%, II 57,5% der Fälle. Auf IV

wurden die Begleitbakterien stets unterdrückt. — 5. Nach Ausstrich von Stühlen von anderen fieberhaften Darmerkrankungen, namentlich Typhus und Ruhr, waren I—III, soweit nicht steril geblieben, meist nur mit feinsten Kolonien verschiedener Kokkenarten bewachsen, bei I und II 82%, bei III 90%. *B. faecalis alcaligenes* fand sich auf I in 15%, II 13%, III 6%, Bakterien der Typhus-Coligruppe entweder im Wachstum sehr stark gehemmt oder (meist) völlig unterdrückt. Auf IV unterblieb mit Ausnahme von wenigen Fällen, in denen sich Kokken fanden, jegliches Wachstum. — 6. Nach alledem erscheint IV nicht geeignet. II u. III sind I durch den Vorzug sofortiger Verwendbarkeit überlegen, dem bei II das Versagen in einzelnen Fällen gegenübersteht. III ist besonders auch durch das starke Hemmungsvermögen gegenüber *Alcaligenes* überlegen, hat aber den Nachteil, daß er infolge der nicht ausführbaren Sterilisierung des Hämoglobinextraktes wenig haltbar ist und daß er infolge der Verwendung von Krystallsoda, die durch die leichte Verwitterung ungleichmäßig ist, in der Alkalinität schwankt. Diese Nachteile können ausgeschaltet werden, wenn man den Hämoglobinextrakt mit der hierzu erforderlichen Mindestmenge von KOH durch Kochen sterilisiert und die weiterhin erforderliche Alkalisierung des Nährbodens durch Zusatz einer 5,5% ig. Lsg. von wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bewirkt. Der so hergestellte Nährboden ist auch sofort gebrauchsfertig, etwa 2 Wochen haltbar und bzgl. Wachstumsförderung der Cholerakeime und starker Hemmung, bezw. Unterdrückung anderer Stuhl Bakterien III im allgemeinen gleichwertig; nur *Alcaligenes* entwickelt sich darauf zuweilen etwas besser. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 76. 550—607. 25/8. Posen. Bakteriolog. Abteil. d. hygien.-chem. Untersuchungsstelle beim Sanitätsamt V. Armeekorps.) SPIEGEL.

**Hans Aronson**, *Eine neue Methode der bakteriologischen Cholera-diagnose*. Es wird eine Vorschrift für einen Elektivnährboden zur Züchtung von Cholera-vibrionen gegeben, die einerseits auf dem Spaltungsvermögen der Cholera-vibrionen für Rohrzucker beruht, andererseits auf ihre Fähigkeit im Gegensatz zu Colibakterien auch auf stark alkalischen Nährböden zu gedeihen. — Als Grundlage dient ein auf dem üblichen Wege hergestellter, 3,5% ig. Agar. Auf 100 ccm des noch heißen Agars werden 6 ccm einer 10% ig. Natr. carbon. sicc.-Lsg. zugegeben und der Kolben 10—15 Min. in strömendem Dampf gehalten. Dann werden 5 ccm 20% ig. Rohrzuckerlsg., 5 ccm 20% ig. Dextrinlsg., 0,4 ccm einer gesättigten alkoh. Fuchsinlsg. und 2 ccm einer 10% ig. Natriumsulfatlsg. zugesetzt. Die fertigen Platten halten sich beim Aufbewahren im Dunkeln einige Tage. Schon nach 10-stünd. Bebrüten sind gut entwickelte Kolonien zu erkennen, die nach 15—20 Stdn. bedeutend größer geworden sind und eine leuchtend rote Farbe angenommen haben. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 1027—29. 26/8.) BORINSKI.

**Max Winckel**, *Über den Einfluß der abgetöteten Hefe auf die Verdauungsfermente*. Es wurde durch Verss. nachgewiesen, daß der therapeutische Wert der Hefe mit der Gärkraft derselben in keinem Zusammenhang steht. Die Wirksamkeit der Hefe wird vielmehr durch die Hefezelle als solche oder durch die Nuclein-substanz der abgetöteten Dauerhefe bedingt. (Münch. med. Wochschr. 62. 1007 bis 1008. 27/7. München. Chem. Lab. von Dr. MAX WINCKEL.) BORINSKI.

**H. Will**, *Vergleichende morphologische und physiologische Untersuchungen an vier Kulturen der Gattung Pseudosaccharomyces Klöcker (Saccharomyces apiculatus Reess)*. Seit 1910 wurden diese Kulturen, aus einer größeren Anzahl ausgewählt, einem vergleichenden Studium, hauptsächlich der Riesenkolonien, unter Mitwirkung von Guggenheimer, O. Schimon und R. Heuss unterzogen. Zwei von ihnen



(Nr. 1 u. 3) waren aus Jungbier, die anderen (Nr. 4 u. 7) von Weintrauben isoliert. Es zeigte sich, daß sie mindestens zwei Formenkreisen angehören, indem neben den im Original nachzulesenden gemeinsamen Merkmalen konstante Unterschiede zwischen 1 u. 3 einerseits, 4 u. 7 andererseits hervortraten, so daß man wohl von verschiedenen Arten sprechen kann. Es bestehen solche Unterschiede in morphologischer und kultureller Beziehung, wobei die einzelnen Kulturen noch graduelle Abweichungen zeigen. In physiologischer Hinsicht zeigt die Gruppe 1, 3 trotz langsamer Vermehrung, größere Gärungsenergie u. größeres Gärvermögen, geringere Empfindlichkeit gegen Entziehung von O. Der Grenzwert für die Hemmung der Entw. durch  $C_2H_5(OH)$  ist für sie 5%, für die Gruppe 4, 7 schon 4%. Im Anschluß an die von VAN LAAR vorgeschlagene, von KLÖCKER neuerdings aufgenommene Gattungsbenennung bezeichnet Vf. die beiden Gruppen vorläufig als *Pseudosaccharomyces cerevisiae* Will (1, 3) und *Pseudosaccharomyces vini* Will (4, 7). Wieweit diese Arten sich in die von KLÖCKER (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 35. 375) beschriebenen einordnen, läßt sich auf Grund seiner Angaben, bei denen wesentlich andere Merkmale berücksichtigt sind, nicht entscheiden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 44. 225—90. 28/8. 1915. [Sept. 1914.] München. Wissenschaftl. Station f. Brauerei.) SPIEGEL.

P. Köthner, *Einfluß von Natriumboroformiat auf pathogene Bakterien*. Natriumboroformiat mit und ohne Weinsäure in höchster Verdünnung fördert das Bakterienwachstum. In wenig höherer Konzentration entwickelt das Boroformiat mit Weinsäure, sowie mit Salzsäure und Salicylsäure eine starke baktericide Wrkg. Das Wesentliche dabei ist die Leichtigkeit, mit der aus dem Doppelsalz die Ameisensäure frei wird. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 161. 577—94. 9/8.) RONA.

Hans Much und W. Müller, *Fettstoffwechsel der Zelle, geprüft an den Fettpartialantigenen des Tuberkelbacillus*. (Vgl. H. MUCH, Dtsch. med. Wochenschr. 40. 554; C. 1915. I. 1007.) DEYCKE und MUCH haben die Bakterien in Teilangriffskörper (Partialantigene) zerlegt. Der Fettanteil der Säurefesten läßt sich wiederum in zwei chemisch verschiedenartige Bestandteile zerlegen. Diese sind beim Tuberkelbacillus ein Fettsäurelipoidgemisch und ein Gemisch von Neutralfett-Fettalkoholen. Beide sind amorph; das Fettsäurelipoidgemisch ist säurefest; das Neutralfett-Fettalkoholgemisch (*Tuberkulonastin*) färbt sich weder nach ZIEHL, noch nach GRAM-MUCH. Wurden Meerschweinchen 2 ccm einer 0,5%ig. k. Lsg. des an sich nicht färbbaren Tuberkulonastins in die Leibeshöhle gespritzt, so wurde nach einer Mindestzeit von 24 Stdn. bei der Entnahme von Bauchhöhlensausschwitzung beobachtet, daß einzelne der Ausschwitzungszellen säurefeste und Much-feste Zellbestandteile enthielten. Die anderen Partialantigene sind nicht imstande, in der Tierbauchhöhle säure- oder Much-feste Bestandteile zu bilden, auch das Fettsäurelipoid nicht, obwohl dieses im Glase stark säurefest ist. Das unfärbbare, rein dargestellte Neutralfett-Fettalkoholgemisch wird also durch einen Vorgang im tierischen Körper derart verändert, daß es färbische Eigentümlichkeiten erhält, welche sonst nur der geformte Tuberkuloseansteckungsstoff besitzt. Da dieser Vorgang sich nur innerhalb der Zelle abspielt, kann von einem Stoffwechsel der Zelle gesprochen werden, umsomehr, als die Farbfähigkeit im weiteren Verlauf infolge Abbau wieder verloren geht. Es ist ferner bewiesen, daß sich das reine Partialantigen ganz anders verhält als die Mischung der Partialantigene im geformten Erreger oder in einer Aufschließung oder Auflösung. — Werden Tiere verwendet, die mit Partialantigenen vorbehandelt sind, so ist deutlich die gegenseitige Beeinflussung der einzelnen Erregerbestandteile zu beobachten. Die mit Tuberkelbacilleneiweiß oder Rückstand vorbehandelten Tiere zeigen die geschilderte Er-

scheinung nur schwach, während sie durch Behandlung mit den übrigen Partialantigenen gesteigert wird. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 970—71. 12/8. Hamburg. Serolog. Inst. d. Eppendorfer Krankenhauses.) BORINSKI.

M. Gieszczykiewicz und St. Sierakowski, *Ein choleraähnlicher Vibrio*. Der *Vibrio*, *V. „Łobzów“* genannt, wurde im Epidemiespital dieser Stadt während der vorjährigen Choleraepidemie von einem Patienten gewonnen, der reiswasserähnlichen Stuhl, sonst aber keine Cholerasymptome hatte. Morphologisch und kulturell, besonders auch auf Blutalkaliagar nach DIEUDONNÉ, vom echten Cholera vibrio nicht zu unterscheiden, läßt er sich von ihm durch die Agglutinationsverhältnisse abtrennen. Er wird durch Choleraserum gar nicht agglutiniert und vermag aus ihm keine Choleraagglutinine zu absorbieren. Exotoxine bildet er nicht in größerem Maße, aber reichlich Hämolyse. Für Meerschweinchen und Tauben ist er hochvirulent.

Für die vergleichenden Tierverss. wurde die Dosierung der Kulturmenge statt mit dem unsicheren Maße der Platinöse nach folgendem, von BUJWID angegebenen, aber noch nicht veröffentlichten Verf. ermittelt: Aus dem auf Zimmertemp. abgekühlten Kulturröhrchen wird mit Pt-Spatel ein Teil entnommen, das Röhrchen vorher und nachher auf analytischer Wage gewogen, die entnommene Menge in gemessener Menge steriler Fleischbrühe tüchtig geschüttelt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 76. 465—69. 25/8. Łobzów. K. K. Epidemiespital Nr. 2. — Krakau. Serotherapie. Inst.) SPIEGEL.

Carl A. Kling, *Über die physiologische Rolle, die der „Bacillus bifidus“ im Darmkanal spielt*. Es wird gezeigt, daß die Kultur des genannten Keimes auf eine gewisse Zahl anderer, wie *Bact. coli commune*, *Bac. lactis aerogenes*, *Bac. proteus vulgaris*, *Staphylococcus aureus*, energisch baktericid wirkt. Diese Wrkg. ist aller Wahrscheinlichkeit nach den sauren Prodd. zuzuschreiben, die durch seine Einw. auf Zucker entstehen. Thermolabile baktericide Substanzen sind in der Kultur und in Bakterienextrakten nicht nachzuweisen.

Es ist durchaus wahrscheinlich, daß der *Bifidus* solche Wrkg. auch im Darm hat. Dafür spricht die saure Rk. des Darminhaltes von gesunden Stillkindern, in denen er dominiert, gegenüber der häufig alkalischen von mit Kuhmilch ernährten Kindern. (Ann. Inst. Pasteur 28. 797—806. August 1914. Paris. Lab. von E. METCHNIKOFF.) SPIEGEL.

E. Voisenet, *Über ein im Wasser enthaltenes Ferment, das die Wasserabspaltung aus Glycerin bewirkt*. Wie Vf. schon mitteilte, fand sich das von ihm entdeckte, später als *Bacillus amaracrylus* bezeichnete, aus Glycerin Acrolein erzeugende Ferment auch in einem Wasser aus Dijon (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 363; C. 1911. II. 1052). Es wurde weiterhin in W. verschiedensten Ursprungs gefunden. Zum Nachweis der B. von Acrolein wird 1 l des W. mit 4,7 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0,75 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 0,1 g  $\text{MgSO}_4$ , 10 g Pepton und 10 g Glycerin 24 Stdn. bei 25—30° gehalten. Das Acrolein kann dann direkt mit einem „Eiweiß-Säurereagens“, einer Mischung von nitroser HCl und Eiweißlg., nachgewiesen werden, das bei Erwärmen auf 50° grün und, wenn weniger als 1 : 5000 Acrolein vorhanden ist, später blau gefärbt wird. Zuweilen dauert es länger, bis die B. des Acroleins eintritt. *Hydracrylaldehyd* liefert in Konzentration  $> 1 : 1000$  mit dem Reagens auch grüne Färbung, in verdünnter Lsg. aber rosa. Dieser Aldehyd kann vor Auftreten des Acroleins als dessen Vorstufe in den Kulturen nachgewiesen werden. Ferner ließ sich in den gärenden Kulturen *Trimethylenglykol* in merklicher Menge nachweisen. (Ann. Inst. Pasteur 28. 807—18. August 1914.) SPIEGEL.

H. Kütke, *Über Bakterien im Kälberdarm*. In der variierenden Darmflora verschiedener Saugkälber fanden sich konstant drei Haupttypen: *B. acidophilus*, *B. coli* und *B. mesentericus*, die sämtlich Milch in kurzer Zeit gerinnen lassen und Lackmusmolke röten können. Daneben fanden sich Kokken verschiedener Formen, die, soweit sie aus saurer Bouillon gezüchtet werden konnten, fast immer grampositiv waren. — *B. acidophilus polymorphus* ist eine gemeinsame Benennung für *B. bifidus* und *B. acidophilus* (RODELLA), da jener, bisher als streng anaerob beschrieben, auch fakultativ aerob und dann in den dem zweiten zugeschriebenen Formen wächst. Im Gegensatz zu ihm spielen Vertreter des *B. coli*, des *Mesentericus* und Streptokokken beim Zustandekommen von Darmerkrankungen eine zweifelhafte Rolle, wenigstens werden sie in einigen erkrankten Kälberdärmen fast in Reinkultur getroffen. — Sporentragende Bakterien, besonders auch anaerobe, wurden, abgesehen von Vertretern der *Mesentericus*-Subtilisgruppe, kulturell nicht einwandfrei nachgewiesen. Besonders fiel noch ein eigentümliches, aerobes, köpfchentragendes Bacterium auf, dessen Klassifikation noch nicht möglich war. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 76. 409—34. 22/7. Alzey [Hessen].) SPIEGEL.

Hermann Leininger, *Physiologische Untersuchungen über Cyathus striatus Willd.* Verss. über Ernährung, Wachstum und Fortpflanzung von *Cyathus striatus* ergaben folgendes. Der Gastromycet konnte in Reinkultur auf künstlichem Nährboden gezogen werden. Das Mycel ist zweikernig und bildet charakteristische Stränge. Besonders günstig für die Ernährung waren Stärke, Glykogen u. Inulin; unersetzte Cellulose und Holzsubstanz sind wertlos. Der N ist in organischer Verb., hauptsächlich im Pepton, am besten zur Ernährung geeignet. Rohrzucker ist ein schlechterer Nährstoff als Glucose. Der Pilz bevorzugt eine schwach saure Rk. des Mediums, bildet aber selbst S. in solchem Maße, daß sein Wachstum dadurch gehemmt wird. Der Zerfall der Hyphen in Oidien findet bei günstiger Ernährung nicht statt. Die äußere Bedingung für die Fruchtkörperbildung ist Nahrungsmangel in der Umgebung eines vorher gut ernährten Mycels. Die Fruchtkörper lassen sich zu vegetativem Auswachsen bringen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 33. 288—300. 29/7. Botan. Inst. Univ. Heidelberg.) SCHÖNFELD.

Widar Brenner, *Nachtrag zur „Stickstoffnahrung der Schimmelpilze“*. (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 40. 555; C. 1915. I. 379.) Es werden einige im Referat nicht wiedergegebene Zitate anderer Autoren und das Literaturverzeichnis berichtigt und ergänzt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 44. 304—5. 28/8.) SPIEGEL.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

W. Kruse, *Zur Entkeimung von Trinkwasser im Felde*. Besprechung rasch ausführbarer, für das Feld geeigneter Wassersterilisationsverff. unter besonderer Berücksichtigung der chemischen Methoden. (Münch. med. Wehschr. 62. 1157. 24/8. Leipzig. Hygien. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Martin Strell, *Über ein einfaches, kolloidchemisches Verfahren zur Entkeimung von Oberflächenwasser mit Beziehung auf die Trinkwasserversorgung im Felde*. Das bekannte und in der Abwasserreinigungstechnik bereits angewendete Adsorptionsvermögen der Humusstoffe kann auch mit Vorteil für die Entkeimung von Oberflächenwasser Verwendung finden. Für die Verss. wurde „Humin“, eine aus einer huminösen Braunkohle durch Aufschließen mit h. Natronlauge gewonnene schwarze,

teigförmige M., verwandt. Dieselbe ist in heißem, destilliertem W. zu einer undurchsichtigen, tief schwarzbraun gefärbten, geruchlosen und neutral reagierenden Fl. l. Bei Verwendung von 5 cem einer 10%ig. Huminsg. und 2,5 cem einer 10%ig. Aluminiumsulfatsg. zu 1 l Rohwasser wurden stets sehr günstige Ergebnisse erzielt. Da bei dem Huminverf. die Keime nicht abgetötet, sondern nur eingehüllt und niedergeschlagen werden, ist eine Filtration des W. erforderlich. Als Filtertuch hat sich Baumwollflanelltuch (sog. Molton) am brauchbarsten erwiesen. (Münch. med. Wchschr. 62. 1158—59. 24/8.) BORINSKI.

J. Schumacher, *Eine neue Methode der Händedesinfektion*. Das Prinzip der Methode ist folgendes: Abtötung der oberflächlichen Keime, Umwandlung der Haut in einen desinfizierenden und entwicklungshemmenden Nährboden durch Synthetisierung von Jodeiweißkörpern in ihr. — Zur Ausführung der Desinfektion sind drei Lsgg. nötig: 1. Kal. jodat. 7,5 solve in Aq. 20,0 adde Spiritus 80. 2. Eine 5%ig. wss. Lsg. von Ammoniumpersulfat. 3. Eine 10%ig. wss. Lsg. von Natriumthiosulfat. Nach der üblichen Reinigung der Hände mit Seife und Bürste werden diese 3 Minuten lang in einem Gemisch aus gleichen Teilen der Lsgg. 1 und 2 gebürstet und trocken gelassen. Nach der Operation werden die Hände 2 Minuten in der Thiosulfatsg. gebadet. — Die Methode hat vor anderen den Vorzug der Tiefenwrkg. Eine Reizwrkg. konnte auch bei wiederholtem Gebrauch der Lsgg. an einem Tage nicht festgestellt werden. Durch die Waschung mit Thiosulfat wird nur das freie Jod entfernt. Die desinfizierenden und entwicklungshemmenden Jodeiweißverb. bleiben in der Haut fixiert. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 921—22. 29/7. Berlin.) BORINSKI.

P. Köthner, *Katacidtabletten*. Das unter dem Namen Katacidtabletten als Sterilisationsmittel für Trinkwasser in den Handel gebrachte Präparat besitzt folgende Zus.: 0,5% Carbamidwasserstoffsperoxyd (entsprechend 0,18%  $H_2O_2$ ); 0,25% wasserfreie Citronensäure und 0,01% tierische, hochaktive Katalase, nach einem besonderen Verf. hergestellt (Medizinische Klinik 1915. 3). Die bakteriologische Prüfung ergab, daß es sich um ein minderwertiges Sterilisationsmittel handelt. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 1004. 14/8. Berlin.) BORINSKI.

W. Heubner, *Über Vergiftung durch kohlenoxydhaltige Explosionsgase aus Geschossen*. (Vgl. L. LEWIN, Münch. med. Wchschr. 62. 465; C. 1915. I. 1276.) Vf. hält Kohlenoxydvergiftungen durch krepierende Geschosse auf freiem Felde kaum für möglich. (Münch. med. Wchschr. 62. 1102. 10/8.) BORINSKI.

Thomas B. Osborne und Alfred J. Wakeman, *Einige neue Bestandteile der Milch*. I. Mitteilung. *Die Phosphatide der Milch*. Aus alkoh. Extrakten des Koagulums, welches man erhält, wenn Milchserum nach Ausfällen des Caseins mittels verd. HCl zum Sieden erhitzt wird, wurden ein Monoaminophosphatid und ein Diaminophosphatid isoliert. Das Diaminophosphatid ließ sich aus w. A. umkrystallisieren und schmolz unter Zers. bei 190° zu einer braunen Fl. Das Monoaminophosphatid gab bei der Hydrolyse mittels  $Ba(OH)_2$ , Cholin, Glycerophosphorsäure und Fettsäuren. (Journ. of Biol. Chem. 21. 539—50. Juli. New Haven, Connecticut. Agricultural Experiment Station.) HENLE.

H. Ziemann, *Bereitung eines apfelweinähnlichen, sehr billigen, kohlenensäurehaltigen und alkoholfreien Getränkes*. Mitteilung einer Vorschrift zur Herst. eines für Lazarette geeigneten, sehr billigen Erfrischungsgetränk. (Münch. med. Wchschr. 62. 1139. 17/8. Saarburg i. Lothr.) BORINSKI.

Eugène Collin, *Die Zichorie und ihre Ersatzmittel*. (Vgl. Ann. des Falsifications 6. 371; C. 1913. II. 1072.) Vf. erklärt den gegenwärtigen Mangel an Zichorie in Frankreich mit der Geringfügigkeit der Anbaufläche der Pflanze in diesem Lande und aus den Kriegsereignissen; er beschreibt sodann die Handelsorten der Zichorie (Grieß, Pulver) und die Ersatzprodd., welche zurzeit vertrieben werden. Es sind dies Präparate aus Zuckerrüben, Karotten, Feigen, Johannisbrot, Gerste, getrockneten Äpfeln und Birnen, Leguminosensamen, Cassia, Eicheln, Traubenkernen, geröstetem Brot, Torf, Kaffeesatz, Dattelkernen, Corozo, Schoten, Kakao- und Arachisschalen. (Ann. des Falsifications 8. 63—79. Februar-März.)

DÜSTERBEHN.

E. H. Nollau, *Der Aminosäuregehalt gewisser käuflicher Nahrungstoffe und anderer Proteinquellen*. Es wurde der Gehalt von Sojabohnen, Baumwollsamemehl, Weizenkleie, Mais, Hanfsamen, Reis, Hafer, Gerste und anderen Nährstoffen an Gesamt-N,  $\text{NH}_3$ , Melanin, Cystin, Arginin, Histidin, Lysin, Monoaminosäure-N und Nichtamino-N bestimmt. Die tabellarisch zusammengestellten Resultate müssen im Original eingesehen werden. (Journ. of Biol. Chem. 21. 611—14. Juli. Lexington. Kentucky Agricultural Experiment Station.)

HENLE.

## Medizinische Chemie.

Alfred Zucker, *Zur Stechmückenbekämpfung*. Eine Übersicht über die bekannten Mittel zum Fernhalten von Mücken und die Mittel, welche den durch den Stich verursachten Schmerz lindern. (Berl. klin. Wchschr. 52. 850—51. Königsbrück. Lab. d. Lazarett-Apotheke.)

BORINSKI.

Alonzo Englebert Taylor, *Über Kreatinurie*. Der Harn von 2 kranken und von 4 gesunden Kindern wurde täglich auf seinen Gehalt an Kreatin und an Kreatinin untersucht. Kreatin war stets zugegen, auch bei kohlenhydratreicher Nahrung; die in 24 Stdn. ausgeschiedene Menge betrug 0,035—0,14 g. (Journ. of Biol. Chem. 21. 663—65. Juli. Philadelphia. University of Pennsylvania.)

HENLE.

Claudio Fermi, *Immunisierende Kraft des Speichels und der Speicheldrüsen bei Tollwut, das heißt des von der Nevensubstanz getrennten Wutgiftes. Beitrag zum Mechanismus der Wutimmunisierung*. II. Mitteilung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 76. 349—56. 10/7. Sassari. Hyg. Inst. d. Kgl. Univ. — C. 1915. I. 378.)

SPIEGEL.

Claudio Fermi, *Immunisierungsvermögen der Nervensubstanz tollwutinfizierter Tiere (Hühner, Enten, Gänse), deren normale Nervensubstanz frei von Immunisierungsvermögen ist. Mechanismus der Tollwutimmunisierung*. III. Mitteilung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 76. 434—36. — C. 1915. I. 378.)

SPIEGEL.

Claudio Fermi, *Immunisierendes und lyssicides Vermögen der Nucleoproteide, der tollwutkranken und normalen Nervensubstanzen, der weißen und grauen Substanz für sich, der Testikelsubstanz, des Eigelbes und der Hammeltestikel. Mechanismus der Tollwutimmunisierung*. IV. Mitteilung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 76. 436—41. — C. 1915. I. 698.)

SPIEGEL.

Alexander Amato, *Über die Speicheldrüsen bei Lyssa*. Die beobachteten und auf einer Tafel wiedergegebenen Veränderungen führen zu starkem Zweifel daran, daß die von einigen Autoren in den Speicheldrüsen wutkranker Tiere gefundenen,

den Negrischen analogen Körper parasitärer Natur seien. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 76. 403—9. 22/7. Palermo. Inst. f. allgem. Pathologie d. Kgl. Univ.) SPIEGEL.

Philip B. Hadley, *Die wechselseitigen Beziehungen von virulenten und abgeschwächten Kulturen bei aktiver Immunisierung.* Vf. hat früher (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 69. 271) gefunden, daß eine avirulente Kultur von Gefügelcholera (Nr. 52) Kaninchen und Meerchweinchen gegen die Infektion mit einer besonders virulenten Kultur (Nr. 48) zu schützen vermochte. Bei Prüfung von bisher 17 Stämmen hat sich nur jener fähig gezeigt, überhaupt Immunität hervorzurufen, stets gegen Nr. 48, von fünf anderen virulenten Stämmen nur noch gegen drei. Vollständige Immunität gegen alle virulenten Stämme wurde aber erzielt, wenn man der Behandlung mit 52 eine solche mit 48 mindestens eine Woche später folgen ließ. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 76. 442—56. 22/7. Kingston, R. I., U. S. A. Agricult. Experim. Stat. of the Rhode Island State College.) SPIEGEL.

F. Hutyra und R. Manninger, *Spezifische Abbaufemente gegen Zellbestandteile von Bakterien.* Als Antigene zur Erzeugung von Abwehrfermenten bei Kaninchen und Hunden dienten eine gestrichelte Varietät des *Anthraxbacillus* (I), die muköse Varietät desselben (II), Kapselsubstanz für sich (III) und *Bac. anthracoides* (IV). II scheint zwei Arten von Abwehrfermenten hervorzurufen, da Abbau sowohl durch das Serum der mit abgetöteten kapsellosen Bacillen als auch durch das der mit III behandelten Tiere bewirkt wurde. Serum von Tieren, denen I lebend injiziert war, verhielt sich genau wie das von mit II infizierten. Die Sera, die Milzbrandbacillen abbauten, besaßen dieses Vermögen, wenigstens zum Teil, in schwachem Grade auch gegen IV, was als weiterer Beweis für die phylogenetische Verwandtschaft der *Anthracooides* mit den Milzbrandbacillen angesehen wird. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. I. 76. 456—63. 22/7. Budapest.) SPIEGEL.

H. Opitz, *Antitoxinbestimmung bei Diphtheriekranken vor und nach Heilseruminjektionen, mit besonderer Berücksichtigung einiger Fälle mit relativ hohem Antikörpertiter.* Es wurde versucht, durch Antitoxinbest., die in verschiedenen Abständen nach der Injektion vorgenommen wurden, aus dem Antitoxindefizit die zur Parallelisierung des Giftes nötige Gegengiftmenge festzustellen. Aus den Verss. ging hervor, daß selbst ein Gehalt von 1 A.-E. pro 1 ccm Serum nicht immer vor einer Erkrankung an Diphtherie schützt. Es ist darum bei der aktiven Immunisierung ein möglichst hoher Antitoxingehalt anzustreben. Die Ausscheidung der passiv beigebrachten Schutzstoffe erfolgt unabhängig von irgend welchen Faktoren im Laufe der auf die Injektion folgenden Wochen, ohne daß sich im allgemeinen eine aktive Antikörperbildung nachweisen läßt. Dagegen zeigt sich bei gesunden Bacillenträgern und nach spontaner Überstehung der Rachendiphtherie ein sehr hoher Antikörpertiter. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 914—15. 29/7. Bremen. Kinderkrankenhaus.) BORINSKI.

Max Brandt, *Weitere Erfahrungen mit der Gerinnungsreaktion bei Lues.* (Vgl. HIRSCHFELD und KLINGER, Biochem. Ztschr. 68. 163; C. 1915. I. 615.) Die Unters. von 500 Fällen hat eine weitgehende Übereinstimmung der Gerinnungsrk. nach HIRSCHFELD und KLINGER mit der Komplementbindungsrk. nach WASSERMANN ergeben. Die Gerinnungsrk. ist für dieluetischen Veränderungen ebenso charakteristisch und für deren Feststellung ebensogut, in vielen Fällen anscheinend besser verwertbar als die WASSERMANNsche Rk. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 915—17. Zürich. Hyg. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

**H. Violle**, *Versuche über die Pathogenese der Cholera*. Die Verss. am Kaninchen mit Infektion teils intravenös, teils in verschiedene Stellen des Darmes und mit und ohne Ausschaltung des Pankreas und der Galle zeigen, daß sich der Cholera-vibrio erst unterhalb des Eintrittes des Pankreasanges entwickelt, und daß diese Entw. bei örtlicher Infektion hintangehalten wird, solange die Galle reichlich in den Darm tritt, daß sie aber mit größter Intensität bei Ausschaltung der Galle erfolgt. Ein Mittel, das die Abscheidung von Galle hindert, ist in erster Linie das Cholera-toxin. Die Ergebnisse früherer Verss. an Hunden u. Affen sowie die Erfahrungen beim Menschen sind damit in Einklang. Die Empfänglichkeit für die Krankheit hängt danach mit der Art und Menge der Gallensekretion zusammen. (Ann. Inst. Pasteur 28. 759—70. August 1914.) SPIEGEL.

**P. Chaussé**, *Ergänzende Untersuchungen über die Tuberkuloseansteckung beim Kranken und außerhalb der Wohnung*. 3. Mitteilung. (2. Mitteilung: Ann. Inst. Pasteur 28. 720; C. 1915. I. 1080.) Es wurden Verss. in der Weise angestellt, daß Meerschweinchen in Räumen mit Tuberkulösen, die bacillenreichen Auswurf hatten, gehalten wurden oder in Räumen, die vorher mit solchen Kranken belegt waren und in denen der Staub dann durch Ausfegen usw. in Bewegung gebracht wurde. Ferner wurde den Tieren Staub aus solchen Räumen unter die Haut gebracht oder wurden sie in Luft gehalten, die über von den Kranken benutzte Wäsche, namentlich Taschentücher, strömte. Andere Verss. mit dem Staube öffentlicher Räume, z. B. Eisenbahnwagen, zeigten, daß hier die Infektionsgefahr viel geringer ist.

Die vorliegenden Ergebnisse führen im Verein mit den früheren zu folgenden Schlüssen: 1. Die menschliche Tuberkulose ist hauptsächlich menschlichen Ursprungs. — 2. Die Ansteckung erfolgt sehr allgemein durch Einatmung. — 3. Sie ist ausschließlich oder fast ausschließlich den trockenen Partikeln zuzuschreiben, Übertragung durch fl. Teilchen kann nur als ausnahmsweise u. wenig wahrscheinlich gelten. — 4. Die Krankheit wird hauptsächlich in den Wohnungen erworben, wo die Ursachen für Mobilisation trockener Teilchen aufs höchste vereint sind und das Virus sich am reichlichsten findet. — 5. Im Zusammenwohnen mit dem Kranken ist beim Fehlen besonderer Maßnahmen gegen die Verbreitung des Ansteckungsstoffes die Übertragungsgefahr viel größer, als man annimmt, obwohl die Widerstandsfähigkeit des trockenen Bacillus sich nur auf einige Tage erstreckt. Allgemeine prophylaktische Maßnahmen sind daher unumgänglich. (Ann. Inst. Pasteur 28. 771—96. August 1914.) SPIEGEL.

**Nehemia Blumenthal**, *Diagnostische Verwertbarkeit und Theorie der Meio-stagminreaktion*. Die Verss. wurden nach der Methodik von ASCOLI unter Verwendung des Linol-Ricinolsäuregemisches, sowie von Änderungen u. Kombinationen desselben und von Tumorextrakten angestellt. Bei Verwendung jenes Gemisches als Antigen ergab sich positive Rk.: a) Bei den meisten Carcinomen, und zwar bei fast allen des Magendarmtraktes, den meisten der Mamma, vielen des weiblichen Genitaltraktes, wenigen der Haut. — b) Bei fast allen Graviditäten. — c) Bei der Hälfte der Tuberkulosefälle, fast stets bei weit vorgeschrittenen Lungenphthisen mit Tuberkelbacillen im Sputum. — d) Bei fast allen Lebercirrhosen. — e) Bei allen Diabetesfällen. — f) Bei Urämie. — g) Bei vielen mit Fieber verbundenen Prozessen. — h) Bei chronischen Knochengelenkentzündungen. — i) Bei einigen, besonders tertiären, Luesfällen. — Für klinisch-diagnostische Zwecke ist die Rk. auf die Diagnose von Carcinomen des Magendarmtraktes, falls die anderen positiven Ausfall häufiger bedingenden Krankheiten ausgeschlossen sind, und auf die der Schwangerschaft, auch im Anfang, aber nur bei vollständig

gesunden Frauen, einzuschränken, bei Carcinomen des weiblichen Genitaltrakts mit großer Vorsicht, bei Hautcarcinomen gar nicht zu verwenden.

Als Antigen übertrifft das Linol-Ricinolsäuregemisch die Extraktantigene durch Stabilität, höhere Reaktionsfähigkeit und leichte Herstellbarkeit. Weder durch Cholin, noch durch Lecithin lassen sich die Ausschläge erhöhen. Von den verschiedenen Teilen der Extrakte ist der acetonlösliche am wirksamsten, während in dem Rest antagonistisch wirkende Stoffe zu sein scheinen.

Theorie der Reaktion. Die verschiedenen Verss., die Rolle chemischer, physikalisch-chemischer oder physikalischer Veränderungen für ihr Zustandekommen aufzuklären, machen die letzten, im Sinne einer Haftlockerung des Milieus bei den positiv reagierenden Seren, am wahrscheinlichsten. Acidität des Serums bedingt positiven Ausfall eher als Alkalität, Ggw. von Albuminen und Peptonen nicht. Fettsäuren, sowie physikalische Zustandsänderung durch Erhitzen, Verdünnen und Schütteln erhöhen den Ausschlag, Einengung im Vakuum vermindert ihn. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 24. 42—106. 11/8. 1915. [31/7. 1914.] Heidelberg. Wissenschaftl. Abteil. des Inst. für Krebsforschung.) SPIEGEL.

L. v. Liebermann und D. Acél, *Über antigene Wirkung sensibilisierter und nicht sensibilisierter Blutzellen und Typhusbakterien*. Zur Behandlung Typhuskranker ist die intravenöse, bezw. subcutane Injektion von sensibilisierten Typhusbacillen empfohlen worden. Da theoretisch der Grund der Sensibilisierung nicht klar ist, sollte experimentell geprüft werden, ob die Injektion von Immunkörpern (Amboceptoren) zur B. von Antiamboceptoren führt oder die B. von Antikörpern beschleunigt, etwa infolge eines spezifischen Reizes, oder ob sensibilisierte Blutkörperchen oder Bakterien als neue Verbb. einen solchen stärkeren Reiz ausüben können. — Die Verss. haben ergeben, daß in der Fähigkeit, Agglutinine u. zytolytische, bezw. baktericide Antikörper zu bilden, zwischen sensibilisierten u. nicht sensibilisierten Blutkörperchen, bezw. Typhusbacillen kein Unterschied besteht. Die Menge dieser Antikörper im Blutserum ist in beiden Fällen praktisch die gleiche. (Dtsch. med. Wchschr. 41. 965—66. 12/8. Budapest. Hyg. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

Friedrich Hercher, *Anwendung von intravenösen Äther-Kochsalzinfusionen bei Tetanus*. Es wird über die günstige Wrkg. von intravenösen Äther-Kochsalzinfusionen in einem Fall von schwerem Wundstarrkrampf berichtet. (Münch. med. Wchschr. 62. 1126—27. 17/8.)

BORINSKI.

J. Zadek, *Unter welchen Bedingungen hat die Herman-Perutzsche Luesreaktion Anspruch auf Gleichberechtigung und praktische Anwendung wie die Wassermannsche Reaktion?* Die Technik der HERMAN-PERUTZschen Rk., welche an Stelle der WASSERMANNschen Komplementbindungsmethode eine Ausflockungsmethode (mittels glykocholelsaurem Natrium) bei Ggw. eines Suspensionskolloids (Cholesterin) setzt, wird beschrieben. Vf. kommt durch seine an über 1000 Fällen ausgeführten Unterss. zu folgenden Ergebnissen: Die HERMAN-PERUTZsche Rk. zeigt bei der Syphilis um etwa 20% günstigere Ergebnisse als die WASSERMANNsche Rk. Andererseits zeigte die Ausflockungsrk. bei zahlreichen Kontrollverss. 5—6% mehr Versager als diese. Wenn auch die HERMAN-PERUTZsche Rk. ebensowenig wie die WASSERMANNsche Rk. eine streng spezifische Rk. darstellt, so ist ihre „klinische Spezifität“ doch so hinreichend bewiesen, daß sie als vollwertige Methode in der Luesdiagnostik im Großen angewendet werden sollte. (Berl. klin. Wchschr. 52. 893—95. 23/8. Neukölln. Aus der inneren Abteil. des Krankenhauses.)

BORINSKI.

Hans Mautner und E. P. Pick, *Über die durch „Schockgifte“ erzeugten Zirkulationsstörungen*. Es sollen die Vorgänge bei Schockzuständen studiert werden,



wie sie nach intravenöser Zufuhr von einigen Eiweißspaltprodd., wie „Pepton“ u. „ $\beta$ -Imidazolyläthylamin“ am unvorbehandelten und von Eiweißkörpern am vorbehandelten Tiere auftreten. Die pharmakologische Grundwrkg. der Schockgifte (Histamin, Pepton, anaphylaktisches Gift) ist im wesentlichen durch die krampfartige Kontraktion der glatten Muskulatur der verschiedensten Organgebiete charakterisiert. Die von POPIELSKI vertretene Annahme von hypothetischen gefäßblähenden Giften, sog. „Vasodilatinen“ als Ursache des Blutdrucksturzes läßt sich nicht mehr aufrecht erhalten. (Münch. med. Wchschr. 62. 1141—43. 24/8. Wien. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

P. Como, *Über Tierblutkohle und insbesondere ihre Verwendung bei Typhus abdominalis und Paratyphus*. Die Tierblutkohle hat sich als Stypticum bei den verschiedenen Enteritiden außerordentlich gut bewährt; sie besitzt ein hohes Giftabsorptionsvermögen bei Fleischvergiftungen. Bei Typhus und Paratyphus wird ihr Heilwert von keinem anderen bekannten Heilmittel erreicht. (Münch. med. Wchschr. 62. 1159—61. 24/8. Würzburg. Barackenlazarett Zellerrasen.) BORINSKI.

B. Galli-Valerio, *Parasitologische Untersuchungen und parasitologische Technik*. Aus den verschiedenartigen Beobachtungen des ersten Teiles interessiert hier ein Fall von Tuberkulose bei *Cercopithecus fuliginosus* Geoffroy, in dem zwei Typen von Tuberkelbacillen gefunden wurden. Der eine ähnelte sehr dem menschlichen, der andere dem bovinen Typus. Nach Impfung von Meerschweinchen und einer Ratte fand sich bei diesen Tieren nur der menschliche, bei geimpften Kaninchen nur der bovine Typus. — Unters. über experimentelle Tuberkulose ergaben, daß wilde schwarze Ratten gegen die Infektion relativ widerstandsfähig sind; wo sie gelang, zeigten nur die Lungen Veränderungen.

Die von BURCHARDT (Inaug.-Diss. Bern 1910) empfohlene Verwendung von Tierkörpermehl für Herst. von Bakteriennährböden hat sich für Züchtung einer größeren Anzahl von Bakterien, auch von Anaeroben, sehr gut bewährt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 76. 511—18. 25/8. Lausanne. Hygienisch-parasitolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

J. Tillgren, *Studien über Pneumokokkenimmunität*. I. Mitteilung. *Die Leukocyten*. Gegen maximal virulente Pneumokokken wird auch nach PETERSSONS Methode — gleichzeitiger Injektion von Exsudatleukocyten — kein Schutz durch Leukocyten von Kaninchen, Meerschweinchen und Hunden erreicht. Dennoch enthalten diese Leukocyten, wie Verss. mit Extrakten zeigten, baktericide Stoffe, die auch gegen jene zu wirken vermögen, im Organismus diese Wrkg. aber offenbar nur innerhalb der Leukocyten und deshalb dann nicht entfalten können, wenn die Phagozytose, wie dies gegenüber so virulentem Material der Fall ist, versagt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 76. 537—48. 25/8. Stockholm. Bakteriolog. Abteil. der medicin. Staatsanstalt.) SPIEGEL.

Hermann Dold, *Eine einfache Methode zur Gewinnung von Leukocyten*. Ansammlungen von sterilem Eiter mit reichlichen Leukocytenmengen lassen sich durch Einspritzungen von dest. W. in Kniegelenk, Brust- oder Bauchhöhle von Kaninchen und Meerschweinchen hervorrufen. Die so gewonnenen Leukocyten lassen auch keine Schädigung ihrer phagozytären Kraft erkennen. Die chemotaktische Wrkg. wird bei diesem Verf. durch den Zell- u. Gewebssaft ausgeübt, der aus den durch das dest. W. zum Platzen gebrachten Zellen austritt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 76. 548—50. 25/8. Schanghai. Inst. f. Hygiene u. Bakteriologie d. Deutschen Medizinschule.) SPIEGEL.

**R. Kobert**, *Über die Stellungnahme des Arztes als Sachverständiger in der Saponinfrage*. Vf. berichtet über den gegenwärtigen Stand der Saponinfrage mit Rücksicht auf die Sachverständigentätigkeit des Arztes. Behandelt werden: 1. Definition, gemeinsame Eigenschaften der Saponine, 2. Verschiedenheiten der Saponine, 3. Ergebnisse für die Stellungnahme des Arztes zu den Saponinen. (Ärztliche Sachverständigenzeitung 1915. Nr. 10; Sep.) DÜSTERBEHN.

### Analytische Chemie.

**W. P. Dunbar**, *Geschmacksgrenze für die Beimischung von Kaliendlaugen zu Trinkwasser*. Polemik gegen die Ausführungen von I. H. VOGEL (I. H. VOGEL, Die Abwässer aus der Kaliindustrie. Ergänzungsheft, Verlag Gebr. BORNTREGER, 1915) und W. MARZAHN (vgl. S. 489). (Gesundheitsingenieur 38. 393—96. 28/8. Hamburg.) BORINSKI.

**Victor C. Myers**, *Eine einfache Methode der Stickstoffbestimmung im Harn*. Eine Modifikation der von FOLIN u. FARMER (Journ. of Biol. Chem. 11. 493; C. 1912. II. 760) angegebenen colorimetrischen Methode. Der Vergleich der Farbunterschiede erfolgt in dem Colorimeter von AUTHENRIETH-KÖNIGSBERGER (Hellige). (Münch. med. Wchschr. 62. 1076—77. 10/8. New York. Post-Graduate Medizin. Schule und Hospital.) BORINSKI.

**Henry Lyman**, *Eine Methode zur schnellen Bestimmung des Calciums in Harn und Faeces*. Der zu analysierende Harn, welcher sauer reagieren muß, wird filtriert, mit konz.  $\text{NH}_3$ -Lsg. schwach alkal. gemacht und mit konz.  $\text{HCl}$  eben angesäuert; alsdann versetzt man 5—10 ccm mit 1 ccm 2%ig. Oxalsäurelsg. und 1 ccm einer 10%ig. Lsg. von Na-Acetat, schüttelt 10 Minuten lang, zentrifugiert, wäscht den Nd. mit 0,5%ig. Ammoniumoxalatlg., löst ihn in 5 ccm 5%ig.  $\text{HCl}$ , füllt auf 10 ccm mit W. auf, mißt in ein anderes Gefäß 10 ccm einer Standardlg. von Ca-Oxalat ab, die in 10 ccm 1,5 mg Ca enthält ( $0,5475 \text{ g CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  in 1 l 2,5%ig.  $\text{HCl}$ ), läßt in die beiden Gefäße je 20 ccm einer Lsg. von ricinusöl-saurem K einfließen, läßt 2 Minuten stehen und vergleicht die gebildeten wolkigen Ausfällungen im DUBOSCQ'schen Colorimeter. — Die Unters. von Faeces geschieht in der Weise, daß man 5—6 g mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  anfeuchtet, in einem kleinen Tiegel verbrennt, den Rückstand mit 50 ccm 10%ig.  $\text{HCl}$  behandelt, mit W. auf 100 ccm auffüllt, schüttelt, filtriert, 50 ccm des Filtrats auf 100 ccm mit W. verdünnt und diese Lsg. in der für Harn angegebenen Weise analysiert mit dem Unterschied, daß man statt 1 ccm Na-Acetatlg. 2 ccm verwenden muß. (Journ. of Biol. Chem. 21. 551—56. Juli. Boston.) HENLE.

**H. Kreis**, *Vorschrift zur Wiedergewinnung des Amylalkohols bei acidbutyrometrischen Bestimmungen*. Man sammelt den Inhalt von etwa 100 Butyrometer-röhren und destilliert ca. 250 ccm mit Wasserdampf ab; man erhält so ca. 65 ccm mit Estern verunreinigten Amylalkohol. Man ermittelt in 5 g dieses Amylalkohols die zur Verseifung der vorhandenen Ester notwendige Menge  $\text{NaOH}$ , gibt zur Gesamtmenge das Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge an gepulvertem  $\text{NaOH}$  hinzu, kocht eine Stunde am Rückflußkühler, verdünnt nach dem Erkalten mit 25 ccm h. W., schüttelt vorsichtig um, zieht die alkal. wss. Schicht ab und fraktioniert. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 53. 402—3. 15/7. [25/6.] Basel.) DÜSTERBEHN.

**Carl Maase und Hermann Zondek**, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Blut*. 5 ccm Blut werden mit 25 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Essigsäure

versetzt und bis zur vollständigen Koagulation gekocht. Darauf wird heiß in ein kleines Porzellanschälchen filtriert und Filtrerrückstand und Schale mit 60—70 ccm kochendem W., in den 0,5 g Natriumacetat gelöst ist, nachgewaschen. Das Filtrat wird mit 2,5 ccm 50%ig. Essigsäure angesäuert und auf dem Wasserbade bis auf 5 ccm eingengt. Nach Neutralisation mittels Natriumcarbonatlsg. wird der Inhalt der Schale in ein Meßkölbchen von 25 ccm übergeführt und die Schale mit k. W. nachgewaschen. Nun werden 2,5 ccm gesättigter Natriumcarbonatlsg. und 1 ccm Phosphorwolframsäure reagens (nach der Vorschrift von AUTENRIETH) hinzugegeben u. mit dest. W. auf 25 ccm aufgefüllt. Nach 10 Minuten wird die Blaufärbung im AUTENRIETH-KÖNIGSBERG'schen Colorimeter mit dem dazugehörigen Harnsäurekeil verglichen. Falls die Farbnuancen nicht genau korrespondieren, so muß die Fl. 1—2 mal filtriert werden. Um Fehlerquellen auszugleichen, die dadurch entstehen können, daß im Blut Substanzen vorhanden sind, welche gleichfalls Phosphorwolframsäure reduzieren (Tyrosin, Peptone), wird von dem Endwert stets 0,5 mg abgezogen. (Münch. med. Wchschr. 62. 1110—11. 17/8. Berlin. I. medicin. Univ.-Klinik. der Kgl. Charitee.)

BORINSKI.

Oskar Baudisch, *Über eine neue Indolreaktion*. Es wird eine neue Indolrk. mittels Nitromethan beschrieben, die gleichzeitig als eine bequem und schnell auszuführende Wahrscheinlichkeitsrk. auf Choleravibrionen Verwendung finden kann: Erstarrte Agarplatten werden durch Oberflächenaussaat mit dem Untersuchungsmaterial beschickt, um isolierte Kulturen zu erhalten. Nach 8—16stdg. Wachstum im Brutschrank hebt man die zu untersuchende Kolonie oder Kolonienengruppe mit dem darunterliegenden Agarbett heraus, gibt in einem Reagensglase verd. KOH hinzu und kocht auf. Nach dem Abkühlen setzt man 1 ccm Amylalkohol hinzu u. fügt unter Schütteln konz. HCl bei. Der sich absetzende Amylalkohol muß, wenn dem Agar einige Tropfen Nitromethan zugefügt waren und die Kolonien auch nur geringe Mengen Indol produziert hatten, rot oder rosa mit nach dem Indolgehalt wechselnder Färbungsintensität gefärbt sein. Man kann auch statt dem Agar der verd. Lauge die Tropfen Nitromethan zusetzen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 94. 132 bis 135. 12/6. [27/4.] Mitteilung aus dem K. K. serotherapeut. Inst. in Wien. Direktor: R. PALTAUF.)

PELÜCKE.

N. W. Janney und N. R. Blatherwick, *Die quantitative Bestimmung des Kreatins im Muskel und in anderen Organen*. Mit Hilfe des von FOLIN (Journ. of Biol. Chem. 17. 475; C. 1914. II. 247) angegebenen Verf. zur Best. des Kreatins wurden in der Regel zu hohe Resultate erhalten, da bei demselben Substanzen als Kreatin mitbestimmt werden, die in Wirklichkeit von Kreatin verschieden sind. Auch die Methode von BAUMANN (Journ. of Biol. Chem. 17. 15; C. 1914. I. 1227) erwies sich als unzuverlässig. Folgendes Verf. empfiehlt sich zur Best. des Gesamtkreatins (Kreatin + Kreatinin) im Muskel: Man erhitzt 5 g des fein geschnittenen Materials mit 50 ccm W. zum Sd., versetzt mit 10 ccm einer 15%ig. Suspension von  $Al(OH)_3$ , filtriert, wäscht mit 150 ccm h. W., 55 ccm 25%ig.  $H_2SO_4$  und noch 25 ccm W. nach, bringt die Lsg. 3 Stdn. lang in ein sd. Wasserbad, läßt erkalten, füllt auf 300 ccm auf, versetzt 10 ccm der Lsg. in einem 100 ccm-Kolben mit 20 ccm gesättigter Pikrinsäurelsg. und so viel 10%ig. NaOH, daß 1,5 ccm mehr zugegeben sind als zur Neutralisation der  $H_2SO_4$  erfordert wird, und vergleicht die Lsg. colorimetrisch mit einer Standardlsg., die in 10 ccm so viel Kreatinin enthält, wie 1 mg Kreatin entspricht. — Die Best. des Kreatins in anderen Geweben und Organen geschieht im wesentlichen in der für Muskel beschriebenen Weise, nur daß weniger  $H_2SO_4$  verwandt wird. (Journ. of Biol. Chem. 21. 567—82. Juli. New York. Montefiore Home.)

HENLE.

R. Otto und G. Blumenthal, *Erfahrungen mit dem Abderhaldenschen Dialysierverfahren.* (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 24. 12—41. 11/8. 1915. [29/7. 1914]. — C. 1915, I. 1097.) SPIEGEL.

### Patente.

Kl. 8m Nr. 287752 vom 28/7. 1914. [2/10. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Eisfarben*, darin bestehend, daß man die Faser mit Lsgg. von Monosulfosäuren oder Carbonsäuren der bis- $\beta$ -oxynaphtholierten aromatischen Diamine imprägniert und dann mit Diazoverbb. behandelt. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß man mit den erwähnten Sulfo- oder Carbonsäuren, die diese Gruppen beim Kuppeln nicht verlieren, zu völlig wachechten u. kochechten Färbungen gelangen kann. Man erhält diese Körper am einfachsten, wenn man 2 Mol. des *Carbomethoxy- $\beta$ -oxynaphthoylechlorids* auf 1 Mol. der Sulfo- oder Carbonsäuren aromatische Diamine einwirken läßt und die entstandenen Prodd. durch Kochen mit Soda verseift. Die Körper sind als neutrale Natriumsalze in kochendem W. ll. In der Patentschrift ist die Anwendung des Natriumsalzes von *bis- $\beta$ -Oxynaphthoyl-2,6-toluylendiamin-4-sulfosäure* näher erläutert.

Kl. 8m Nr. 287753 vom 27/10. 1914. [2/10. 1915].

Hüsey & Künzli, Säkingen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von feldgrauen, wasserundurchlässigen Zeltstoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß ein mit Catechu gefärbter und hierdurch wasserundurchlässig gemachter Faden mit einem zweiten Faden, der mit Naturfarben grün oder grau gefärbt ist, zu einem Zwirn vereinigt wird und aus diesem Zwirn die Zeltstoffe gewebt werden.

Kl. 8m Nr. 287754 vom 1/11. 1914. [2/10. 1915].

Gebr. Schmid, Basel, Schweiz, *Verfahren zum Beschweren von Seide* durch deren wiederholte, abwechselnde Behandlung mit Chlorzinn- und Alkaliphosphatbädern und schließliche Behandlung mit einem Alkalisilicatbad. Die Alkaliphosphatbäder oder das Alkalisilicatbad oder beide gelangen in Form von Schaumbädern zur Verwendung, indem diesen Seidenraupenpuppen, Spinnrestkokons, Seidenbastwasser, Sericin, Knochenmehl, Agar-Agar, Harze, das durch Verkochen von Seidenraupenpuppen oder Seidenabfällen erhaltene W. oder andere Stoffe zugesetzt werden, die infolge Verseifung ihrer Bestandteile durch das während des Prozesses frei werdende Alkali schaubildend zu wirken u. hierbei das Zualkalischwerden des Bades, bezw. das Auflösen des vorher auf die Seidenfaser gebrachten Zinns zu vermeiden vermögen.

Kl. 12a Nr. 287512 vom 6/11. 1913. [27/9. 1915].

S. F. Bowser & Company Inc., Fort Wayne, V. St. A., *Filter*, bei welchem das zusammengefaltete Filtertuch auf einem Traggestell befestigt ist, welches mit einer Hülse auf einem Einströmstutzen abnehmbar aufgeschoben ist. In dem Einströmstutzen ist eine Absperrvorrichtung angeordnet, welche von der Hand geöffnet oder geschlossen werden kann, wenn das Filter sich auf dem Stutzen befindet, jedoch beim Abheben des Filters vom Stutzen selbsttätig geschlossen wird.

Kl. 12e Nr. 287648 vom 9/10. 1913. [30/9. 1915].

Georg Alexander Krause, München, *Verfahren und Vorrichtung zur elektrischen Reinigung von Gasen u. dgl.*, dadurch gekennzeichnet, daß die zusammen-

gehörigen Lade- und Sammelelektroden verschiedener Polarität wechselweise mit der Stromquelle in Verbindung gebracht werden.

Kl. 12i. Nr. 287588 vom 4/3. 1911. [28/9. 1915].

**Chemische Werke vorm. Heinrich Byk, Oranienburg, Verfahren zur Darstellung von ungiftigen, nicht alkalischen, haltbaren, aktiven Sauerstoff aufweisenden Phosphaten.** Es wurde gefunden, daß man von den nicht alkal. Salzen der Phosphorsäure an aktivem Sauerstoff reiche u. beständige *Perphosphate* gewinnen kann, wenn man die betreffenden sauren Phosphate in geeigneter Weise mit *Wasserstoff-superoxyd* behandelt. Je stärker das Wasserstoffsuperoxyd ist, und je größer die Menge, welche man zur Anwendung bringt, um so höher ist der Gehalt des Präparates an Sauerstoff. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *Dinatriumphosphat*, *Dikaliumphosphat* und von *Natriumpyrophosphat*.

Kl. 12i. Nr. 287589 vom 21/6. 1913. [30/9. 1915].

**Georg Schliebs, Düsseldorf, Turmsystem zur Herstellung von Schwefelsäure,** dadurch gekennzeichnet, daß hinter jedem Turm oder hinter einzelnen Türmen oder Turmgruppen ein Säureabscheider beliebiger Art als Ausgleicher derart eingeschaltet ist, daß er im Bedarfsfalle die Gase mit Hilfe einer Umlaufleitung wieder zu den Türmen im Kreislauf zurückgelangen läßt.

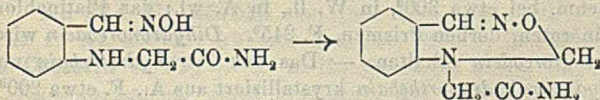
Kl. 12i. Nr. 287600 vom 26/5. 1914. [27/9. 1915].

(Die Priorität der schwedischen Anmeldung vom 31/5. 1913 ist beansprucht.)

**Paul Radmann, Godegard, Schweden, und Max Radmann, Stettin, Verfahren zur Herstellung löslicher Alkaliverbindungen aus alkalihaltigen Bergarten** (besonders Feldspat) oder Verwitterungsprodd., gekennzeichnet durch die Aufschließung dieser Bergarten oder Prodd. mit einem Gemisch von Gips und Kalkstein bei einer unterhalb des Schmelzpunktes des Materialgemisches liegenden Temp.

Kl. 12o. Nr. 286762 vom 25/12. 1913. [31/8. 1915].

**Wilhelm Glud, Bremen, Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten des Oxims von *o*-Aldehydphenylglycin und seiner in der Carboxylgruppe substituierten Derivate,** darin bestehend, daß man die erwähnten Oxime der kurzen Einw. von Aldehyden aussetzt, dergestalt, daß die Oximgruppe nicht abgespalten wird. Die Rk. verläuft wahrscheinlich wie folgt:



Das gelbe Kondensationsprod. aus dem Oxim des *o*-Aldehydphenylglycinamids und *Formaldehyd* schm. bei 233—234°: die daraus durch Kochen mit Alkali dargestellte S. schm. gegen 215°. — Das entsprechende Kondensationsprod. des *Acetaldehyds* schm. unter Zers. gegen 233°. — Die Bisulfitverb. des *Glyoxals* liefert ein intensiv gelbes Kondensationsprod. vom Zers.-Punkt etwa 245°. Das aus dem Oxim des *o*-Aldehydphenylglycins u. *Paraldehyd* oder *Acetaldehyd* dargestellte *Anhydroacetaldehydphenylglycin-o-aldoxim* kristallisiert aus A. in gelben vier- oder sechsseitigen Tafeln, F. 190°. — Das Oxim des *o*-Aldehydphenylglycins gibt mit *Benzaldehyd* *Anhydrobenzaldehydphenylglycin-o-aldoxim* gelbe, lanzettförmige Krystalle (aus A.), F. 204—205° (unter Aufschäumen); bei der Hydrolyse wird *o*-Aldehydphenylglycin zurückgewonnen.

Kl. 12o. Nr. 287565 vom 6/8. 1913. [25/9. 1915].

Wilhelm Traube, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Äthylen aus Acetylen*, darin bestehend, daß man Acetylen mit Hilfe von Chromoxydsalzen in saurem Medium reduziert.

Kl. 12p. Nr. 286743 vom 4/3. 1914. [28/8. 1915].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, Baden, *Verfahren zur Darstellung von am Stickstoff entmethylierten Derivaten von Alkaloiden der Morphinreihe und deren Salzen*, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkaloide der Morphinreihe, deren Substitutionsprodd. oder hydrierten Abkömmlinge in Form ihrer durch Acidylierung der freien Hydroxylgruppen erhältlichen Derivate mit Bromcyan in die entsprechenden Norcyanverbb. überführt und diese verseift. — *Diacetylcyanormorphin*, aus Diacetylmorphin und Bromcyan, schm. bei 240°; beim schwachen Erwärmen mit Kalilauge, W. und A. entsteht *Cyanormorphin*, weiße Kristalle, F. 296°. Dieses gibt beim Erwärmen mit Salzsäure auf dem Wasserbade eine Lsg., aus der Natriumcarbonat *Normorphin* abscheidet, weiße Nadeln, unl. in Ä. und Chlf., wl. in h. A., zwl. in h. W., F. 272—273°; es krystallisiert mit 1½ Mol. W. Die Salze des Normorphins sind schön krystallisierte Verbb. u. im Vergleich zu den entsprechenden Morphinsalzen in W. ll. Das Chlorhydrat krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser; es schm. bei 305°, ll. in W. und gibt mit Platinechlorid ein gelbes mit 3 Mol. W. krystallisierendes Doppelsalz, F. 231°; das sll. Sulfat des Normorphins krystallisiert mit 3 Mol. W. — Das aus *Acetylcodein* dargestellte *Acetylcyanorcodein* krystallisiert aus h. A., F. 184°; in k. A. swl. Bei kurzem Erwärmen mit konz. Salzsäure entsteht *Cyanorcodein*, F. 262°, swl. in A. — *Norcodein* ist farblos, F. 182°; *Norcodeinchlorhydrat* schm. bei 308—309°, enthält 3 Mol. Krystallwasser, in kaltem Wasser sehr wenig löslich; das Platinechloriddoppelsalz ist wasserfrei. — *Diacetyldihydromorphin* gibt mit Bromcyan *Diacetylcyanidihydronormorphin*, feine Nadeln, F. 139°. Beim kurzen Schütteln mit wss. Kaliumhydroxyd entsteht *Cyanidihydronormorphin*, weiße Blättchen, F. 291°, in A. swl. — *Dihydronormorphin* krystallisiert aus A. in rosettenförmigen Prismen, F. 267°; in organischen Lösungsmitteln wl., in h. W. zwl. *Dihydronormorphinchlorhydrat* krystallisiert in Nadeln, F. 303°, in W. ll., in k. A. zwl. — *Dihydronormorphin* entsteht auch bei der Hydrierung von Normorphin. — *Acetyldihydrocodein*, F. 120°, liefert mit Bromcyan *Acetylcyanidihydronorcodein*, glänzende Nadeln, F. 227°, in A. wl. Durch Erwärmen mit konz. Salzsäure entsteht *Cyanidihydronorcodein*, F. 213—214°. Dieses gibt bei längerem Erhitzen mit verd. Salzsäure *Dihydronorcodein*, weiße M., F. 184°; das Chlorhydrat schm. bei etwa 300°, in W. ll., in A. wl.; das Platinechloriddoppelsalz krystallisiert in roten, derben Prismen, F. 245°. *Dihydronorcodein* wird auch durch Hydrieren von *Norcodein* erhalten. — Das aus *Tetrahydrothebain* und Bromcyan dargestellte *Cyanotetrahydrothebain* krystallisiert aus A., F. etwa 200°; ll. in h. A., wl. in k. A., unl. in W. — Aus  $\alpha$ - oder  $\beta$ -*Chlorcodid* und Bromcyan erhält man die isomeren Verbb.  $C_{16}H_{14}OOC_2H_5 \cdot Cl \cdot NCN$ ; die  $\alpha$ -Verb., F. 187°, wird auch aus *Cyanorcodein* und Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid erhalten, sie wandelt sich bei Schmelztemp. in die  $\beta$ -Verb., F. 196—197°, um. — *Acetylnitrocodein* (glänzende, gelbe Blättchen, F. 203°, in A. wl.) gibt mit Bromcyan *Acetylcyanitronorcodein*, F. 222°, das mit konz. Salzsäure *Cyanitronorcodein*, F. 236—238°, liefert; dieses ist auch durch Nitrieren von *Cyanorcodein* in Eg. erhältlich. — *2-Nitronorcodein* ist gelb gefärbt, schm. bei 185°, zwl. in A.; das Chlorhydrat ist in W. ll., das Nitrosoprod., F. 236°, in A. zwl., die Diacetylverb., F. 251°, in A. swl. — *Acetyl- $\alpha$ -methylmorphinmethin*, F. 66°, gibt mit Bromcyan eine Cyanverb., F. 108°, die bei der Entacetylierung mit Natriummethylat eine acetylfreie Verb., F. 118 bis 119°, liefert. — Aus *Pseudocodeinmethyläther* erhält man *Norcyanpseudocodein*.

*methyläther*, farblose Nadeln, sintert unterhalb  $170^{\circ}$  und schm. bei  $172^{\circ}$ ; der aus *Pseudocodeinphenyläther* dargestellte *Norcyanpseudocodeinphenyläther* schm. bei  $171^{\circ}$ .

**Kl. 18 a. Nr. 287664** vom 3/1. 1915. [1/10. 1915].

**Ernst Hofmann**, Duisburg-Meiderich, *Verfahren zur Verwertung des Gichtgases von Hochöfen*. Die gesamte Gichtgasmenge des Hochofens wird in Winderhitzern verbrannt, welche zum Teil zum Erhitzen des Hochofenwindes und zum anderen Teil zur Erhitzung von Wind dienen, der dann im Kreislauf zur Dampfkesselbeheizung benutzt wird.

**Kl. 18 c. Nr. 287665** vom 2/8. 1914. [29/9. 1915].

**Max Lindner**, Gernsbach, Murgthal, *Verfahren zur Herstellung hochwertiger Lederkohle zum Härten von Stahl und Eisen*. Es werden Lederabfälle aller Art im Autoklaven zunächst unter Vermeidung von Überdruck durch Ableitung der sich entwickelnden Gase und Dämpfe durch poröse, zweckmäßig entlüftete Stoffe langsam auf etwa  $140^{\circ}$  erhitzt, worauf die Erhitzung unter Steigerung des Druckes auf etwa 15 Atm. bis  $190-210^{\circ}$  getrieben u. dann der Rückstand abgekühlt wird.

**Kl. 22 a. Nr. 287569** vom 21/2. 1914. [23/9. 1915].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß die durch Kuppeln von Diazoverbb. mit Acetessigester erhältlichen Azofarbstoffe nach der Verseifung sich glatt mit den zur Darst. von Säurechloriden üblichen Mitteln, wie Thionylchlorid, Phosphorpentachlorid u. a., in die entsprechenden Acetessigsäurechloridfarbstoffe überführen lassen. Der Acetessigsäurefarbstoff, der durch Verseifen des Farbstoffes aus diazotiertem 3-Nitro-4-toluidin und Acetessigester erhältlich ist, gibt beim Erwärmen mit Chlorbenzol und Thionylchlorid auf  $80-100^{\circ}$  ein Farbstoffchlorid vom F.  $157^{\circ}$ .

**Kl. 22 b. Nr. 287590** vom 31/10. 1913. [23/9. 1915].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von chlorechten chlorhaltigen blauen Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*. Man erhält durch Erhitzen von *Indanthren* mit *Thionylchlorid* mit oder ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln unter Druck chlorhaltige Indanthrene, die chlorechtere Färbungen auf Baumwolle liefern, als die mit Hilfe von Sulfurylchlorid dargestellten Prodd.

**Kl. 22 a. Nr. 287523** vom 18/6. 1914. [25/9. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 283725; früheres Zus.-Pat. 287005; C. 1915. II. 773.)

**Leopold Cassella & Co.**, G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen*, darin bestehend, daß man *1-Amino-2-methylanthrachinon* und aromatische *Monoamine* zusammen mit Schwefel auf höhere Temp. erhitzt. Es werden rote Küpenfarbstoffe erhalten, die in ihren chemischen und färberischen Eigenschaften den Farbstoffen des Hauptpatents sehr ähnlich sind und vor diesen den Vorteil der klareren roten Nuance besitzen. Die Menge des anzuwendenden Monoamins kann in weiten Grenzen schwanken. Schon unter Verwendung von 1 Mol. Monoamin auf 1 Mol. 1-Amino-2-methylanthrachinon lassen sich die Farbstoffe herstellen. Zur Gewinnung möglichst reiner Prodd. ist es aber vorteilhaft, mit einem Überschuß von Monoamin zu arbeiten.

**Kl. 23 b. Nr. 287309** vom 28/3. 1913. [23/9. 1915].

**Allgemeine Gesellschaft für chemische Industrie m. b. H.**, Berlin, *Verfahren zur Verbesserung von Schmierölen*, darin bestehend, daß man die Schmieröle

behufs Entfernung der in diesen enthaltenen, in fl. schweflicher S. l. harzartigen oder harzbildenden Bestandteile mit fl. schweflicher S. behandelt.

**Kl. 30 n. Nr. 287743** vom 29/10. 1911. [1/10. 1915].

**Albert Buchholz**, Grünberg i. Schl., *Verfahren zur Herstellung von in Wasser und verdünntem Alkohol löslichen, Lecithinbestandteile enthaltenden Präparaten*, dadurch gekennzeichnet, daß man Buttermilch nacheinander mit geeigneten Mengen Ammoniak, Natronlauge und Ätzkalk behandelt, auf möglichst niedrige Temp. abkühlt, filtriert, das Filtrat eindampft, den Rückstand mit 50%ig. A. auszieht und den klaren Auszug gegebenenfalls konzentriert.

**Kl. 30 i. Nr. 287527** vom 5/4. 1913. [25/9. 1915].

**Attilio Maggia**, Bresso-Padua, Italien, *Verfahren zur Konservierung von Leichnamen*, dadurch gekennzeichnet, daß die Leiche auf einer Matratze gebettet wird, welche ein Gemisch eines Fl. aufsaugenden Stoffes, z. B. Holzsägespäne, Torfmull, Kieselgur, Moos, Sand u. dgl., eines antiseptischen Stoffes, wie Naphthalin, und eines aus formalinhaltigen Lsgg. unter gleichzeitiger Entbindung von Wärme Formaldehyddämpfe entwickelnden Stoffes, z. B. Kaliumpermanganat, enthält, und daß die auf der Matratze gebettete Leiche mit einer formalinhaltigen Lsg. übergossen wird.

**Kl. 39 b. Nr. 286873** vom 3/7. 1913. [23/9. 1915].

**Richard Müller** und *Deutsche Celluloid-Fabrik*, Eilenburg, *Verfahren zum Wiedergewinnen von Celluloid aus Celluloidabfällen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Abfälle ohne Abtrennung des Camphers oder des sonstigen Gelatinierungsmittels so stark zerkleinert, daß sie der Einw. entsprechender Chemikalien zugänglich werden, u. dann wie reines Celluloid behandelt, also stabilisiert, bleicht und wäscht.

**Kl. 39 b. Nr. 287745** vom 27/11. 1910. [30/9. 1915].

**Arthur Eichengrün**, Berlin-Grünwald, *Verfahren zur Darstellung eines harten, plastischen Materials aus acetonlöslicher Acetylcellulose*, darin bestehend, daß man diese mit Mischungen aus geringen Mengen von A. oder anderen nichtlösenden Fl. und ebenfalls geringen Mengen von die Acetylcellulose erst im Überschuß lösenden, hochsiedenden, fl. oder festen Lösungsmitteln (Campherersatzmitteln) mechanisch miteinander verarbeitet, zweckmäßig unter Erwärmung.

**Kl. 40 a. Nr. 287591** vom 19/6. 1910. [30/9. 1915].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 4/9. 1909 ist anerkannt.)

**Frederick William Yost**, Chicago, Illinois, V. St. A., *Verfahren zur Behandlung von Sulfiden, Oxyden, Flugstaub, zemenbildenden Materialien u. dgl., bei welchem eine an einem Ende eingeleitete Reaktion durch die Beschickung hindurch nach unten fortschreitet, während ein am entgegengesetzten Ende eingeblasenes, die Reaktion förderndes Gas im Gegenstrom die Beschickung durchströmt*. Es wird die Gas- u. Luftzuführung fortgesetzt, wenn die erste Erhitzungszone das Gas-, bezw. Lufteintrittsende erreicht hat.

**Kl. 53 g. Nr. 287487** vom 13/2. 1914. [22/9. 1915].

**Verein der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland**, Berlin, *Verfahren zur Einsäuerung von rohen Kartoffeln*, darin bestehend, daß diesen bei einer Zerkleinerung, die keine Saftabscheidung hervorbringt, Kochsalz zwecks Saftabscheidung zugesetzt und alsdann die M. mit Reinkulturbakterien geimpft wird.