

Apparate.

W. T. Bovie, *Eine verbesserte Quarz-Quecksilberdampflampe für biologische und photochemische Untersuchungen.* (Vgl. S. 453.) Beschreibung einer außerordentlich kräftigen Hg-Dampflampe, die mit Hilfe eines gewöhnlichen Wasser aspirators jederzeit evakuiert werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1721—26. Juli. Cambridge, Massachusetts. HARVARD University.) HENLE.

E. Bertarelli, *Cellitsäckchen als Ersatz für Kollodiumsäckchen.* Das als Cellit im Handel befindliche Celluloseacetat läßt sich in viel einfacherer Weise zur Herst. von Säckchen verwenden als Kollodium, mit dem es alle Eigenschaften bzgl. Durchlässigkeit teilt. Empfehlenswert sind 12—15%ig. Lsgg., das Lösungsmittel ist ohne Belang. Die Lsg. wird auf die Oberfläche eines Reagensglases von völlig gleichmäßiger Weite möglichst gleichmäßig verteilt, dann durch Eintauchen in W. oder Lsg. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zum Gerinnen gebracht. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. I. **76**. 463—64. 22/7. Parma. Hygienisches Inst. der Kgl. Univ.) SPIEGEL.

K. Hofmann, *Neues Reagensglasgestell zum Gebrauch für Vorlesungen und bei technisch-colorimetrischen Arbeiten.* Es wird ein Reagensglasgestell beschrieben, das aus einer nach vorn erhöht stehenden Bodenplatte u. einer gegen die Senkrechte etwas geneigten Rückwandplatte besteht, welche zur Aufnahme der Reagierzylinder mit halbrunden Rinnen versehen ist, die in napfartige Vertiefungen der Bodenplatte münden. Die Reagensgläser werden durch einfaches Anlehnen an die Rückwand aufgestellt, so daß sie bis zu den kleinsten Flüssigkeitsmengen bis zum Boden hin sichtbar bleiben. Die Gestelle werden aus weißem oder schwarzem Porzellan hergestellt und von der Firma LUDWIG HORMUTH, Inh. W. VETTER, Heidelberg, in den Handel gebracht. (Ztschr. f. angew. Ch. **28**. 368. 31/8.) JUNG.

Richard Weiss, *Der einfachste Apparat zur quantitativen Bestimmung des Harnzuckers und Harnstoffs.* Beschreibung eines App. zur gasvolumetrischen Best. von Traubenzucker oder Harnstoff für klinische Zwecke. (Münch. med. Wchschr. **62**. 1046. 3/8. Straßburg i. E.) BORINSKI.

G. Preuß, *Ein neuer Kohlenstoffbestimmungsapparat.* Bei diesem App. ist am Säurezufußrohr ein mit Natronkalk beschicktes Aufsatzrohr angeordnet, worin beim Durchleiten von Luft alle darin befindliche CO_2 aufgefangen wird. Die aus dem Kolben entweichenden Gase erhalten durch das im Kühler befindliche Schlangenrohr vorzügliche Kühlung. Der App. wird von der Firma STRÖHLEIN & Co. in Düsseldorf geliefert. (Chem.-Ztg. **39**. 652. 28/8.) JUNG.

L. W. Winkler, *Vorrichtung zur Bestimmung der in Wasser gelösten Luftgase.* Der Grundgedanke des neuen Verf., welches besonders zur Unters. an der Entnahmestelle bestimmt ist, ist das schon früher angegebene (vgl. Ztschr. f. anal.

Ch. 40. 523; C. 1901. II. 952). Die gel. Luftgase werden durch CO_2 ausgetrieben und über Lauge gesammelt. Bezüglich der hierzu verwendeten Gefäße und der Arbeitsmethode muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 366—68. 31/8. [19/5.] Budapest.) JUNG.

Allgemeine und physikalische Chemie.

George von Kaufmann, *Über die allgemeine Theorie der korrespondierenden Zustände und die thermodynamische Zustandsgleichung*. Vf. verallgemeinert mathematisch die Theorie der korrespondierenden Zustände und erhält so nach einer neuen Methode die reduzierte Zustandsgleichung. Die vollständigen Bedingungen für das Gleichgewicht Fl.-Dampf werden nach den Zustandsgleichungen von VAN DER WAALS, D. BERTHELOT u. CLAUSIUS berechnet. Alle drei Gleichungen führen für niedrige reduzierte Temp. zu den Grenzbeziehungen:

$$\frac{dlp}{dT} = \frac{Mr}{RT} \quad \text{und} \quad p(v_1 - v_2) = \frac{R}{M} \cdot T$$

(lp = natürlicher Logarithmus des Druckes, T absol. Temp., M Mol.-Gew., r Verdampfungswärme, R Gaskonstante, v_1 und v_2 Dampf- und Fl.-Volumen). Für die meisten Substanzen ist dlp/dlT etwas größer als Mr/RT , wenn auch die erste Beziehung einigermaßen erfüllt ist. Auch für die zweite Gleichung ist die linke Seite etwas größer als die rechte. (Philos. Magazine [6] 30. 146—62. Juli. Chem. Lab. d. Univ. Cambridge.) BYK.

Marian Jones und James Riddick Partington, *Versuche über übersättigte Lösungen*. Als Beispiele für übersättigte Lsgg. zweiter Art (Philos. Magazine [6] 29. 35; C. 1915. I. 341), bei denen durch Erhöhung der Temp. fester Stoff ausgeschieden wird, können Calciumbutyrat, Calciumacetat u. Gips angeführt werden. Für eine quantitative Prüfung der Theorie von GIBBS über den Zusammenhang von Temp. und Teilchengröße mit der Löslichkeit ist der Gips geeignet, dessen n. Löslichkeit von HULETT und ALLEN (Journ. Americ. Chem. Soc. 24. 667; C. 1902. II. 560) bestimmt worden ist. Bei t^0 zeigten die n. gesättigten Lsgg. mit der Konzentration s_∞ in Millimol/l die spez. Leitfähigkeit k . Die Lsgg. wurden dann mit

t	s_∞	k	k_1	s	s_μ
19,60	14,92	0,001980	0,002068	15,67	15,70
40,00	15,42	0,002892	0,003153	16,21	16,15
59,95	—	0,003624	0,003765	15,09	15,15

sehr fein gepulvertem Gips gesättigt, wobei das Bestehen eines Gleichgewichtes zwischen Lsg. und fester Phase durch Sättigung von beiden Seiten her festgestellt wurde. Sie zeigten dann die Leitfähigkeit k_1 , woraus unter Annahme konstanter Ionisation die Konzentration s berechnet wurde. Berechnet man nun nach JONES (Ann. der Physik [4] 41. 441; C. 1913. II. 475) die Werte s_r für verschiedene Radien r der Teilchen, so findet man, daß der Einfluß der Teilchengröße für $r = 50\mu$ praktisch verschwindet, und daß die gefundenen Werte für s sehr nahe der Löslichkeitskurve für $r = \mu$ liegen. Die Anwendung einer unter Berücksichtigung der Ionisation aufgestellten Gleichung zur Berechnung der Löslichkeit ist noch nicht möglich, da Daten über die Ionisation des Calciumsulfats nicht zur Verfügung stehen.

Aus einer bei 18^0 gesättigten wss. Lsg. von Calciumbutyrat scheiden sich unterhalb 50^0 erhebliche Mengen von Salz aus; aus einer luftfreien, unter Paraffinöl erhitzten

Lsg. scheiden sich bei 42° Krystalle ab. Unter den letzteren Bedingungen kommt es bei einer bei 14° gesättigten Lsg. von *Calciumacetat* bei 100° nicht zu einer Krystallisation; nur zwischen Öl und Lsg. erscheint ein amorpher Stoff; beim Abkühlen erscheinen lange Nadeln. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1019—25. Juli. [26/4.] Manchester. Univ. Chem. Abt.)

FRANZ.

Ch.-Eug. Guye und Ch. Lavanchy, *Experimentelle Bestätigung der Lorentz-Einsteinschen Formel für die Kathodenstrahlen von großer Geschwindigkeit*. Die an *Kathodenstrahlen* von 0,23—0,28 Lichtgeschwindigkeit ausgeführten Messungen der Vff. bestätigen mit großer Genauigkeit die Gültigkeit der LORENTZ-EINSTEINSCHEN Formel für die Änderung der trägen Masse mit der Geschwindigkeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 52—55. [19/7.]

BUGGE.

Robert Wintgen, *Untersuchungen über die Dichte und Lichtbrechung kolloider Lösungen*. Unter der Voraussetzung, daß die D. und der Brechungsexponent der dispersen Phase und des Dispersionsmittels unabhängig von ihren Mengenverhältnissen sind, sind die D. und der Brechungsexponent disperser Systeme lineare Funktionen der Konzentration (g disperser Phase in 100 ccm Lsg.), bzw. spezifisches Volumen u. Prod. aus spezifischem Volumen u. Brechungsexponent lineare Funktionen des Prozentgehaltes (g disperser Phase in 100 g des Systems). Messungen des Vfs. an *kolloiden Lösungen von Arsentrisulfid, Antimontrisulfid, Kieselsäure, Molybdänsäure, Eisenhydroxyd, Tannin in Wasser* bei 25° geben ebenso wenig wie die Messungen anderer Forscher Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Werten, welche die möglichen Versuchsfehler übersteigen. Ebenso stimmen die entsprechenden berechneten Werte für das Dispersionsmittel (W.) mit den gefundenen, dagegen die aus den Interpolationsformeln für die disperse Phase berechneten Werte nicht mit den an den nicht dispersen Stoffen gefundenen Werten überein. Die spezifischen Volumina sind durchweg kleiner im dispersen als im nicht dispersen Zustand. Eine Abhängigkeit der D. u. Lichtbrechung vom Dispersitätsgrad ließ sich nicht erkennen. Eine Übereinstimmung zwischen der *Molekularrefraktion* der untersuchten dispersen Stoffe mit der Molekularrefraktion dieser Stoffe in nicht kolloidem Zustand ist nicht möglich, da die Angaben über die D. und den Brechungsexponent der festen Stoffe zu stark untereinander abweichen. (Kolloidchem. Beih. 7. 251—82. 21/8. [14/6.] Bonn. Chem. Inst.)

GROSCHUFF.

Paul Rohland, *Die Adsorptionsfähigkeit des Torfmoors*. (Vgl. Kolloid-Zeitschrift 16. 16; C. 1915. I. 1146.) Die Adsorptionverss. mit Torfmoor geben im wesentlichen dasselbe Bild wie bei den Tonen und tonigen Böden, wenn auch die Adsorptionsenergie beim Torfmoor geringer ist. Einfach zusammengesetzte *Farbstoffe* werden nicht, von den Anilinfarbstoffen am besten die blauen und violetten (Methylenblau, Methylviolett), dann die roten (Anilinrot), ferner gut die künstlichen grünen Farbstoffe (Malachitgrün, Brillantgrün), von tierischen Farbstoffen Carmin adsorbiert. Im Gegensatz zu Kolloidton werden von Torfmoor auch Farbstoffe mit zahlreichen Stickstoffgruppen (Safranin, Vesuvin, Phenylendiazo-m-phenylendiamin), Fluoresceine u. Eosine gut, Pflanzenfarbstoffe (natürlicher Indigo, Blaubholzfarbstoff, Fernambukholzfarbstoff) sehr gut adsorbiert. Da der wss. Auszug des Torfmoors selbst gelb gefärbt ist, läßt sich die Adsorption gelber Farbstoffe (Metanilgelb, Safran, Urinfarbstoff) schwer feststellen; dagegen wird der gelbe Farbstoff des Torfmoors von Kolloidton (im Gegensatz zu dem Pflanzenfarbstoff in der Ablauge der Sulfitcellulosefabriken) gut adsorbiert. Bei Nigrosin ist das Filtrat nach der Adsorption noch schwach bläulich gefärbt. Kolloid gel. Stoffe (Stärke, kolloides Eisenhydroxyd) werden von Torfmoor ebenfalls (wenn auch weit weniger als von

Kolloidton) adsorbiert. Adsorptionen von Ionen konnten beim Torfmoor nicht beobachtet werden; auch beim Kolloidton werden keine Kationen adsorbiert, sondern nur W. (und mit diesem die Salze) aufgesaugt. (Kolloid-Zeitschrift 16. 146 bis 148. Mai/Juni. [23/5.] Stuttgart.) GROSCHUFF.

Oskar Arendt, *Zum zeitlichen Verlauf der Adsorption*. Vf. untersuchte den zeitlichen Verlauf der Adsorption von Stärke, sowie Albumin und Gummi arabicum durch Strontiumcarbonat (nach Vorverss. mit Bariumsulfat) unter Benutzung eines neu konstruierten Rühr- und Filterapparates aus Metall, resp. aus Glas, welcher momentanes Einbringen des Adsorbens in die Lsg., gutes Rühren bei bekannter Rührgeschwindigkeit, momentane Trennung der Lsg. von dem Adsorbens und die aufeinanderfolgende Entnahme mehrerer Proben in den ersten Sekunden gestattet; die Analyse der Lsgg. geschah auf optischem Wege mittels des LÖWE-ZEISS'schen Flüssigkeitsinterferometers. Die schon von anderen beobachtete außerordentlich große Adsorptionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit, bezw. von der Rührintensität wurde bestätigt. Bei genügend großer Rührintensität wird das Adsorptionsgleichgewicht schon in der ersten halben Minute (bei einem Vers. mit besonders hoher Rührgeschwindigkeit bereits nach 5 Sekunden) erreicht. Bei verschiedenen Konzentrationen der Lsgg. waren die nach bestimmten gleichen Rührzeiten prozentual zur gesamten adsorbierbaren Menge adsorbierten Mengen einander praktisch gleich; nach 2 Sekunden Rührzeit waren ca. 90% der gesamten adsorbierbaren Menge adsorbiert. Der Temperaturkoeffizient der Adsorptionsgeschwindigkeit wurde zu etwa 1,1, also noch niedriger als für die reinen Diffusionsvorgänge, ermittelt. Der Gleichgewichtszustand wird mit zunehmender Temp. schneller erreicht; die gesamte adsorbierte Menge war dagegen bei den tieferen Temp. etwas größer als bei den höheren. Bei größeren Rührintensitäten war der Temperatureinfluß kleiner als bei geringeren Rührintensitäten. — Verss. über die Adsorption von Stärke an Pflanzkohlenpulver bestätigen im allgemeinen die mit den kristallinen Adsorbentien gemachten Beobachtungen. Das Gleichgewicht wird aber (infolge der capillaren Hohlräume der Kohlenteilchen) weit weniger schnell erreicht. — Der Charakter der gefundenen Adsorptionsgeschwindigkeitskurven ist unabhängig von der Rührintensität; die Kurven sind stets in gleichartiger Weise gekrümmt unabhängig von der Dauer des Ablaufes des Vorganges. Die Meßergebnisse stimmen relativ gut mit der von MARC gegebenen Formel:

$$\frac{x^n + 1}{t} (2x_e^n + k \cdot x^n) = \text{konst.}$$

überein, worin x die adsorbierte Menge zur Zeit t , x_e die im Gleichgewicht adsorbierte Menge, n eine Zahl > 1 , k eine Konstante bedeuten. (Kolloidchem. Beih. 7. 212—50. 21/8. [1/6.]) GROSCHUFF.

K. Arndt, *Elektrochemie*. Fortschrittsbericht des Jahres 1914 nach folgender Einteilung: Wissenschaftliche Elektrochemie (Leitfähigkeit, Elektrodenpotentiale, Ketten, Passivität, Elektrolyse und Entladungen in Gasen) und technische Elektrochemie (Elemente, Sammler, Alkalichloridelektrolyse, elektrolytische Verarbeitung der Kalienlaugen, Wasserzers., Ferricyankaliumdarst., nichtmetallische Kathodenprodd., Galvanotechnik etc.) (Chem. Ind. 38. 242—51. Juni. 291—307. Juli. Charlottenburg.) PFLÜCKE.

J. J. Thomson, *Elektrizitätsleitung in Metallen*. Nach Unterss. von KAMERLINGH ONNES nimmt unterhalb der sehr niedrigen Temp. von 4° absolut das Leitvermögen von Pb plötzlich ganz ungeheuer stark zu, so daß ein elektrischer Strom

in einem Pb-Ring tagelang fast ungeschwächt zirkuliert. Von dieser Tatsache sucht Vf. durch folgende Theorie Rechenschaft zu geben. In einem Leiter existieren elektrische Dipole, die unter dem Einfluß äußerer elektrischer Kräfte gerichtet werden, so daß sie Ketten bilden, an denen während des Prozesses der metallischen Leitung die Elektronen entlang gleiten. Die Kräfte, die diese Kette zu zerstören suchen, nehmen mit abnehmender Temp. ab. Schließlich erfolgt die Zerstörung der Ketten so langsam, daß sich der beschriebene Effekt erklärt. Vf. geht von diesem Standpunkt noch auf die Leitfähigkeit der Legierungen und ihre Temp.-Koeffizienten ein. (Philos. Magazine [6] 30. 192—202. Juli. [25/6.]) BYK.

G. H. Livens, *Über die Zahl der bei der metallischen Leitung beteiligten Elektronen.* (Vgl. S. 117.) Vf. zeigt durch korrektere Ausarbeitung der Theorie von H. A. WILSON (Philos. Magazine [6] 21. 718; C. 1911. II. 931), daß die von NICHOLSON (Philos. Magazine [6] 22. 245) auf Grund derselben berechnete Anzahl von Elektronen im Atom nicht die von diesem Autor angegebene Genauigkeit in Anspruch nehmen kann. (Philos. Magazine [6] 30. 105—12. Juli 1915. [4/12. 1914.] Sheffield. Univ.) BYK.

G. H. Livens, *Über die Elektronentheorie der metallischen Leitung. III.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 29. 425; C. 1915. I. 1043.) Die LORENTZsche Theorie der metallischen Leitung wird im allgemeinen entwickelt u. auf stationäre elektrische und Wärmeströmungen, auf den Halleffekt, sowie auf einige optische Phänomene angewandt. (Philos. Magazine [6] 30. 112—24. Juli 1915. [7/12. 1914.] Sheffield. Univ.) BYK.

St. Sachs, *Über die stille Entladung in Gasen bei Atmosphärendruck.* Es wurde die stille Entladung bei Atmosphärendruck in Luft, Sauerstoff, Kohlensäure, Stickstoff, Wasserstoff und Neon-Heliumgemisch durch Messung der scheinbaren Kapazität einer das betreffende Gas im Entladungsraum enthaltenden SIEMENSSchen Ozonröhre verfolgt. Zur Messung der scheinbaren Kapazität, die ein Maß für die Stärke des durch die Gasschicht fließenden Leitungsstromes liefert, ist eine Brücken-anordnung benutzt worden, wobei die Ozonröhre mit Induktorium und Wechselspannung betrieben wurde. In H_2 und in O_2 -freiem N_2 sind die Werte der scheinbaren Kapazität unabhängig von der Durchströmungsgeschwindigkeit und auch davon, ob sie bei zu- oder abnehmenden Spannungen gemessen werden. Durch Einsetzen der bei verschiedenen Spannungen gemessenen scheinbaren Kapazität in eine aus der WARBURGSchen Theorie der Ozonröhre (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 20. 382) folgende Gleichung erhält man für das Minimumpotential jedes dieser Gase ganz gut übereinstimmende Werte. Im Falle des Ne-He-Gemisches, wo es möglich war, im Verhältnis zum Anfangspotential sehr hohe Spannungen anzulegen, nähern sich die Werte der scheinbaren Kapazität allmählich demjenigen Wert, den man beim Ersetzen des Gases durch Hg erhält, wie es auch die WARBURGSche Theorie verlangt. Bei Luft, O_2 und CO_2 , wo sich chemische Prozesse unter Wrkg. der stillen Entladung abspielen, sind die Werte der scheinbaren Kapazität von der Durchströmungsgeschwindigkeit des Gases abhängig. Hierdurch wird die Gasleitung stark begünstigt. Die Anwesenheit der neu entstehenden Prodd. im Entladungsraum wirkt aber im allgemeinen auf die Entladung hemmend. Die begünstigende Wrkg. der chemischen Prozesse auf die stille Entladung kann sich daher nur dann stark bemerklich machen, wenn man schnell genug die neu entstehenden gasförmigen Prodd. aus dem Entladungsraum entfernt und frisches reaktionsfähiges Gas einführt. (Ann. der Physik [4] 47. 886—926. 3/9. [7/7.] Frankfurt a. M.) BYK.

Josef Maria Eder, *Über farbenempfindliche Platten zur Spektrumphotographie im Infrarot, Rot, Gelb und Grün*. Vf. untersucht die spektrale Verteilung der Sensibilisierung für wss. Lsgg. von Dicyanin, Dicyanin A, Pinachromblau, Pinachromviolett, Pinacyanoblau, Pinacyanol, Pinachrom, Orthochrom und Pinaverdol mit und ohne Zusatz von NH_3 . Die Sensibilisierung wird für Infrarot bis Rot am besten mit ammoniakalischem Dicyanin A oder Dicyanin ohne NH_3 vorgenommen; ein breiteres Sensibilisierungsband, das aber nicht ganz soweit nach Infrarot reicht, aber sich andererseits weiter gegen Orange erstreckt, liefert ammoniakalisches Dicyanin. Von der Grenze des Infrarots und Dunkelrots bis über Gelb wirkt Pinachromblau am günstigsten, und zwar auch ohne NH_3 , obschon dieses die Empfindlichkeitssteigerung befördert. Von Gelb über Grün im Anschluß an Blau und Violett wirkt Pinaverdol am besten. Mit diesen Farbensensibilisatoren kann man das ganze sichtbare Spektrum einschließlich Infrarot (bis λ 850 $\mu\mu$ oder 890 $\mu\mu$) ohne Schwierigkeit mittels der Spektrumphotographie erschließen. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien IIa. 124. 10 SS. 21/8. [20/5.] Wien. K. K. Graphische Lehr- und Versuchs-Anstalt; Sep. v. Vf.) BYK.

F. M. Jaeger, *Untersuchungen über Pasteurs Prinzip der Beziehung zwischen molekularer und physikalischer Dissymmetrie*. Nach der ursprünglichen Auffassung von PASTEUR ist für die optische Aktivität nicht die Anwesenheit vier chemisch verschiedener Molekülgruppen um das Zentralatom herum erforderlich, sondern jede Konfiguration, in welcher keine Symmetrieebenen vorkommen, gibt die Möglichkeit von Spiegelbildisomeren. Doch ist es auffällig, daß in den Fällen, in denen nicht die eigentliche VAN'T HOFFSche Spiegelbildisomerie vorhanden ist, der Enantiomorphismus der Krystallformen meist schwer oder gar nicht nachzuweisen ist. Als Beispiele hierfür dienen dem Vf. die *Luteotriäthylendiamincobaltisalze*. Er bestimmte die spezifischen Drehungen der Bromide, Jodide, Nitrate, Perchlorate und Rhodanide. Die Rotationsdispersion ist eine außerordentlich große. Dagegen trat ein Enantiomorphismus der festen Krystalle nur bei den Nitraten und Perchloraten auf, während bei den Jodiden und Rhodaniden wahre holoeidrische Symmetrie nachgewiesen wurde. Die krystallographischen Messungen an den einzelnen Krystallen wurden durch Röntgenogramme ergänzt. (Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam 17. 1217—36; 18. 49—75. 3/6. 13/7. [27/3. 23/4.] Groningen. Anorgan. u. physikal.-chem. Univ.-Lab.; Sep. v. Vf.) BYK.

Hermann Senftleben, *Über die Zahl der Emissionszentren der in Flammen leuchtenden Metalldämpfe und die Beziehungen dieser Zahl zur Helligkeit der ausgesandten Spektrallinien*. (Breslauer Dissertation.) Die magnetische Drehung der Polarisationssebene im leuchtenden Na-Dampf wurde an den D-Linien mit möglichster Exaktheit gemessen. Bei der Prüfung der drei hierzu möglichen Methoden ergab sich: Die Methode der gekreuzten Nikols ist, da sie nur in einem kleinen Meßbereich einigermaßen genaue Resultate liefert, zu sehr exakten Messungen nicht brauchbar. Die Methode des Quarzdoppelkeils läßt ebenfalls keine sehr hohe Meßgenauigkeit zu und erlaubt nur Unterss. in solchen Abständen von der Absorptionslinie, bei denen sich die Drehung mit der Wellenlänge so stark ändert, daß selbst bei dem vom Vf. benutzten mittelstarken Gitter in dritter Ordnung und bei engstem Spalt die Resultate eine merkliche Abhängigkeit von der spektralen Auflösung zeigen. Die Methode der SAVARTSchen Platte ist von diesem Fehler frei, da sie Messungen in größerem Abstände von der Absorptionslinie gestattet, und läßt außerdem eine hohe Meßgenauigkeit zu. Mittels dieser Methode wurde die VOIGTSche Theorie der magnetischen Drehung (VOIGT, Magneto- und Elektrooptik, Leipzig 1908, S. 132) der Polarisationssebene bei nicht großer Annäherung

an die Absorptionslinie sehr genau bestätigt. Nach dieser Theorie konnte die Größe $\rho = 4\pi N(e^2/m)$, wo N die Anzahl der Emissionszentren pro Volumeneinheit ist, berechnet werden. Die bei den größten und kleinsten DD. erhaltenen Werte sind: $\rho_{D_1} = 332,5 \cdot 10^{21}$; $\rho_{D_2} = 680,5 \cdot 10^{21}$, bzw. $\rho_{D_1} = 2,46 \cdot 10^{21}$; $\rho_{D_2} = 5,17 \cdot 10^{21}$. Die Beziehung zwischen Flammenhelligkeit und Zahl der Emissionszentren wurde quantitativ untersucht u. das von R. LADENBURG u. F. REICHE (Ann. der Physik [4] 42. 181; C. 1913. II. 1545) theoretisch aufgestellte Gesetz, daß bei konstanter Dämpfung u. nicht zu kleiner DD. die Helligkeit proportional der Quadratwurzel aus der Zahl der Emissionszentren sei, sehr genau bestätigt. Auf Grund von Absorptionsmessungen läßt sich die Abhängigkeit der Flammenhelligkeit von der Zahl der leuchtenden Zentren auch für sehr kleine DD. bestimmen. Durch Verb. dieser Messungen mit den oben besprochenen konnte die Zahl der Emissionszentren auch für beliebig kleine DD. ermittelt werden, bei denen eine direkte Messung durch die magnetische Drehung der Polarisationssebene nicht mehr möglich war. Durch Messung der Helligkeit und Zahl der leuchtenden Teilchen bei etwas variierten Flammentemp. wurde festgestellt, daß eine Variation der absoluten Flammentemp. von nur 1,5% eine Änderung der Zahl der Emissionszentren von 25% hervorruft. Das Verhältnis der Zahlen der die beiden D-Linien emittierenden Zentren ergab sich mit einer Genauigkeit von einigen Prozenten gleich 2 und zeigte keinerlei Änderung mit der DD. u. Temp. der Flamme innerhalb der untersuchten Grenzen. (Ann. d. Physik [4] 47. 949—1000. 3/9. [14/7.] Breslau. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

F. M. Jaeger, *Über eine neue Erscheinung, die die Beugung von Röntgenstrahlen in doppelbrechenden Krystallen begleitet.* Die Theorie führt zu dem Resultat, daß nicht alle Symmetrieunterschiede von Krystallen in den Röntgenbildern in Erscheinung treten. So sollen rechts- und linksdrehende Antipoden das gleiche Röntgenogramm zeigen. Diese Folgerungen bestätigen sich an den einfach brechenden Krystallen. Bei doppelbrechenden Krystallen wie Natriumammoniumtartratettrahydrat, Hambergit $[\text{Ba}_2(\text{OH})\text{BO}_3]$, Benitoit, $\text{BaTiSi}_3\text{O}_{10}$, ist das nicht mehr der Fall. Vielmehr verschwinden hier im Röntgenbild gewisse Symmetrieelemente, so daß ein geometrisch unmöglicher Komplex von Symmetrieeigenschaften resultiert. Eine Erklärung für diese Erscheinung wird zunächst nicht gegeben. (Koninkl. Akad. van Wetensch. te Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 17. 1204—17. 3/6. [27/3.] Groningen. Physik. u. Anorgan.-chem. Lab. d. Univ.) BYK.

F. Voltz, *Zur Frage der Härtemessung der Röntgenstrahlen auf photographischem Wege.* (Vgl. folg. Ref.) Vf. kommt auf Grund eigener Verss. zu dem Ergebnis, daß photographisch festgelegte Härtegrade selbst bei Ausschaltung subjektiver Ablesefehler durchaus nicht einwandfrei sind; die Werte hängen vielmehr vom Plattenmaterial und der Entwicklerzus. ab. Diese Erkenntnis ist insbesondere von Wichtigkeit für die medizinische Praxis und legt es nahe, nach Möglichkeit die photographische Härtemessung ganz zu eliminieren. (Physikal. Ztschr. 16. 306—8. 15/8. [19/7.]) BUGGE.

F. Voltz, *Über die Verwendbarkeit des Selens zu Röntgenstrahlenenergiemessungen.* (Vgl. S. 219.) Es ist FÜRSTENAU zwar gelungen (vgl. S. 734), das Trägheitsmoment einer Selenzelle durch geeignete Zellenwahl auszuschalten; die Erscheinung der selektiven Absorption darf aber als den Seleneffekt wesentlich bestimmendes Moment nicht außer acht gelassen werden, da sie die Werte stark beeinflussen kann. Vf. beharrt daher bei seiner Ansicht, daß Selen sich zu praktischen Röntgenstrahlenenergiemessungen nicht eignet. Für andere Meßzwecke, z. B. für die

Strahlenmessung im ultravioletten Spektrum, dürfte die Konstruktion des Selenzellentypus von FÜRSTENAU sich als wertvoll erweisen. (Physikal. Ztschr. 16. 308—11. 15/8. [25/7.]) BUGGE.

Alfred J. Ewart, *Eine vergleichende Studie über Oxydation durch Katalysatoren organischen und anorganischen Ursprungs*. Auf Grund eingehender Unters. der Oxydasewirkung verschiedener Salze von Cu, Fe, Cr, Mn, Pb usw. auf Guajac, p-Phenylendiamin, Hydrochinon, Pyrogallol, Gallussäure, Tannin und Tyrosin wird geschlossen, daß die Übereinstimmung zwischen der Wrkg. organischer und der anorganischer Oxydasen (vgl. BERTRAND, C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 1355; C. 97. II. 177) eine sehr weitgehende ist. Die der Metallsalze schwankt je nach der Säureverbindung und ist bei gewissen Salzen, wie den Ferro- und Ferricyaniden, Phosphaten und Chromaten der S., nicht der Base zuzuschreiben; sie kann in Ggw. von Beschleunigern, wie Chloriden und Phosphaten von Na oder K, beschleunigt, durch verschiedene Antagonisten verzögert oder verhindert werden. Zusatz eines Beschleunigers kann eine „Peroxydase“ dazu bringen, daß sie auch ohne H_2O_2 wirkt. Dies gilt sowohl für organische als für anorganische Oxydasen, und auch die Best. der wirksamen Minimalmenge zeigt die nahe Verwandtschaft beider, ähnlich wie nach ARMSTRONG hydrolysierende Agenzien aus beiden Klassen nahe übereinstimmen.

Im allgemeinen variieren beide Klassen von Oxydasen zwischen starken und schwachen. Jene bewirken direkte Oxydation mittels des in einer wss. Lsg. gel. O_2 , die schwachen können O aus labilen Verbb., wie H_2O_2 , übertragen oder gel. O_2 in Ggw. von Beschleunigern benutzen. Dazwischen gibt es Zwischenstufen der Wirksamkeit. Es ist daher kein Grund, Oxydasen und Peroxydasen als bestimmte Fermentklassen zu sondern, und Peroxyde sind nicht notwendig bei allen Oxydationen beteiligt, wohl aber das W. Die angebliche Trennung von Oxydase und Peroxydase durch fraktionierte Fällung mit A. kann auch lediglich das Ergebnis einer Abschwächung sein. Eine Oxydase kann als „Peroxydase“ gegenüber gewissen Oxydationsmitteln wirken oder durch Schwächung zu einer solchen werden. Metallische Oxydasen wirken wie Fermente insofern, als eine kleine Menge beträchtliche Oxydation hervorrufen kann, besonders in Ggw. von Beschleunigern, wie $NaCl + CuSO_4$, $Na_2HPO_4 + K_3Fe(CN)_6$ usw., und als die Oxydase als Zwischenglied in der chemischen Umsetzung zu wirken scheint.

H_2O_2 kann die Wrkg. der Oxydasen beeinflussen, a) durch Lieferung eines Vorrats von labilem O, b) durch Verwandlung einer schwachen Oxydase in eine starke (Ferro- in Ferrisalz, Ferro- in Ferricyanid), c) als Beschleuniger, d) in einigen Fällen auch antagonistisch. Verschiedene Salze können als Beschleuniger wirken (Na- und K-Salze von HCl, HBr, H_3PO_4) oder als Hinderer ($BaCl_2$, NaF, organische oder anorganische SS.); in einigen Fällen kehrt sich die Wrkg. der ersten mit zunehmender Konzentration um, auch kann eine Substanz, die mit einem Oxydationsmittel beschleunigt, mit einem anderen als reduzierendes Agens wirken ($CuSO_4 + NaCl$ auf Indigecarmtn).

Starke Metallgifte halten die Wrkg. organischer Oxydasen an oder zerstören sie (Apfel, Kartoffel, Möhre, Pastinake), wenn unmittelbare Berührung oder schnelle Durchdringung gesichert ist. Diese Oxydasen sind daher möglicherweise Proteide mit oder ohne Metalloxydasen in basischer oder saurer Bindung.

Ausdrücke, wie „Peroxydase“, „Katalase“, „Önoxydase“ oder „Tyrosinase“ sind als Bezeichnung spezifischer Substanzen, Fermente oder Fermentgruppen unbedeutend; die „Tyrosinase“ der Kartoffel ist auch eine „Katalase“, „Peroxydase“, „Pyrogallase“, „Hydrochinonase“ und „p-Phenylendiaminase“. Man kann Ausdrücke brauchen, wie Katalase- oder Peroxydase-Wrkg., und Namen wie Laccase,

Russulase usw. als zeitweilige Bezeichnung des Ursprungs von Substanzen, deren chemische Natur man noch nicht kennt; die Benennung nach Oxydasewirkung allein ist aber nicht zu empfehlen, da sie nur eine von vielen Eigenschaften ist. Auf Grund des Vergleiches mit Metalloxydasen kann nicht einmal die Annahme spezifisch unterschiedener Klassen von Pflanzenoxydasen (Phenolasen, Aminoxydasen usw.) als gesichert gelten.

Na- und K-Salze der HCl und H_2PO_4 , die als Beschleuniger der Oxydasen wirken, mögen spezielle Oxydationen oder auch die Atmung im allgemeinen beeinflussen, so vielleicht stimulierende oder regelnde Wrk. im Pflanzenstoffwechsel haben. Überhaupt ist die anregende Wrkg. vieler Metallsalze auf das Wachstum vielleicht teilweise auf ihre Oxydasewrkg. zurückzuführen.

Im einzelnen ergaben die Unterss. noch folgendes: Ursoltartrat färbt verholzte Zellwände rot oder rotbraun. Dies ist keine Oxydaserk., sondern eine empfindliche Probe auf *Lignin*, besonders wertvoll für den Nachw. von Holzelementen im Pfl. pengewebe. — Chlf. und in schwächerem Grade Ä. verzögern oder hindern die Wrkg. von *Katalase*, nicht die von Oxydase; nach längerem Kontakt werden aber die organischen Oxydasen langsam geschwächt und zerstört. — Freimachen von J aus KJ kann als Probe auf Oxydasen in lebenden Geweben dienen, zeigt aber nicht das Bestehen irgend einer Fähigkeit zur Erzeugung von Peroxyden an. — Trockne organische Oxydasen können ihre Eigenschaften 3 Wochen und länger, Glycerinextrakt 5 und mehr Monate behalten. Wo organische Oxydasen durch Kochen zerstört werden, ist dies wahrscheinlich das Ergebnis von Eiweißkoagulation. — Die Oxydasen der roten Rübe und der Kartoffel scheinen nahe verwandt und gehören zu den stärksten Pflanzenoxydasen, zu denen wohl Ferrisalze und Ferricyanide die nächsten Analogien aufweisen. Die Apfeloxydase könnte als schwächere Oxydase desselben Typus gelten unter der Annahme, daß ihre Wrkg. auf Gerbsäure der Ggw. eines Phosphatbeschleunigers zuzuschreiben ist. Die Oxydasen der Möhre und der Pastinake sind etwas schwächer, wirken aber noch auf Guajac ohne H_2O_2 . Noch schwächer ist Malzdiastase und erst recht Papain, und Pepsin zeigt nur noch schwache „Peroxydase“-Rk. mit Guajac. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 88. 284—320. 1/12. [14/1.] 1914. Melbourne.) SPIEGEL.

Anorganische Chemie.

Georges Lemoine, *Katalyse des Wasserstoffperoxyds in homogener Flüssigkeit durch Säuren und Alkalien*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 9; C. 1912. II. 682.) Die Verss. wurden in der gleichen Weise, wie l. c. angegeben, ausgeführt. Ermittelt wurde in erster Linie die Dauer τ der Halbzers. Die Reaktionsgeschwindigkeit zeigte, in der Mehrzahl der Fälle an 30%ig. H_2O_2 und einigen Tausendstel des Katalysators gemessen, gute Übereinstimmung mit der einfachen

$$\text{Formel: } d \frac{v}{p} = K' \left(1 - \frac{v}{p}\right) dt.$$

Einw. der Säuren auf H_2O_2 . Die Verss. wurden mit 30%ig. H_2O_2 und HCl, bezw. H_2SO_4 bei 65° ausgeführt. Der Einfluß der SS. ist ein deutlich verzögernder, selbst wenn die Fl. nur einige $\frac{1}{10}$ % S. enthält. Die Verzögerung in der Zers. des H_2O_2 ist um so größer, je saurer die Fl. ist, ohne daß aber eine Proportionalität vorhanden ist. Diese für die Praxis wichtige verzögernde Wrkg. der SS. läßt sich mit der Affinität der SS. für das W. erklären.

Einw. der Alkalien auf H_2O_2 . Die Verss. wurden mit KOH, NaOH und LiOH bei 65, 35 und 9° ausgeführt. Ein Zusatz von $\frac{1}{100}$ Alkali genügt, um die Zers. des H_2O_2 beträchtlich zu beschleunigen; sehr auffällig ist diese Beschleunigung,

wenn 3‰ und mehr Alkali zugegen sind. Bei einem mol. Verhältnis von H_2O_2 : 0,013 Alkali beträgt der Wert τ bei 30‰ig. H_2O_2 und 65° für KOH 0,6, für NaOH 0,7, für LiOH 0,8 Stdn., gegenüber einem normalen Wert von 3,2 Stdn. ohne Katalysator. Bei einem mol. Verhältnis von 0,026 beträgt der Wert τ für KOH 0,24, für NaOH 0,25 Stdn.

Einw. von Na_2O_2 auf H_2O_2 . Ein Zusatz von 0,056 g Na_2O_2 zu 29,26‰ig. H_2O_2 bei 65° lieferte für τ den Wert 0,4 Stdn. Na_2O_2 ist also ein Katalysator von gleicher Güte wie NaOH. Die beschleunigende Wrkg. der Alkalien auf die Zers. des H_2O_2 läßt sich durch die B. eines Peroxyds erklären. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 47—51. [19/7.*].) DÜSTERBEHN.

G. Cesàro, *Betrachtungen über die Zusammensetzung der Sulfosalze*. Ein Sulfosalz ist die Verb. eines Sulfanhydrids, $R^{III}_2S_3$ oder $R^V_2S_5$, mit einer Sulfobase, hat also die Formel $R^{III}_2S_3 \cdot mR^II S$, worin $R^{III} = As^{III}, Sb^{III}, Bi^{III}, Fe^{III} \dots$ und $R^II = Cu_2^{II}, Pb^{II}, Hg^{II} \dots$ ist. Vf. will zeigen, welche Strukturformeln der allgemeinen Formel $As_2S_3 \cdot mR^II S$ entsprechen. m ist dabei die auf 1 Mol. des Sulfanhydrids kommende Molekülzahl der Sulfobase u. wird als „Basizität“ des Sulfosalzes bezeichnet, welche zwischen $\frac{1}{3}$ und 12 schwankt. Ausgehend von der die Orthosulfosalze ($m = 3$) liefernden S., H_3AsS_3 , werden die Fälle $m < 3$ (Eliminierung von H_2S), $m > 3$ [B. der zweiwertigen Gruppe (R^{II}_2S) aus zwei Gruppen $-R^{II}-SH$ durch Entfernung von H_2S und Eintritt jener Gruppe als basisches Radikal in das Sulfosalz] und $m > 6$ (Entfernung von H_2S aus 4, 5 und mehr Gruppen $-R-SH$) durchgesprochen. Ist das Metall einwertig (Ag) u. wird $m > 3$, so wird die Konstruktion von Formeln basischer Salze unmöglich, man muß dann annehmen, daß Ag als zweiwertige Gruppe Ag_2 , ($-Ag^{II}-Ag^{II}-$) eintritt. Bei allen diesen Erörterungen wird auf die natürlichen Mineralien eingegangen, insbesondere werden noch die silberführenden Pyrite, Pyrrhotine und der Berthierit besprochen, sowie die Generalformel eines Sulfosalzes aufgestellt. Schließlich werden die natürlichen Sulfosalze vom Typus $R^{III}_2S_3 \cdot mR^II S$ unter Beifügung der jeweiligen Generalformel in folgende Gruppen geteilt: Polysalze ($m < 1$), Metasalze ($m = 1$), intermediäre Salze zwischen den Meta- u. Pyrosalzen ($1 < m < 2$), Pyrosalze ($m = 2$), intermediäre Salze zwischen den Pyro- und Orthosalzen ($2 < m < 3$), Orthosalze ($m = 3$), silberführende Pyrite [molekulare Mischungen eines Polysalzes ($m = \frac{1}{3}$) mit einem Orthosalz], basische Sulfosalze ($3 < m \leq 4$) und perbasische Sulfosalze ($5 \leq m \leq 12$). (Bull. Soc. franç. Minéral. 38. 38—74. Jan.-Febr.) ETZOLD.

Thomas B. Merton, *Über ein dem Kohlenstoff zukommendes Spektrum und seine Beziehung zu den Wolf-Rayetsternen*. Die Spektren der von WOLF und RAYET entdeckten Sterne enthalten außer Linien, die dem Wasserstoff und Helium zuzuschreiben sind, eine Anzahl noch nicht identifizierter Linien. Vf. hat beim Durchgang hochkondensierter Entladungen durch Vakuumröhren mit Wasserstoff und Helium bei ziemlich niedrigem Druck und Anwendung von Elektroden aus Graphit oder Kohle ein Spektrum beobachtet, dessen Hauptlinien mit den noch nicht identifizierten Linien des Spektrums der WOLF-RAYETSchen Sterne zusammenfallen. Einzelheiten im Original. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 91. 498 bis 503. 2/8. [3/6.] London. Univ. King's Coll.) BUGGE.

R. J. Strutt, *Beobachtungen über die Fluoreszenz und Resonanz von Natriumdampf*. II. (Vgl. S. 261.) Wird Natriumdampf mit dem Licht der zweiten Linie der Hauptserie von der Wellenlänge λ 3303 bestrahlt, so emittiert es die Fluoreszenzstrahlung der D-Linie, des ersten Gliedes der Hauptserie. Erregung durch

ultravioletes Licht anderer Wellenlänge ruft nicht die Emission der D-Linie hervor. Wird nur eine Komponente des ultravioletten Dupletts 3303 erregt, so wird nicht nur eine der D-Linien emittiert, sondern beide, und zwar in annähernd gleicher Intensität. Es erwies sich als unmöglich, durch Erregung bei λ 3303 eine Resonanzstrahlung der gleichen Wellenlänge oder eine fluorescente Emission der Untererienlinien hervorzurufen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 91. 511—23. 2/8. [12/6.] South Kensington. Imp. Coll.)

BUGGE.

J. Arvid Hedvall, *Über die Bildung isomorpher Mischkrystalle zwischen CoO MnO und zwischen CoO und NiO*. I. $\text{CoO} + \text{MnO}$. Das MnO krystallisiert regulär in Oktaedern und Würfeloctaedern. Dieselben Ausbildungsformen wurden beobachtet beim Glühen von Manganoxydul, Manganearbonat oder -oxalat in einer KCl-Schmelze bei Luftabschluß. Die Farbe der Krystalle schwankt zwischen Hellgrün und Graugrün. Sie sind in den Mikroskoppulverpräparaten sehr gut durchsichtig, zumeist aber nicht allzu wohl ausgebildet. Sie waren, wenn die Erhitzung so weit getrieben wurde, daß das KCl sich größtenteils verflüchtigt hatte, mit einer großen Menge bräunlicher Krystalle vermischt. Diese bestehen aller Wahrscheinlichkeit nach aus Mn_2O_4 . Aus den auf ca. 1100° erhitzten Oxydgemischen von $\text{CoO} + \text{MnO}$ unter Zusatz von viel KCl entstehen als Glühprod. Mischkrystalle von CoO und MnO. Mit steigendem CoO-Gehalt ändert sich die Farbe der Mischkrystalle von der blaß- bis gelblichgrünen MnO-Farbe durch ausgesprochenes Gelbgrün, Bräunlichgrün und Grünbraun sukzessiv in reines CoO-Rot. Das sichergestellte Mischkrystallgebiet lag etwa zwischen 26 und 76% CoO, indessen darf wohl auf eine lückenlose Mischbarkeit geschlossen werden. — II. $\text{CoO} + \text{NiO}$. NiO-Krystalle wurden durch mehrmalige Erhitzung auf etwa 1000° aus amorphem NiO oder $\text{Ni}(\text{OH})_2$ mit großem KCl-Überschuß dargestellt. Das Pulver ist gelblichgrün. Die Krystalle sind sehr klein, erwiesen sich aber als sehr gut ausgebildete Würfeloctaeder. D. 745. Es wurde ein Gemisch von CoO und NiO mit großem Überschuß an KCl auf etwa 1100° erhitzt. Die Körner waren dunkler grün gefärbt mit einem ausgesprochenen Stich ins Braune. Das Ergebnis macht die Vermutung einer Mischkrystallbildung sehr wahrscheinlich, ebenso, daß das Mischkrystallgebiet lückenlos ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. 92. 381—84. 15/7. [2/6.] Uppsala. Chem. Lab. d. Univ.)

BLOCH.

Spencer Umfreville Pickering, *Metalverbindungen von Kobalt und Nickel*. Die Unters. von Metallverb. (Journ. Chem. Soc. London 105. 464; C. 1914. I. 1548) wurde auf Co und Ni ausgedehnt, die sich ähnlich wie Cu und Fe verhalten. Die neuen Verb. sind wieder durch große Farbtiefe und Löslichkeit ausgezeichnet und enthalten das Metall im Anion. Die Stärke der Farbe von Lsgg. anorganischer Salze ist von der Verdünnung unabhängig, die von Lsgg. organischer Salze nimmt mit wachsender Verdünnung ab. Bei den Co-Verb. beträgt die wahre Farbintensität etwa das 20-fache des Chlorids, bei den Ni-Verb. aber nur das 1,5-fache. Die n. Citrate des Co und Ni lösen sich in h. konz. wss. Kaliumcitrat; ist das Verhältnis $\text{K}_4\text{Me}''(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3$ erreicht, so scheiden sich diese Salze in kleinen, weißen Krystallen ab, die durch W. rot oder grün gefärbt werden und sich langsam in W. zu dunklen Lsgg. auflösen, die das Metall im Anion enthalten. Das Co-Salz löst sich bei 10° zu 3,04 g Co in 100 ccm, das Ni-Salz zu 3,9 g Ni. Die dem LUFFSchen Salz entsprechenden Co- und Ni-Verb. konnten nicht erhalten werden. Beim Digerieren der Carbonate mit mehrbasischen Oxyssäuren entstehen zuerst Metallverb., die durch Fällen mit A. als Emulsionen oder beim Eindampfen als glasige oder schuppige Stoffe gewonnen werden und in W. sl., bisweilen unbegrenzt, wenn auch langsam, l. sind; sie sind im trockenen Zustande bis auf die

Tartrate beständig, verwandeln sich aber in Lsg. in die fast unl., krystallisierenden, n. Salze. Als Metallverb. unterscheiden sie sich von den n. Salzen durch ihren Wassergehalt, doch läßt sich der Entwässerungspunkt bei den Co- und Ni-Verb. nicht so leicht wie beim Cu bestimmen. Die *Weinsäureverb.* gehen so schnell in die krystallisierten Salze über, daß die amorphen Stoffe nicht dargestellt werden konnten; dasselbe gilt für die *Traubensäure*. *Traubensaures Co* besteht in zwei metameren Formen: aus der h., roten, wss. Lsg. scheiden sich carminrote, rhombische Tafeln mit $1\text{H}_2\text{O}$, bei 140° wasserfrei, bei 10° zu $0,027\text{ g Co}$ in 100 ccm l. , ab, die sich beim Kochen mit W. in unregelmäßige, bräunliche Krystalle mit $3\text{H}_2\text{O}$, bei $100\text{--}150^\circ$ $2\text{H}_2\text{O}$, bei 190° wasserfrei, bei 10° zu $0,01\text{ g Co}$ in 100 ccm l. , verwandeln; das V. zweier Formen kann damit erklärt werden, daß einmal je 1 Mol. der beiden aktiven Salze wie bei Salzen mit einwertigem Metall miteinander verbunden sind, das andere Mal aber die beiden Säurereste durch die beiden Co verknüpft sind; das Ni-Salz ist der roten Form isomorph. In *Äpfelsäure* löst sich CoCO_3 zu einer tiefroten Lsg., aus der A. eine rote Emulsion mit $5\text{H}_2\text{O}$, bei 140° $4\text{H}_2\text{O}$, ll., fällt; bei langem Digerieren löst sich erheblich mehr CoCO_3 ; A. fällt nun eine basische Verb. $\text{Co}_4\text{H}_5\text{O}_4, \text{CoO}$ als Emulsion, welche nach dem Trocknen bei 100° ein amethystfarbiges Pulver mit $5\text{H}_2\text{O}$, bei 140° $4\text{H}_2\text{O}$, ll., bildet. Die neutrale Verb. geht in W. langsam in das n. Malat mit $2\text{H}_2\text{O}$ bei 100° , bei 150° (geringe Zers.) wasserfrei, löst sich bei 10° zu $0,14\text{ g Co}$, über. Beim Ni entsteht sofort viel n. Malat mit $3\text{H}_2\text{O}$ (135°), löst sich bei 10° zu $0,02\text{ g Ni}$ in 100 ccm ; A. fällt aus der Lsg. eine Nickelverb. mit $1\text{H}_2\text{O}$ bei 100° , bei 140° wasserfrei, ll., aus deren Lsg. beim Eindampfen meist das n. Salz, nur gelegentlich eine grüne Gallerte erhalten wird. Eine Lsg. von CoCO_3 in *Citronensäure* scheidet nur langsam n. Citrat, kleine Krystalle mit $2\text{H}_2\text{O}$ (100°), bei 150° wasserfrei, löst sich zu $0,08\text{ g Co}$ in 100 ccm , ab; A. fällt aus der Lösung eine Co-Verb. als Emulsion, $4\text{H}_2\text{O}$ (100°), $3\text{H}_2\text{O}$ (150°), sl.; beim Eindampfen der Lsg. erhält man Schuppen mit $2\text{H}_2\text{O}$ (100°), wasserfrei bei 150° . Bei langem Digerieren löst sich ein Überschuß von 20% CoCO_3 ; nun fällt A. die basische Verb. $\text{Co}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot \text{CoO}$, deren Lsg. beim Eindampfen dunkelpurpurne Schuppen hinterläßt. In Ggw. von überschüssiger S. entsteht das saure Salz $\text{Co} \cdot \text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, das sich bei 10° zu $0,2\text{ g Co}$ in 100 ccm löst. Aus der Lsg. des NiCO_3 fällt A. eine Emulsion der Zus. $\text{Ni}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$; beim Eindampfen der Lsg. bleibt ein dunkelgrüner, spröder Rückstand; beim Stehen der Lsg. krystallisiert das n. Salz in kleinen Nadeln mit $2\text{H}_2\text{O}$ (100°), bei 140° wasserfrei, löst sich sehr langsam zu $0,28\text{ g Ni}$ in 100 ccm ; mit überschüssigem NiCO_3 entsteht ein basisches Salz oder die entsprechende Ni-Verb. Die Lsgg. beider Carbonate in *Glycerinsäure* geben auf Zusatz von A. Emulsionen, beim Eindampfen glasige Rückstände und bei langem Stehen Krystalle, die wohl die n. Salze sind.

Bei Zusatz der K-Salze der Oxysäuren zu CoCl_2 oder NiCl_2 entstehen zuerst unter Farbvertiefung Metallverb., die durch Verdünnen oder Erwärmen wieder gel. werden können; diese gehen, bei kleinen Löslichkeitsunterschieden nur langsam, in die n. Salze über. Überschüssiges Kaliumtartrat erzeugt $\text{K}_2\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$ mit $4\text{H}_2\text{O}$ (100°), bei 150° wasserfrei, zll. in W., wird durch sd. W. zers.; mit traubensaurem K wurden $\text{Co} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ (150°) und $\text{K}_2\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (150°), aber nur nebeneinander, erhalten. — Traubensaures Ni, rhombische Tafeln, löst sich bei 10° zu $0,013\text{ g Ni}$ in 100 ccm . — Die Äpfelsäureverb. sind so l., daß sie nicht gefällt werden; nach längerem Stehen krystallisieren die n. Salze oder die Doppelsalze fast vollständig. Ähnlich verhalten sich die Derivate der Citronensäure; $\text{K}_4\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$, weiß; $\text{KCo} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, rote Tafeln mit $4\text{H}_2\text{O}$, wird bei 100° wasserfrei, löst sich bei 10° zu $1,05\text{ g Co}$ in 100 ccm . — Die Co- und Ni-Salze dieser SS. lösen sich in Alkali; zwei Co-Verb., die früher beschriebenen

Cu-Verbb. entsprechen, konnten isoliert werden. (Journ. Chem. Soc. London 107. 942—54. Juli. [27/1.] Harpenden.) FRANZ.

Spencer Umfreville Pickering, *Metallverbindungen in Lösung*. (Vgl. vorst. Ref.) Die große Farbenintensität von Lsgg. organischer Cu-Salze und die Änderung der Intensität mit der Konzentration lassen sich durch das Nebeneinanderbestehen des schwach gefärbten n. Cu-Salzes und der etwa 20 mal so stark gefärbten Cu-Verb. erklären. Dasselbe gilt auch für Co-Salze. Beim Eindampfen der Lsg. entsteht die Form, an welcher die Lsg. am reichsten ist; aus den stark gefärbten Lsgg. erhält man in der Regel die Metallverb. Bei den Co- und Ni-Salzen erhält man meist amorphe Rückstände; Krystalle nur bei Co-Tartrat und -Malat und bei Co- und Ni-Tetrakaliumcitrat. Die B. glasiger und schuppiger Rückstände beweist zunächst nur die große Löslichkeit und den amorphen Zustand der Stoffe, dann aber auch die Verschiedenheit von den wl. und krystallisierten Salzen. Metallverb. und n. Salz können langsam ineinander verwandelt werden. Die Beständigkeit der Emulsionen der Metallverb. ist sehr verschieden. (Journ. Chem. Soc. London 107. 955—59. Juli. [1/4.] Harpenden.) FRANZ.

J. C. Mc Lennan und J. P. Henderson, *Ionisationspotentiale des Quecksilbers, Cadmiums und Zinks und Spektren dieser Elemente mit einer Linie und mit vielen Linien*. Nach FRANCK und HERTZ wird erhitzter Quecksilberdampf beim Durchgang von Elektronen mit einem etwas größeren Energiebetrag, als einem Potential von 4,9 Volt entspricht, zur Aussendung einer einzigen Spektrallinie (λ 2536,72 A.-E.) angeregt. Dies Ergebnis bildet eine interessante Anwendung der Quantentheorie, denn in der Beziehung $V \cdot e = h \nu$, worin $h = 6,6 \times 10^{-27}$ Erg Sek. ist, ist 4,9 Volt der Potentialabfall, welcher der Frequenz ν der Linie λ 2536,72 A.-E. entspricht. Wenn diese Beziehung allgemeine Gültigkeit hat, müßte man, vorausgesetzt, daß der Dampf eines Elements ein Einlinienspektrum gibt, aus der Frequenz dieser einen Linie den kleinsten Energiebetrag ableiten können, der zur Ionisierung der Atome dieses Elements erforderlich ist. Vf. zeigen, daß man in der Tat sowohl beim Quecksilber, als auch beim Zink und Cadmium ein nur aus einer Linie bestehendes Spektrum erhalten kann. Die Wellenlängen dieser Linien sind λ 2536,72 (Hg), 3075,99 (Zn) u. 3260,17 (Cd); die entsprechenden Mindest-Ionisationspotentiale sind 4,9, 3,74 und 3,96 Volt. Die kleinsten Bogenpotentialdifferenzen, bei denen Spektren mit vielen Linien auftreten, sind 12,5 (Hg), 11,8 (Zn) und 15,3 Volt (Cd). In bezug auf die theoretische Deutung der beobachteten Erscheinungen, die auf Anschauungen von J. J. THOMSON zurückgeht, muß auf das Original verwiesen werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 91. 485—91. 2/8. [28/5.] Toronto. Univ.) BUGGE.

P. Carles, *Beitrag zur Kenntnis des Cuprocarbonats*. Bei der Darst. der ammoniakalischen Kupferoxydlsg. durch abwechselndes Zuleiten von Luft und NH_3 zu Kupferspänen verlangsamt sich die B. des Kupferoxydammoniaks bald, so daß die Kupferspäne erneuert werden müssen. Der Grund dieser Erscheinung ist die gleichzeitige B. von Cupricarbonat aus der CO_2 der Luft. Da das Cupricarbonat in W. und NH_3 unl. ist, so bleibt es auf den Kupferspänen haften und entzieht dieselben der weiteren Einw. des Luftsauerstoffs. Vf. hat nun zufällig die Beobachtung gemacht, daß der Überzug von Cupricarbonat im Laufe der Zeit infolge einer Reduktionswrkg. des Metalles allmählich in Cuprocarbonat übergeht. Graugrünes, an der Luft ziemlich beständiges Pulver, unl. in reinem und ammoniakalischem W., l. in SS. unter starker Gasentw. Löst sich in HNO_3 unter Entw. braunroter Dämpfe zu einer bläulichen Fl., in HCl zu einer klaren, farblosen Fl.,

die auf Zusatz von W. einen reichlichen, weißen Nd. abscheidet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 163—64. 20/3.) DÜSTERBEHN.

Harold Pealing, *Über eine anomale Änderung der Elastizität von Phosphorbronze in Drahtform*. Die Torsionselastizität von Phosphorbronzedrähten ändert sich, wenn sie in einem Galvanometer als Aufhängedraht montiert sind, anfangs; dies ist aus Schwingungsbeobachtungen zu erkennen. Nach einigen Tagen ist ein stabiler Endzustand erreicht. Werden die Drähte vorher ausgeglüht, so wird dieser wesentlich schneller erhalten. (Philos. Magazine [6] 30. 203—7. Juli. Univ. Liverpool.) BYK.

Organische Chemie.

M. Bouvet, *Über einige symmetrische ditertiäre Glykole*. ZELINSKY hat das aus CH_3MgJ und Adipinsäureester entstehende Glykol nur sehr kurz beschrieben. Vf. hat daher die Einw. verschiedener Organomagnesiumverb. im Überschuß auf Adipinsäureäthylester eingehend studiert. — *Dimethyl-2,7-octandiol-2,7 (Tetramethylhexandiol)*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, aus CH_3MgJ und Adipinsäureäthylester, krystallisiert aus sd. W. mit 2 Mol. Krystallwasser in glänzenden, rechtwinkligen Blättchen, F. 59° , wasserfrei 92° , l. in Ä. u. A., l. in konz. H_2SO_4 ohne Färbung. — *Dichlor-2,7-dimethyl-2,7-octan*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CCl}(\text{CH}_3)_2$, aus der vorhergehenden wasserfreien Verb. und HCl-Gas in Toluollsg. bei 0° , weiße Krystalle von angenehmem, moschusartigem Geruch, F. 49° . Das gleiche Produkt bildet sich auch bei einstündiger Einw. der 10—12-fachen Menge Salzsäure auf das Dimethyl-2,7-octandiol-2,7 in der Kälte. — Diacetat des Dimethyl-2,7-octandiols-2,7, $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4$, aus dem Glykol u. Essigsäureanhydrid in Ggw. von Na-Acetat, Fl. von schwachem Geruch, Kp.₁₇ $150,5-151^\circ$. — *Dimethyl-2,7-octandien-2,7 (Tetramethylhexandien)*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18} = (\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$, aus dem obigen Dichlorid in alkoh. Lsg. und Pyridin bei 100° Fl. von schwach terpenartigem Geruch, Kp. $163,5-164,5^\circ$, l. in A. und Bzl., addiert in Chloroformlösung 4 Atome Brom.

Diäthyl-3,8-decandiol-3,8 (Tetraäthylhexandiol), $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ und Adipinsäureäthylester, große, weiße Rhomboeder aus A., F. $72-73^\circ$, l. in Ä., A. und Bzl., unl. oder swl. in W. — *Dipropyl-4,9-dodecandiol-4,9 (Tetrapropylhexandiol)*, $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_2$, aus Propylmagnesiumjodid und Adipinsäureäthylester, Krystalle aus A., F. 93° , ll. in Ä., A., Aceton; die Hauptmenge des Reaktionsprod. war fl. — *Tetraphenyl-1,1,6,6-hexandiol-1,6*, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$, aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ und Adipinsäureäthylester, weiße, geruchlose Krystalle aus A., F. $211,5^\circ$, l. in A., Amylalkohol, Toluol, Pyridin, Aceton, unl. in W., gibt mit konz. HCl keine, mit k. konz. H_2SO_4 eine orangefarbene Färbung unter gleichzeitiger B. einer bei 148° schm., sich mit konz. H_2SO_4 nur noch schwach gelb färbenden Verb. Aus Aceton krystallisiert das Tetraphenylhexandiol mit Krystallaceton. Im Gegensatz zum Benzopinakon und Anisylpinakon bleibt das Tetraphenylhexandiol beim Schmelzen unverändert. Durch sd. Eg. mit oder ohne Zusatz von 10% konz. HCl geht das Tetraphenylhexandiol in *Tetraphenylhexandien*, $\text{C}_{30}\text{H}_{48}$, grünlich reflektierende Krystalle, F. 108° , über, welches in Chloroformlsg. Brom unter B. eines nicht völlig rein zu erhaltenden Tetrabromids vom F. ca. 140° unter Zers. addiert. Dieses Tetraphenylhexandien liefert bei der Reduktion mittels Na in Amylalkoh. Lsg. *Tetraphenyl-1,1,6,6-hexan*, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$, weiße Krystalle aus A., F. 104° , bei der Oxydation mittels KMnO_4 in Acetonlsg. Benzophenon und Bernsteinsäure, welche letztere teilweise weiter zu CO_2 oxydiert wird.

Tetrabenzyl-1,1,6,6-hexandiol-1,6, $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{O}_2$, aus Benzylmagnesiumchlorid und

Adipinsäureäthylester, Krystalle aus Eg., Nadeln aus Aceton, F. 181,5—182°, l. in Aceton, weniger in sd. A., unl. oder swl. in W., wird durch konz. H_2SO_4 gelb gefärbt. — *Tetracyclohexyl-1,1,6,6-hexandiol-1,6*, aus Cyclohexylmagnesiumchlorid und Adipinsäureäthylester in sehr geringer Ausbeute, Krystalle aus Bzl., F. 158°, l. in Ä., A., Bzl., wird durch konz. H_2SO_4 nicht gefärbt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 202—16. 5/4. Asile de Vaucluse. Lab. v. A. VALEUR.) DÜSTERB.

Joh. A. Mandel und Carl Neuberg, *Darstellung einer scymnolschwefelsäureartigen Substanz. Cholesterinschwefelsäure. Cholesterinschwefelsäure*, $C_{27}H_{45} \cdot O \cdot SO_3H$, aus $C_{27}H_{45} \cdot OH$ und $Cl \cdot SO_3H$ in Ggw. von Pyridin. K-Salz. Aus 80%ig. A. zunächst Gallerte, nach 12 Stdn. Magma feiner Nadeln. F. 235° unter Aufschäumen, swl. in h. W. Na-Salz. Seideglänzende Nadeln, F. 163—164° (Zers.), leichter l. in W., l. in A. und CH_2O von 80%, wl. in Aceton, unl. in $CHCl_3$, CS_2 und Ä., $[\alpha]_D^{25} = -3,0^\circ$. NH_4 -Salz. F. gegen 185°. — Die Salze des Ba, Ca, Mg, Cu, Pb, Fe und Zn sind unl., die des Hg und Ag l. — Die Rk. von LIEBERMANN ist positiv, die von NEUBERG-RAUCHWERGER besonders in Eg.-Lsg., die von SAL-KOWSKI erst bei längerem Stehen oder beim Erwärmen. (Biochem. Ztschr. 71. 186 bis 195. Berlin-Dahlem. Chem. Abt. d. Kaiser WILHELM-Inst. f. experiment. Therapie.)

SPIEGEL.

K. Suto, *Über die Oxydation von Aminen*. Mit H_2O_2 in Ggw. von $FeSO_4$ liefert $C_2H_5NH_2 \rightarrow CH_3 \cdot CHO$, $C_6H_{11}NH_2 \rightarrow C_6H_9 \cdot CHO$, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot CHO$, $CH_2(OH) \cdot CH_2NH_2 \rightarrow CH_2(OH) \cdot CHO$, bzw. $CHO \cdot CHO$. Bei dem letzten Vorgang ist mittlere Temp., 30—50°, zweckmäßig, bei den anderen höhere. (Biochem. Ztschr. 71. 169—73. 20/8. 1915. [26/7. 1914.] Berlin-Dahlem. Chem. Abteil. des Kaiser WILHELM-Inst. f. experim. Therapie.)

SPIEGEL.

Carl Neuberg und Bruno Rewald, *Einfache Umlagerungen in der Reihe der Glykole und ihrer stickstoffhaltigen Abkömmlinge. II. Die Bildung von Propionaldehyd und Aceton aus Propylenglykol, Propylendiamin, Trimethylenglykol und Trimethylendiamin*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 67. 127; C. 1915. I. 605.) Die Umwandlungen erfolgten auch hier durch N_2O_3 bei den Aminen, durch H_2O_2 in Ggw. von $FeSO_4$ bei den Glykolen. Die beiden Isomeren, Propionaldehyd und Aceton, entstehen zumeist nebeneinander. Die Rkk. erfolgen schon bei Körpertemp. (Biochem. Ztschr. 71. 158—66. 20/8. Berlin-Dahlem. Chem. Abt. des Kaiser WILHELM-Inst. f. experim. Therapie.)

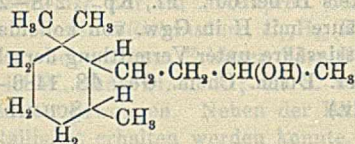
SPIEGEL.

A. Skita, *Über die katalytische Reduktion von Aldehyden und Ketonen. Herrn W. Ipatiew zur Antwort*. Nach IPATIEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3218; C. 1913. I. 150) läßt sich das Methyläthylacrolein in wss.-alkoh. Lsg. in Ggw. von Palladiumchlorür und Gummi arabicum mittels H weder bei gewöhnlicher, noch bei erhöhter Temp. (bis 100°) reduzieren; eine Wasserstoffaufnahme erfolgt hier ebenso wie beim Mesityloxyd erst bei hohen Drucken und hoher Temp. Diese Angaben IPATIEWS veranlaßten den Vf. zu einer Nachprüfung. Methyläthylacrolein, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CHO$, das aus Propionaldehyd nach HOPPE durch Einw. von NaOH oder nach LIEBEN und ZEISEL durch Einw. von Na-Acetat dargestellt wird, nimmt in wss.-alkoh. Lsg. beim Schütteln mit H in Ggw. von etwas $PdCl_2$ u. Gummi arabicum unter einem Überdruck von 1 Atm. bei Zimmertemp. 1 Mol. H in 1 Stunde auf; eine weitere Wasserstoffaufnahme erfolgt dann nicht mehr. Das Reduktionsprod. besteht zu 9 Tln. aus α -Methyl- α -propylacetaldehyd, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$, und zu 1 Teil aus Methyläthylallylalkohol, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$. Ein entsprechendes Ergebnis hat der Vf. früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3316; C. 1913. II. 396) bei der Reduktion des Acroleins erhalten. Das von dem Vf.

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1627; C. 1909. I. 1929) angegebenen Reduktionsverf. für Aldehyde u. Ketone ist allgemein anwendbar, stellt in vielen Fällen eine Verbesserung des PAALSchen Verf. dar und wird zweckmäßig als *Reduktionsverf. von Paal-Skita* bezeichnet. Nach diesem Verf. läßt sich bei genügender Pt-Konzentration die Ketongruppe zur Alkoholgruppe reduzieren; diese Reduktion gelingt, wie SKITA und MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3589; C. 1913. I. 398) gezeigt haben, ganz allgemein mit geringer Pt-Konzentration unter dem Einfluß von kolloidalem Pt in essigsaurer Lsg. Reduziert man nach dem Vorgange und SKITA und MEYER das Methyläthylacrolein in essigsaurer Lsg. in Ggw. von kolloidalem Pt-Lsg., so nimmt der Aldehyd bei einem Überdruck von 3 Atm. bei Zimmertemp. innerhalb 4 Stdn. 2 Mol. H auf und geht in das von LIEBEN beschriebene α -Oxy- β -methylpropan über, das sich auch aus Methylpropylaldehyd und Methyläthylallylalkohol nach dem gleichen Verf. gewinnen läßt. Die Angabe IPATIEWS, durch Reduktion des Methyläthylacroleins den γ -Methyl- γ -äthyl-n-propylalkohol vom Kp. 145—146° erhalten zu haben, beruht auf einem Irrtum, der durch die unrichtige Auffassung des Methyläthylacroleins als β -Methyl- β -äthylacrolein veranlaßt ist. — Unter der Aufnahme von 1 Mol. H geben α, β -ungesättigte Aldehyde ein Gemisch von gesättigtem Aldehyd und ungesättigtem Alkohol, während α, β -ungesättigte Ketone quantitativ in gesättigte Ketone übergehen. Unter der Annahme, daß die Reduktion ungesättigter Stoffe bei den verschiedenen ungesättigten Gruppen gleichzeitig einsetzt, aber mit verschiedener Geschwindigkeit verläuft, kommt man zu dem Schluß, daß bei den α, β -ungesättigten Ketonen die Doppelbindung sehr viel schneller als die Ketogruppe reduziert wird, während bei den α, β -ungesättigten Aldehyden die Differenz der Geschwindigkeiten, in der die Absättigung der Doppelbindung und der Aldehydgruppe durch H erfolgt, lange nicht mehr so groß ist. Die Ursache, daß bei der Reduktion der α, β -ungesättigten Aldehyde nur 1 Mol. H aufgenommen, u. der entstandene ungesättigte Alkohol nicht zu dem entsprechenden gesättigten Alkohol reduziert wird, kann nicht durch den hindernden Einfluß der sauren Aldehydgruppe auf die benachbarte Doppelbindung erklärt werden, da die katalytische Platinreduktion von Allylalkohol zu Propylalkohol u. von Zimtalkohol zu Hydrozimtalkohol ebenso schnell vorläuft wie von Acrolein zu Propylaldehyd. Berücksichtigt man, daß bei geringer Pt-Konzentration bei manchen ungesättigten Aldehyden (vgl. Reduktion des Zimtalkohols) die Aufnahme nur eines Moleküls H stattfindet, während unter dem Einfluß derselben Pt-Menge bei größerer Pt-Konzentration die Aufnahme zweier Moleküle H erfolgt, so kann man annehmen, daß die Wasserstoffübertragung nicht über ausgeschiedenes Pt-Metall, sondern über Doppelverb. im Sinne FOKINS und WIELANDS eintritt.

IPATIEW hat Mesityloxyd in Ggw. von Pd unter hohem Druck und bei hoher Temp. zu Methylisobutylketon reduziert. Der Vf. hat die Reduktion des Mesityloxyds bei gewöhnlicher Temp. sowohl zu *Methylisobutylketon*, wie auch zu *Methylisobutylcarbinol* wiederholt. Die früheren Resultate ließen sich insofern verbessern, als Mesityloxyd in alkoh.-wss. Lsg. bereits in einer Stunde in Methylisobutylketon umgewandelt wurde, während es in essigsaurer Lsg. das erste Molekül H bereits in 15 Min. und das zweite in 1½ Stde. absorbiert hatte. Im letzteren Falle entsteht quantitativ der gesättigte Alkohol. Das letztere Verf. wurde an einer Reihe ungesättigter Aldehyde und Ketone geprüft. Aceton, Methylpropylketon und Diäthylketon gehen bei der erschöpfenden Reduktion fast quantitativ in den entsprechenden sekundären Alkohol über; ebenso liefert d-Pulegon glatt ein schwach rechtsdrehendes Menthol. Andere ungesättigte Aldehyde und Ketone werden bei der erschöpfenden Hydrierung mehr oder weniger vollständig in die zugehörigen KW-stoffe umgewandelt. Während bei der Reduktion von Phenylacetaldehyd neben Phenyläthylalkohol nur wenig Methylbenzol entsteht, läßt sich Benzaldehyd über

Benzylalkohol glatt zu Toluol und Hexahydrotoluol reduzieren; ebenso gibt Benzophenon über Benzhydrol Dodekahydrodiphenylmethan. Die Reduktion erfolgt in essigsaurer Lsg. bei 60°. Die Zwischenprod. dieser Reduktion, z. B. Benzylalkohol und Benzhydrol, werden erhalten, wenn die Hydrierung nicht erschöpfend durchgeführt wird, sondern nach der Absorption der theoretischen Menge H unterbrochen wird. Zu erwähnen ist, daß α - u. β -Jonon sich durch Aufnahme von 6 Atomen H in 1,1,3-Trimethyl-2-methyl-2-oxy-3'-butylhexahydrobenzol (Hexahydrojonon, s. nebenstehende Formel) überführen lassen.



Methylpropylacetaldehyd, $C_6H_{12}O$. Neben α -Oxy- β -methyl- β -penten aus Methyläthylacrolein in wss. alkoh. Lsg. mittels H in Ggw. einer 1%ig. $PdCl_2$ -Lsg. und einer 2%ig. Lsg. von Gummi arabicum unter dem Überdruck von 1 Atm. Stechend riechende Flüssigkeit, Kp. 116°. Liefert eine krystallinische Bisulfiterb. — *α -Oxy- β -methyl- β -penten*, $C_6H_{12}O$. Flüssigkeit, Kp. 166—169°. — *Acetat*, $C_8H_{14}O_2$. — *α -Oxy- β -methylpenta*, $C_6H_{14}O$. Aus Methyläthylacrolein in Essigsäure mit H in Ggw. von kolloidaler Pt-Lsg. bei einem Überdruck von 1 Atm. u. dann von 3 Atm. oder aus Methylpropylacetaldehyd in Eg. mittels H in Ggw. von kolloidaler Pt-Lsg. bei 3 Atm. Überdruck. Stark gewürzig riechende Fl., Kp. 146,5°. — *Benzylalkohol* entsteht, wenn man 5 g Benzaldehyd in 35 ccm A. zu einer Mischung von 25 ccm kolloidaler Impflsg., enthaltend 0,08 g Pt und 10 ccm W., hinzugibt und unter Überdruck von 1 Atm. mit H schüttelt. — *Toluol* wird aus 10 g Benzaldehyd in 90 ccm Eg. in Ggw. einer Lsg. von 10 ccm einer 5%ig. Platinchlorwasserstoffsäure, 25 ccm einer 2%ig. Gummi arabicum-Lsg. und 10 ccm einer kolloidalen Impflsg. mittels H bei 1 Atm. Überdruck erhalten. — *Hexahydrotoluol* entsteht, wenn man 5 g Benzaldehyd in 50 ccm Eg. zu einer Auflösung von 10 g 5%ig. Platinchlorwasserstoffsäure, 15 ccm 2%ig. Gummi arabicum-Lsg. und 8 ccm Impflsg. hinzufügt und Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck schüttelt. — *Phenyläthylalkohol*. Neben etwas Äthylbenzol aus Phenylacetaldehyd in Eg. mittels H in Ggw. von kolloidaler Pt-Lsg. — *2-Keto-3-methylpenta*. Aus 5 g Mesityloxyd, 20 ccm W., 10 ccm kolloidaler Pt-Lsg., enthaltend 0,031 g Pt mittels H unter 1 Atm. Überdruck. — *Methylisobutylcarbinol*, $C_6H_{14}O$. Aus 5 g Mesityloxyd, 40 ccm Eg., 10 ccm 5%ig. Platinchlorwasserstoffsäure, 25 ccm 2%ig. Gummi arabicum-Lsg. und 10 ccm kolloidaler Pt-Lsg. mittels H. Kp. 130—132°. — *1,1,3-Trimethyl-2-oxy-3'-butylhexahydrobenzol*. Aus 10 g α - oder β -Jonon, 50 ccm Eg., 10 ccm 2%ig. Platinchlorwasserstoffsäure, 20 ccm 2%ig. Gummi arabicum-Lsg. und 10 ccm Impflsg. mittels H. Fl., Kp.₁₀ 142—143°, D.₂₀ 0,9126. — *Acetat*, $C_{15}H_{26}O_2$. Kp.₁₁ 131°. — *Menthol*. Aus 5 g Pulegon, 40 ccm Eg., 10 ccm 5%ig. Platinchlorwasserstoffsäure, 15 ccm kolloidaler Impflsg. und 20 ccm 2%ig. Gummi arabicum-Lsg. mittels H unter 1 Atm. Überdruck. Die Reduktion kann bei gleicher Pt-Konzentration auch in wss.-alkoh. Lsg. ausgeführt werden, erfordert dann aber längere Zeit. — Zur Umwandlung von Aceton, Methylpropylketon, Diäthylketon u. Cyclohexanon in die entsprechenden Carbinole werden 5 g des Ketons in 40 g Eg. gelöst, mit 25 ccm 2%ig. Gummi arabicum-Lsg., 10 ccm einer 5%ig. Platinchlorwasserstoffsäure und 10 ccm kolloidaler Impflsg. versetzt und mit H unter 3 Atm. Überdruck geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme verläuft verschieden rasch. Am langsamsten erfolgt die Umwandlung des Acetons in *Isopropylalkohol*, die 30 Stdn. erfordert. Die Reduktion des Methylpropylketons zu *Methylpropylcarbinol* und die des Diäthylketons zu γ -Oxy-penta ist in 2 Stdn. beendet. Am schnellsten erfolgt die Überführung des Cyclohexanons in *Cyclohexanol*, sie ist bereits nach 40 Min. vollendet; als Nebenprod. tritt etwas Cyclohexanon auf. Die Reduktion von Aceton und Cyclohexanon läßt sich auch in wss.-

alkoh. Lsg. bei gleicher Pt-Konzentration ausführen; die Ausbeuten an Isopropylalkohol und Cyclohexanol sind die gleichen wie bei den Verss. in essigsaurer Lsg.; die Aufnahmezeit beträgt beim Aceton 40 Stdn. beim Cyclohexanon 1 Stde. — Acetylaceton wird in Eg. unter den für das Aceton angegebenen Bedingungen zu Methylpropylcarbinol reduziert. — *Dodekahydrodiphenylmethan*, $C_{13}H_{24}$. Aus 10 g Benzophenon, 200 ccm Eg., 20 ccm Platinchlorwasserstoffsäure, 15 ccm Impflsg., 45 ccm 2%ig. Gummilsg. und 50 ccm W. mittels H bei 60°. Fl., Kp.₇₆₀ 248—250°. — 5 g Zimtaldehyd geben in 100 ccm Essigsäure mit H in Ggw. von kolloidalem Pt quantitativ Hydrozimtaldehyd, in 50 ccm Essigsäure unter Vermittlung derselben Pt-Menge quantitativ Hydrozimtalkohol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1486—98. 25/9. [25/7.] Freiburg i. B. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Carl Neuberg und Bruno Rewald, *Studien über Methylglyoxalbildung. II.* Zu den Mitteln, die B. von Methylglyoxal aus Zuckern bewirken, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ und Na_2HPO_4 (NEUBERG und ORTEL, Biochem. Ztschr. 55. 495; C. 1913. II. 1789) gesellt sich NH_3 . Bei gleichzeitiger Verwendung von NH_3 u. $C_6H_5NH\cdot NH_2$ kann man diese B. nicht nur aus den früher untersuchten Zuckern Glucose, Mannose u. Fructose, sondern auch aus *Galaktose*, *Glucosamin*, *Maltose*, *Milchzucker*, *Arabinose*, *Xylose* und *Rhamnose* nachweisen.

FERNBACH u. SCHOEN (Ann. Inst. Pasteur 28. 693; C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 976; C. 1914. I. 1820) haben werkwürdigerweise die B. von Methylglyoxal aus Glucose durch Na_2CO_3 als neu beschrieben u. auch die Bedeutung der Brenztraubensäure für die Gärung neu „entdeckt“. Es wird bezweifelt, ob diese Autoren überhaupt Methylglyoxal in Händen hatten, da ihr Prod. FEHLINGSche Lsg. reduzierte. (Biochem. Ztschr. 71. 144—49. 20/8. Berlin-Dahlem. Chem. Abteil. des Kaiser WILHELM-Inst. f. experim. Therapie.) SPIEGEL.

Harry Medforth Dawson, Reginald Sugden und Arthur Taylor, *Dynamik der Isomerisation. Keto-Enolumwandlung der Cyanessigsäure und ihrer Derivate.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 103. 2135; C. 1914. I. 608.) *Cyanessigsäure* und ihr Äthylester reagieren mit Halogen bei 0° sehr schnell; beim Na-Salz ist die Geschwindigkeit sehr viel kleiner, so daß quantitative Messungen möglich sind. Die Rk. mit Br geht zu Ende, die mit Jod bleibt bei einem Gleichgewicht stehen. Der entstehende Halogenwasserstoff katalysiert die Rk. Da die Geschwindigkeit der Rk. bei verhältnismäßig großen Mengen *Natriumcyanacetat* mit der Konzentration des Salzes wächst, von der Konzentration des Halogens aber unabhängig ist, kann das Halogen nicht an der Rk. beteiligt sein, die das Verschwinden des Halogens bestimmt. Es ist daher anzunehmen, daß als erste Stufe der Rk. die Isomerisation: $CN\cdot CH_2\cdot CO_2Na \rightarrow CN\cdot CH:C(OH)\cdot ONa$ eintritt, der dann mit großen Geschwindigkeiten Addition von Halogen und Abspaltung von Halogenwasserstoff folgen. Der Logarithmus der Verminderung der Konzentration des Halogens erweist sich als eine lineare Funktion der Zeit; abgesehen von den Anfangswerten geben alle Messungen sehr befriedigende Konstanten. Durch Extrapolation auf $t = 0$ findet man die Mengen Halogenwasserstoff, die man zur Lsg. hinzugeben müßte, damit die lineare Beziehung von Anfang an gelten sollte. Diese Mengen sind beim Br größer als beim Jod und beim Br von der Konzentration abhängig, was durch die Hydrolyse der Halogene erklärt werden kann. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß der entstehende Halogenwasserstoff mit dem Na-Salz reagiert, wodurch die autokatalytische Wrkg. vermindert wird. Die mittlere Geschwindigkeitskonstante beträgt bei 0° für Brom 0,0242, für Jod 0,00685; obwohl demnach die Rk. von der Natur des Halogens nicht unabhängig ist, ist der Unterschied beider Werte doch nicht so groß, daß dadurch die aufgestellte

Hypothese hinfällig gemacht würde. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1030—38. Juli. [2/6.] Leeds. Univ. Phys.-chem. Lab.)

FRANZ.

Hans Pringsheim, *Über ein neues Oxydationsprodukt der Cholsäure*. (Vgl. auch SCHENK, Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 59; C. 1913. II. 1465.) Bei der Behandlung der Cholsäure in alkal. Lsg. mit Br wurde ein krystallisiertes Oxydationsprod. erhalten, das nur ein *Abbauprod.* der Cholsäure sein kann. Vf. schlägt für diese S. den Namen *Biliobansäure*, $C_{22}H_{30}(H_{20}?)O_7$, vor. Nadeln aus 50%ig. A. oder wss. Aceton; bei raschem Erhitzen Zers.-Punkt 285° (unkorr.); unl. in Bzl., PAe. u. Lg., swl. in W. und zwl. in Ä.; die S. wird aus dem Oxydationsgemisch durch Ätherextraktion gewonnen. Neben der Biliobansäure entsteht noch ein Prod., das nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Dieses Prod. ist eine schwach gelb gefärbte Substanz, die Br enthält; ll. in A., Ä., Aceton, Essigäther, wl. in Bzl., Lg., PAe. und W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1324—27. 25/9. [26/7.] Chem. Inst d. Univ. Berlin.) PFLÜCKE.

Carl Neuberg, *Über Farbenreaktionen der Triosen und des Methylglyoxals*. Die früheren Unterss. über Farbenrk. der Triosen (Ztschr. f. physiol. Ch. 31. 564; C. 1901. I. 762) wurden erweitert u. auf Methylglyoxal ausgedehnt. Ferner wurde das Verhalten dieser Substanzen gegen Nitroprussid-Na untersucht. — *Glycerinaldehyd* liefert mit Orcin bei üblicher Anstellung der Probe je nach Art des Erhitzens außer der früher beschriebenen grünen Färbung auch violette bis bräunliche; die Lsg. des Farbstoffes in Amylalkohol zeigt auch dann den typischen Streifen, der bis 30 Stdn. beständig ist. Diesen zeigt auch, wiewohl nicht sehr kräftig, die rote Lsg., die man bei Zugabe von 3 Tropfen rauchender HCl zu der mit Orcin versetzten Lsg. eines Körnchen des festen Aldehyds in 3 ccm Eg. erhält und die später einen dunkelbraunen Nd. absetzt. — Mit Phloroglucin erhält man in der gleichen Weise bei Erhitzen eine klare, rotbraune Lsg. mit einem Absorptionsstreifen in Grün, der nach 24 Stdn. noch ungeschwächt ist, aber viel schwächer als derjenige, der bei einer ebenso mit l-Arabinose angestellten Probe erhaltenen, prächtig himbeerfarbenen Lsg. — Mit Resorcin tritt die typische Rk. nicht ein. Bei Kochen mit 12%ig. HCl erfolgt erst nach 3 Min. mäßige Trübung, die Gelbfärbung von $C_5H_{11}(OH)$, aber keinen Streifen, auch keine wesentliche Totalabsorption hervorbringt. Mit den festen Materialien in Eg. und rauchender HCl resultiert eine rötlichgelbe Fl., die keinen Streifen, aber eine mäßig scharfe Totalabsorption in Grünblau aufweist. — Mit Nitroprussid-Na und Lauge oder organischen Basen keine Rk.

Dioxyaceton konnte jetzt im Gegensatz zu früher in reinem Zustande untersucht werden. Mit Orcin in 1% wss. Lsg. mit gleicher Menge rauchender HCl Grünfärbung; wird vor Absetzen eines weißblauen Nd. mit $C_5H_{11}(OH)$ geschüttelt, so resultiert unter völliger Entfärbung der wss. Schicht ein grüner Auszug mit schwachem, aber typischem Streifen; bei etwa $\frac{1}{2}$ Stde. langem Stehen wird der Auszug olivbraun, der Streifen schwächer. Wird das Rk.-Gemisch mindestens 3 Min. erwärmt, so entsteht ein grünlichweißer Nd., l. in $C_5H_{11}(OH)$ mit schmutzig-rotbrauner Farbe und Totalabsorption im Blau; nach längerem Stehen ist die Farbe des Auszuges tief dunkelbraun, dann mit schwachem Absorptionsstreifen zwischen C u. D. Mit den festen Substanzen in Eg. tritt auf Zusatz von 3 Tropfen rauchender HCl prächtig blaugrüne Lsg. mit typischem Streifen ein, in etwa $\frac{1}{4}$ Stde. verblässend. — Mit Phloroglucin in wss. Lsg. violettstichige Lsg. mit Streifen im Gelb, bei längerem Erwärmen Nd., in $C_5H_{11}(OH)$, wenn frisch, rotbraun l.; die Lsg. hat wiederum Streifen im Gelb, etwas mehr nach Rot als bei l-Arabinose, noch nach 10 Stdn. unverändert. In Eg. schön kirsch- bis blaurote Lsg. mit starkem Bande im Grün,

das nach 24 Stdn. unverändert ist. — Mit Resorcin in wss. Lsg. schon bei Verwendung 12%ig. HCl gelbroter Farbstoff, in $C_6H_{11}(OH)$ mit sehr intensiver granatrotter bis himbeerfarbener Nuance und mindestens 24 Stdn. beständigem, etwas unscharfem Bande im Grünblau gehend. In Eg. zunächst himbeerfarbene bis ziegelrote Lsg., dann ebensolcher Nd., der mit $C_6H_{11}(OH)$ Lsg., wie vorher, gibt. — Nitroprussid-Na. Einige Tropfen gesättigter Lsg. zu 2 cem 1%ig. Dioxyacetonlsg., dann NaOH liefern Braun- bis Gelbrotfärbung, auf Zusatz von $CH_3 \cdot CO_2H$ erst oliv-, dann hellgrün; mit $C_6H_{11}N$ oder $(C_2H_5)_2NH$ statt NaOH wird das Gemisch etwas stärker gelb und durch $CH_3 \cdot CO_2H$ unspezifisch grünstichig blau.

Methylglyoxal gibt keine brauchbaren Rkk. mit Orcin und Phloroglucin. Mit Resorcin liefert die übliche Art mit wss. Lsg. und 12%ig. HCl auch nur eine Gelbfärbung mit rotem Stich, deren $C_6H_{11}(OH)$ -Auszug gelbrot ohne scharfen Streifen, mit breiter Verdunklung des Grünblaus, ist. Verwendet man 0,15 g 100%ig. Methylglyoxal, festes Resorcin und 3 cem 12%ig. HCl, so entsteht Rotfärbung und später Trübung, dann mit $C_6H_{11}(OH)$ rosaroter Auszug mit Band im Grün, das nach länger als 3 Min. dauerndem Erhitzen schwächer ist. — Mit Nitroprussid-Na und Lauge entsteht tiefrote, bei Verwendung sekundärer Amine violette Färbung, durch $CH_3 \cdot CO_2H$ violett, bezw. stahlblau werdend. — *Methylglyoxalacetal* gibt ähnliche Rk.

B. von Furfurol ließ sich bei Erhitzen von Glycerinaldehyd u. Dioxyaceton unter Verwendung größerer Mengen neben massenhaft anderen brenzlichen Prodd. nachweisen, auf keine Weise aber aus Methylglyoxal. (Biochem. Ztschr. 71. 150 bis 157. 20/8. Berlin-Dahlem. Chem. Abt. des Kaiser WILHELM-Inst. f. experim. Therapie.) SPIEGEL.

Edward Charles Cyril Baly und Frederick Gerald Tryhorn, *Die Absorptionsspektren monosubstituierter Benzolderivate und das Gesetz der Benzolsubstitution*. Nachdem es als festgestellt angesehen werden kann, daß das Kraftfeld (vgl. Journ. Chem. Soc. London 107. 248; C. 1915. I. 1059) einer Verb. sich auf irgend einer Auflockerungsstufe befindet, und die Verb. damit eine erhöhte chemische Aktivität erhalten hat, wenn sie ein deutliches Absorptionsband besitzt, muß die Tatsache auffallen, daß bei disubstituierten Benzolderivaten mit zwei positiven Substituenten die p-Verb. ein stärkeres Absorptionsband besitzt als die Isomeren; gleichzeitig löst sich dieses Band im Gaszustande leichter in feine Linien auf. So ist beim *Xylol* die Absorption und die Unterteilung und Persistenz des Bandes für die p-Verb. weitaus am größten; die p-Verb. hat also das am wenigsten geschlossene Kraftfeld. Wenn aber ein monosubstituiertes Benzolderivat ein Kraftfeld mit geringer Neigung zum Zusammenschluß hat, so wird seine p-Stellung besonders reaktionsfähig sein, und bei irgendeiner Rk. ein p-Derivat entstehen. Da nun der Zustand des Feldes spektroskopisch festgestellt werden kann, so müßte ein monosubstituiertes Benzol mit einem starken Absorptionsband ein p-Derivat liefern; daneben können die o-Stellungen beeinflußt werden. Der das Auflockern des Kraftfeldes hemmende Einfluß geht von den m-Stellungen aus; das Feld einer solchen Verb. muß vor Eintritt einer Rk. gelöst werden, und dann werden die m-Stellungen die größte Aktivität besitzen; eine solche Verb. wird aber ein wenig persistentes Absorptionsband zeigen. Diese Folgerungen der Kraftfeldtheorie werden durch die Erfahrung bestätigt, wenn man nur mit homogenen Stoffen arbeitet, da in verd. Lsgg. erhebliche Änderungen eintreten können.

Von 22 monosubstituierten Benzolderivaten folgen 19 der Regel, daß bei Einw. von Chlor p- u. o-Substitution eintritt, wenn die Absorption große Persistenz besitzt, im anderen Falle erfolgt m-Substitution. Der geringen Persistenz des Bandes des *tert.-Butylbenzols* entspricht eine geringe Reaktionsfähigkeit gegen Chlor; beim

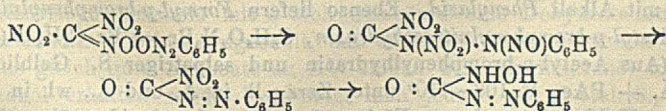
Toluol vermindert sich bei wachsender Temp. die Aktivität des Kernes zugunsten der Seitenkettensubstitution, und gleichzeitig sinkt die Persistenz der Absorption. Von den 3 scheinbaren Ausnahmen sind *Benzyläthyläther* u. *Phenyllessigsäureäthylester* durch das Fehlen eines Bandes ausgezeichnet; da sie auch mit Chlor keine Substitutionsprodd. zu geben scheinen, könnte man versucht sein, beide Erscheinungen miteinander in Beziehung zu setzen. *Benzonitril* müßte aber ein Cl-Derivat geben, da es eine für p- u. o-Substitution hinreichende Persistenz des Absorptionsbandes besitzt; daß es dennoch nicht mit Cl reagiert, erklärt sich damit, daß der bei der Substitution entstehende HCl ein Additionsprod. von stark verminderter Persistenz u. gleichzeitig damit verminderter Reaktionsfähigkeit erzeugt. Im Original findet man ferner noch die *Auslöschungskurven* von: *Mesitylen*, *Nitrobenzol*, *Benzaldehyd*, *Benzoessäureäthylester*, *Benzophenon*, β -*Phenylpropionsäure*, *Diphenyl*, *Phenyllessigsäure*, *Diphenylmethan*, *Chlorbenzol*, *Phenylacetnitril*, *Anilin*, *Dibenzyl*, *Zimtsäureäthylester*, *Benzylalkohol*, *Äthylanilin*, *Acetophenon* und *Anisol*. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1058—70. Juli. [31/5.] Liverpool. Univ.) FRANZ.

Michele Giua, *Gemische von Nitrosprengstoffen und die Nitrierung des Toluols*. (Vgl. S. 695.) Zu den aromatischen Nitroverb., welche in letzter Zeit als Sprengstoffe wichtig geworden sind, gehören das *Hexanitrodiphenylamin* (*o,p-Dipikrylamin*) und das *Tetranitromethylamin* (*Trinitrophenylmethylnitramin*). Vf. hat daher einige binäre Systeme dieser Verb. mit Nitrotoluolen in gleicher Weise wie früher untersucht. Die F.-Kurve des Systems α -(2,4,6)-*Trinitrotoluol-Tetranitromethylamin* zeigt die B. einer Additionsverb. aus 3 Mol. der ersteren mit 2 Mol. der letzteren Verb. Die Verb. dissoziiert beim Schm. Das System *p-Nitrotoluol-Tetranitromethylamin* zeigt ein Eutektikum mit zwei nahe benachbarten Erstarrungspunkten. Das System α -*Trinitrotoluol-Hexanitrodiphenylamin* zeigt starke kanariengelbe Färbung. Die geringen Erniedrigungen des Erstarrungspunktes, die dies System zeigt, sind zweifellos der B. fester Lsgg. zuzuschreiben.

Vf. beschreibt dann eingehend die Prodd. der Nitrierung des *Toluols* unter verschiedenen Bedingungen. Vom technischen Standpunkt ist namentlich die direkte Nitrierung des Toluols zum Dinitrotoluol interessant. Hierbei entsteht hauptsächlich 2,4-Dinitrotoluol und ein häufig untersuchtes gelbes Öl, das ein Gemisch von m- und p-Nitrotoluol mit verschiedenen Dinitro- und wenigstens zwei Trinitrotoluolen (α und γ) darstellt. Die Verss. der vorliegenden Arbeit behandeln das Verhalten des Toluols gegen Salpetersäure bei erhöhter Temp. bei Ggw. von W. und von H_2SO_4 . (Gazz. chim. ital. 45. II. 32—44. 18/7. [25/5.] Mailand.)

POSNER.

G. Ponzio, *Über Azohydroxamsäuren*. In der Hoffnung, zu Derivaten des Dinitrocarbonyls, $(NO_2)_2CO$, zu gelangen, hat Vf. die Einw. von feuchtem Ä. auf das Phenyldiazoniumsalz des Trinitromethans untersucht (vgl. Gazz. chim. ital. 38. I. 509; C. 1910. I. 817). Die Rk. verlief aber anders als erwartet. Es entstand nicht ein Isomeres des Diazoniumsalzes, sondern ein Zersetzungsprod., und zwar *Phenylazoformhydroxamsäure*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CO \cdot NHOH$. Die Rk. verläuft wahrscheinlich in folgender Weise, indem zunächst durch Isomerisation Nitrocarbonylphenylnitronitrosydrizin entsteht (vgl. Gazz. chim. ital. 44. I. 269; C. 1914. II. 825) und dann Nitrocarbonylazobenzol, das zur genannten Hydroxamsäure reduziert wird.



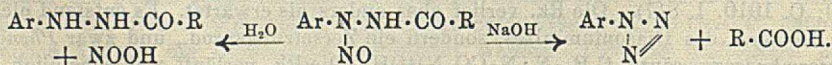
Es hat sich dann gezeigt, daß viele Aryldiazoniumsalze des Trinitromethans

sich in gleicher Weise verhalten. Die vorliegende Arbeit behandelt vorläufig nur die Phenylazofornhydroxamsäure. Dieselbe zerfällt beim Erwärmen mit wss. Alkali in CO_2 , H_2 und Phenylazid. Diese Rk. und andere im Original ausführlich diskutierte Gründe sprechen für die angegebene Hydroxamsäureformel und gegen die isomere einer Hydroximsäure.

Phenyldiazoniumsalz des Trinitromethans, $(\text{NO}_2)_3\text{C}:\text{NOON}, \text{C}_6\text{H}_5$. Aus Phenyldiazoniumacetat und Trinitromethankalium in konz. wss. Lsg. unter Eiskühlung. Gelber, krystallinischer Nd. Goldgelbe Prismen aus Aceton + Ä. Explodiert gegen 40° außerordentlich heftig, ebenso durch Schlag und in unreinem Zustande auch zuweilen freiwillig. In reinem Zustande mehrere Tage haltbar; wl. in k. W., zwl. in h. W. Die k. Lsg. zers. sich allmählich, die h. schnell unter Stickstoffentw.; wl. in A., Ä., Chlf., Bzl., ll. in Aceton. Zers. sich mit W. unter B. von Trinitromethan und Phenol, mit k. Salzsäure unter B. von Phenyldiazoniumsalz u. *Trinitromethan*. Letzteres bildet mit Nitron ein unl. Salz und gehört daher zu den Substanzen, die bei der Salpetersäurebest. mit Nitron nicht zugegen sein dürfen. — **Trinitromethansalz des Nitrons** (*1,4-Diphenyl-3,5-phenyliminodihydrotriazols*), $\text{CH}(\text{NO}_2)_3, \text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 150° unter Zers., ll. in h. A., unl. in Ä. und k. W. Das Phenyldiazoniumsalz des Trinitromethans liefert mit feuchtem Ä. unter Kühlung *Phenylazofornhydroxamsäure*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5:\text{N}:\text{N}:\text{CO}\cdot\text{NHOH}$. Farblose, strohfarbig schimmernde Nadeln aus HNO_3 -haltigem W., PAe. oder A., F. $84-85^\circ$; l. in Ä., Bzl., Chlf., zwl. in k. A., wl. in k. W., Lg. und PAe. Reduziert in der Kälte langsam ammoniakal. Silberlsg. und FEHLINGSche Lsg. Farblos l. in konz. H_2SO_4 und HNO_3 . FeCl_3 gibt keine Färbung. Wird von w. Alkali sofort in CO_2 , H_2 und *Phenylazid* zers. Liefert bei der Reduktion Phenylhydrazin. ***p*-Nitrophenylazofornhydroxamsäure**, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_4 = \text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}:\text{N}:\text{CO}\cdot\text{NHOH}$. Aus Phenylazofornhydroxamsäure und HNO_3 (D. 1,52) bei 100° . Gelbliche Nadeln aus A., F. $165-166^\circ$, zwl. in h. A., l. in Aceton und h. Bzl. und Chlf., swl. in Ä., wl. in h. W. Entsteht auch in kleiner Menge aus dem Phenyldiazoniumsalz des Trinitromethans mit feuchtem Ä. bei ungenügender Kühlung. Liefert beim Erwärmen mit Alkali *p*-Nitrophenylazid, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_3$. Schwach gelbliche Blättchen aus Lg., F. $71-72^\circ$. (Gazz. chim. ital. 45. II. 12-29. 18/7. Sassari. Pharmazeut.-chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

G. Ponzio und G. Canuto, *Über die Entstehung der Azide*. Wie früher (Gazz. chim. ital. 39. I. 559; C. 1909. II. 595, siehe auch GIOVETTI, Gazz. chim. ital. 39. II. 655; C. 1910. I. 915) mitgeteilt worden ist, liefern die *Acylarylnitrosohydrazine*, $\text{Ar}\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$, mit sd. W. *Acylarylhydrazine*. Diese Rk. sollte durch die Ggw. von Alkalien begünstigt werden. Es hat sich aber gezeigt, daß beim Erwärmen mit Alkalien die Rk. in anderer Richtung verläuft und unter Abspaltung des Acylrestes zu *Arylaziden* führt.



Die Rk. findet nur statt, wenn R aliphatisch ist. Sie spricht für die cyclische Struktur der Arylazide und gegen die Formel $\text{Ar}\cdot\text{N}:\text{N}:\text{N}$.

Formylphenylnitrosohydrazin, sowie *Acetylphenylnitrosohydrazin* liefert beim Erwärmen mit Alkali *Phenylazid*. Ebenso liefern *Formyl-p-bromphenylnitrosohydrazin* und *Acetyl-p-bromphenylnitrosohydrazin*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3\text{Br} = \text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}(\text{NO})\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. (Aus Acetyl-*p*-bromphenylhydrazin und salpetriger S. Gelbliche Blättchen aus Ä. + PAe., F. $108-110^\circ$ unter Zers.; ll. in A. und Ä., wl. in k. Bzl. u. Chlf. Konz. H_2SO_4 gibt weinrote Färbung.) *p*-Bromphenylazid, während *Benzoylphenylnitrosohydrazin* bei gleicher Behandlung kein Phenylazid liefert. Beim Kochen

mit W. liefert Acetyl-p-bromphenylnitrosohydrazin Acetyl-p-bromphenylhydrazin zurück. (Gazz. chim. ital. 45. II. 29—31. 18/7. [26/5.] Sassari. Pharmazeut.-chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Joh. A. Mandel und Carl Neuberg, *Die Umwandlung aliphatischer und aromatischer Sulfosäuren in Aldehyde, bezw. Phenole*. Die Abspaltung der Sulfogruppe unter gleichzeitiger Oxydation gelang, wie nach den Beobachtungen von NEUBERG und MIURA (Biochem. Ztschr. 36. 37; C. 1911. II. 1605) über die Eigenschaften des H_2O_2 + Fe-Salz erwartet wurde, durch dieses Reagens schon bei 100° u. darunter. Es wurde aus Äthansulfosäure *Acetaldehyd*, aus Aminoäthansulfosäure (Taurin) der Aminoaldehyd oder *Glykolaldehyd*, bezw. Glyoxal (die Identifizierung erfolgte durch Darst. des Glykolaldehyd-p-nitrophenylosazons, das aus allen drei Verbb. entstehen kann), aus Benzylsulfosäure *Benzaldehyd* erhalten. Aus $C_6H_5 \cdot SO_3H$ entstanden $C_6H_5 \cdot OH$ und $C_6H_4(OH)_2$, anscheinend alle drei Isomeren; bei p-Phenolsulfosäure scheint der Vorgang ähnlich zu verlaufen. (Biochem. Ztschr. 71. 180—85. 20/8. Berlin-Dahlem. Chem. Abteil. des Kaiser WILHELM-Inst. für experim. Therapie.) SPIEGEL.

W. Oechsner de Coninck, *Über die Salicylate; Blei- und Kupfersalicylate*. (Vgl. S. 400.) Durch allmähliches Lösen von Bleicarbonat in einer $70-75^\circ$ h. wss. Salicylsäurelsg. und langsames Krystallisierenlassen erhält man das Dihydrat, $(C_7H_5O_3)_2Pb \cdot 2H_2O$. Die von mehreren Forschern beobachtete Umwandlung des Bleisalicylats in ein basisches Salz von der Zus. $(C_7H_4O_3)_2Pb_2 \cdot 3PbO$ unter dem Einfluß sd. Ammoniakfl. konnte Vf. nicht bestätigen. Es entstanden stets Gemische von basischen Salzen, die nicht zu trennen waren und beim Glühen ein Gemenge von Bleicarbonat und PbO lieferten. Verss. zur Darst. des basischen Salzes $C_7H_4O_3Pb$, welches beim Glühen nur Bleicarbonat liefert, durch allmähliches Erhitzen äquimolekularer Mengen von Bleisalicylat und PbO mißlingen insofern, als das resultierende Salz stets eine gewisse Menge von Oxyisophthalat enthielt.

Behandelt man normales Calciumsalicylat mit Kupfersulfat, gibt A. hinzu, filtriert, engt das Filtrat rasch auf dem Wasserbade ein und bringt den Rückstand rasch zur Krystallisation, so erhält man das Dihydrat, $(C_7H_5O_3)_2Cu \cdot 2H_2O$. Dieses Salz wird bei mäßiger Temp. durch W., A. und absol. Ä. in basisches Salicylat und freie Salicyls. zers.

Die vom Vf. durchgeführte Unters. der Salicylate des Ca, Sr, Ba, Cd, Hg, Pb und Cu läßt darauf schließen, daß in den Salicylaten der zweiwertigen Metalle molekulare Verbb. der basischen Salze mit freier Salicylsäure, $C_7H_4O_3M'' + C_7H_5O_3$, vorliegen. Diese molekularen Verbb. zerfallen jedoch in 2 Gruppen; die einen sind beständig, die anderen unbeständig. Die beständigen Verbb. werden erst bei höherer Temp., bei welcher die Salicylsäure in Phenol und CO_2 zerfällt, in basisches Salz, Phenol und CO_2 zers. Die unbeständigen Verbb. zerfallen dagegen bereits bei mäßiger Wärme, ja selbst bei gewöhnlicher Temp. unter der Einw. von W., A., Ä. usw. in basisches Salz und freie Salicylsäure. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 164—67. 20/3. [11/3.] Montpellier. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

A. Juéry, *Dehydratation und Esterifizierung des Cyclohexanols und p-Methylcyclohexanols durch Oxalsäure*. ZELINSKY hat durch Behandeln des Cyclohexanols und m-Methylcyclohexanols mit 5 Mol. Oxalsäure eine Dehydratation der beiden Alkohole erzielt. Vf. hat festgestellt, daß auch bei Anwendung von 3 Mol. Oxalsäure eine gleich gute Ausbeute an KW-stoffen beim Cyclohexanol und p-Methylcyclohexanol erhalten wird. Verwendet man jedoch nur 2 Mol. S., so geht die Ausbeute an KW-stoffen beträchtlich herab, und es entstehen gleichzeitig die Oxalsäureester der beiden Alkohole. Erhitzt man weiter ein Mol. wasserfreier Oxal-

säure mit 2 Mol. Alkohol, so tritt eine Dehydratation überhaupt nicht mehr auf, sondern es bildet sich der neutrale Ester in einer Ausbeute von etwa 60%, während der Rest des Alkohols unverändert bleibt. Das Cyclohexanol scheint gegen die Oxalsäure empfindlicher zu sein, als das *p*-Methylcyclohexanol, so daß die Säuremenge auf $\frac{1}{4}$ Mol. pro Mol. Cyclohexanol herabgesetzt werden muß. Wahrscheinlich bildet sich bei diesem Prozeß eine geringe Menge der sauren Oxalsäureester. Bemerkenswert ist, daß das *p*-Methylcyclohexanol bei der Esterifizierung 2 isomere neutrale Oxalsäureester, einen kristallinischen und einen fl., bildet, während das Cyclohexanol nur einen kristallinischen Ester liefert. Die aus den beiden isomeren *p*-Methylcyclohexyloxalaten regenerierten Alkohole erwiesen sich als identisch; beide bildeten dasselbe Phenylurethan vom F. 126°.

p-Methylcyclohexen, Kp.₇₆₅ 103–106°. — Festes *p*-Methylcyclohexyloxalat, weiße Nadeln aus Methylalkohol. F. 98°. Kp.₂₇ 192–193°. — *p*-Methylcyclohexanol, Kp.₇₅₂ 170–171°. — Flüssiges Oxalat. Kp.₁₆ 198–199°, farblose ölige Fl. von aromatischem Geruch. D.^o 1,044. — Cyclohexen, Kp. 82–83°. — Cyclohexyloxalat, weiße Krystalle aus Methylalkohol, F. 45°, Kp.₁₃ 190–191°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 167–75. 20/3. Paris. Hôpital Boucicaud. Lab. v. TIFFENEAU.)
DÜSTERBEHN.

E. Sernagiotto, *Autoxydationen unter dem Einfluß des Lichtes in der Terpenreihe*. (Gazz. chim. ital. 45. II. 81–86. 18/7. [3/6.] — C. 1915. II. 468.) POSNER.

H. Rupe, *Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen*. (VIII. Abhandlung.) *Über einige Abkömmlinge des Methylencamphers und des Myrtenols und über normale und anormale Rotationsdispersion*. (VII. Abhandlung: LIEBIGS Ann. 402. 149; C. 1914. I. 780.) Vf. hat eine neue Reihe von Alkyl- u. Arylderivaten des Methylencamphers optisch untersucht. Hierbei konnten die bisher gefundenen Gesetzmäßigkeiten über den Einfluß gewisser Gruppen auf das Drehungsvermögen bestätigt werden. Beim Vergleiche der Rotationsdispersionen der Verbb. aus der Reihe des Methylencamphers, einiger *KW*-stoffe aus Citronellal, sowie einer Anzahl von Estern des Menthols und des Myrtenols wurde gefunden, daß für homologe Reihen oder Substanzen, die der gleichen Körperklasse angehören, $[\alpha]_F - [\alpha]_C = \text{konst. ist}$. Diese Konstante läßt sich als Funktion einer Wellenlänge schreiben nach einer von HAGENBACH ermittelten Formel. Man erhält auf solche Weise die „charakteristische Wellenlänge“ (λ_c) für die betreffende Reihe von Verbb. Die charakteristische Wellenlänge erweist sich als praktisches Hilfsmittel zur Beurteilung der Rotationsdispersionskurven. Unter Verwendung der charakteristischen Wellenlänge wurde der Begriff der „relativ anormalen Rotationsdispersion“ aufgestellt. Einige der in der vorliegenden Arbeit behandelten Körper besitzen eine solche.

Experimenteller Teil. Vf. hat gefunden, daß man leicht und bequem beliebige Alkyl- und Arylabkömmlinge des Methylencamphers (I.) in optisch reiner Form aus Chlormethylencampher (I, R = Cl) durch Einw. von Alkyl- oder Arylmagnesiumbromid gewinnen kann. Nähere experimentelle Daten hierüber können erst später mitgeteilt werden. Die polarimetrische Unters. dieser Körper (ohne Lösungsmittel oder in 10%ig. Bzl.-Lsg.) bestätigt die bisher gefundenen Gesetzmäßigkeiten (s. die Tabelle I. auf folgender Seite).

Die Werte für das Drehungsvermögen zeigen den starken Einfluß der Konjugation des ungesättigten Phenyls mit den zwei Doppelbindungen gegenüber dem entsprechenden Methylderivat. Bei weiterer Entfernung des Phenyls durch Dazwischenschieben von CH_2 -Gruppen wird die Drehung schwächer und sogar geringer, als die der entsprechenden Alkylderivate. Dem „normalen“ Einfluß des gesättigten Alkyls steht also eine „anormale“, d. h. die Drehung herabsetzende

Wirkung des Phenyls gegenüber, ausgenommen bei unmittelbarer Verbindung mit dem asymmetrischen Komplex oder bei vorliegender Konjugation. Das hydrierte Phenyl wirkt wie ein entferntes. Der Einfluß des Naphthyls ist beträchtlich, aber geringer, als der des Phenyls. Der Diphenylmethylenampher zeigt die Schwächung der Drehung durch „Häufung der ungesättigten Gruppen“. Die Dispersionsdifferenz $[\alpha]_F - [\alpha]_C$ stimmt meist fast genau mit der spezifischen Drehung für die D-Linie überein. Diese Rotationsdifferenz wurde mit Hilfe der von HAGENBACH berechneten Formel:

$$v_a^2 = (v_c^2 - v_D^2) \frac{[\alpha]_F - [\alpha]_C - [\alpha]_E}{[\alpha]_C - [\alpha]_D} + v_E^2. \quad \lambda_a^2 = \frac{1}{v^2}, \lambda_a = \frac{1}{v}$$

als Funktion einer Wellenlänge λ_a aufgefaßt. Durch diese „charakteristische Wellenlänge“ wird der Verlauf der Dispersionskurve vollständig charakterisiert. Die charakteristische Wellenlänge ist eine additive Größe. Solange der asymmetrische Komplex keine besondere Störung erleidet, ist diese Größe für eine Reihe optisch-aktiver Verbb., unabhängig von deren Drehung, die gleiche, wie für ihre Stammsubstanz. (Das Lösungsmittel Bzl. ist ohne nennenswerten Einfluß.) Die neue Größe ist aber auch eine konstitutive. Die charakteristische Wellenlänge scheint umso mehr nach Rot verschoben zu werden, je gesättigter die Natur eines optisch-aktiven Körpers ist. Das Cyclohexylderivat zeigt eine etwas anormale, das Diphenylderivat eine beträchtlich anormale Rotationsdispersion. Dagegen zeigen Phenyl- und Naphthylderivat trotz der hohen Drehung keine Anomalie.

Für die in der letzten Mitteilung (l. c.) beschriebenen optisch-aktiven KW-stoffe aus Citronellal fällt λ_a fast mit der roten C-Linie zusammen. Wird eine zweite Doppelbindung, konjugiert zur ersten, eingeführt (Dimethylundekatrien), so sinkt λ_a beträchtlich unter den normalen Wert. Noch bedeutender ist die Störung bei Eintritt eines Phenyls (Dimethylphenyloktadien) (s. Tabelle II.).

Bei den Estern des Menthols ist, entsprechend dem gesättigten Charakter des Menthols, λ_a stark nach Rot hin verlegt (s. Tabelle III.).

Bemerkenswert ist ein geringes Anwachsen von λ_a bei den Methylzimtsäuren und die starke Wirkung der Konjugation von Phenyl und Doppelbindung in der

Tabelle I.
Methylenampherderivate:

	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_F^{20} - [\alpha]_C^{20}$	λ_a	Lösungsmittel
Methyl-	+178,58	+172,12	604,8	Bzl.
Äthyl-	+157,44	+157,89	596,0	Bzl.
Äthyl-	+172,95	+170,09	599,8	keines
Propyl-	+149,32	+152,18	592,2	Bzl.
Propyl-	+161,95	+161,32	599,8	keines
Isobutyl-	+145,04	+144,59	596,0	Bzl.
Isobutyl-	+156,69	+157,23	594,9	keines
Phenyl-	+426,55	+419,39	601,7	Bzl.
Benzyl-	+115,72	+115,53	597,6	Bzl.
Benzyl-	+129,00	+128,63	596,8	keines
Phenäthyl-	+117,70	+117,37	597,3	Bzl.
Phenäthyl-	+127,99	+128,59	594,0	keines
Phenylpropyl-	+108,03	+106,58	599,3	Bzl.
Phenylpropyl-	+113,33	+110,82	592,1	keines
Cyclohexyl-	+128,13	+118,44	627,0	Bzl.
α -Naphthyl-	+353,62	+371,37	586,6	Bzl.
Diphenyl-	+242,99	+170,10	687,8	Bzl.
Oxy-	+ 87,66	+ 87,88	599,3	Bzl.

Tabelle II.

KW-stoffe aus Citronellal, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{R}$.

	Formel	$[\alpha]_D$	λ_α
Dimethylnonadien	$\text{R} = \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$	10,37	658,0
Dimethylundekadien	$\text{R} = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	6,68	652,6
Dimethylphenyldekadien	$\text{R} = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	5,76	652,3
Dimethylundekatrien	$\text{R} = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$	10,12	627,1
Dimethylphenyloctadien	$\text{R} = \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	63,24	606,3

Tabelle III.

Mit Menthol veresterte S.	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$	λ_α	Lösungsmittel
(Menthol)	-46,58	-33,83	683,3	Bzl.
Isopropyllessigsäure	-65,18	-47,21	687,4	keines
n-Buttersäure	-69,66	-50,77	684,2	keines
Crotonsäure	-85,35	-63,16	678,1	keines
Benzoessäure	-91,10	-66,89	682,7	Bzl.
Phenyllessigsäure	-69,93	-52,73	673,5	keines
Zimtsäure	-75,80	-57,48	670,2	Bzl.
Hydrozimtsäure	-58,52	-42,94	683,6	Bzl.
α -Methylzimtsäure	-62,26	-42,66	712,7	Bzl.
β -Methylzimtsäure	-66,35	-46,48	701,4	Bzl.
α -Phenylzimtsäure	-53,84	-39,60	682,0	Bzl.
β -Phenylzimtsäure	-38,00	-22,53	760,3	Bzl.

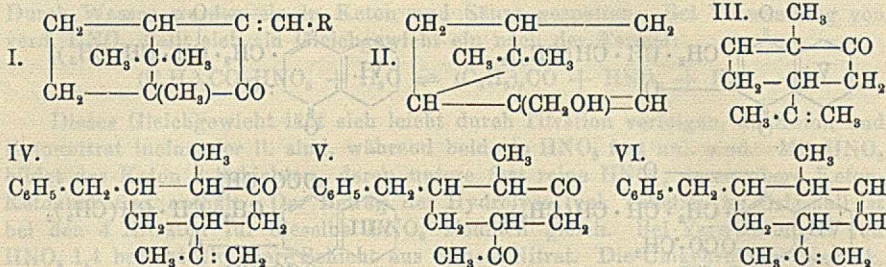
Tabelle IV.

Mit Myrtenol veresterte S.	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_F^{20} - [\alpha]_C^{20}$	λ_α
(Myrtenol)	+46,49	+34,98	673,7
Propionsäure	+39,71	—	—
Buttersäure	+34,13	+26,02	669,7
Crotonsäure	+40,97	+31,36	668,6
Capronsäure	+30,30	+23,18	666,8
Sorbinsäure	+36,97	+28,11	671,7
Benzoessäure	+36,67	+27,89	670,4
Hexahydrobenzoessäure	+25,76	+19,35	667,9
Phenyllessigsäure	+25,68	+19,11	673,2
Zimtsäure	+28,02	—	—
Hydrozimtsäure	+26,30	+20,04	669,2
Diphenyllessigsäure	+24,58	—	—

Zimtsäure. Unerklärlich ist, weshalb die Phenyllessigsäure fast dieselbe Anomalie zeigt. Störung durch Häufung der ungesättigten Reste zeigt die β -Phenylzimtsäure.

Die gleichen Erscheinungen zeigen die Ester des Myrtenols (II.), die ohne Lösungsmittel untersucht wurden (s. Tabelle IV.).

Unerklärlich ist bisher das ganz anormale Verhalten des Benzylidihydrocarbons (IV.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3064; C. 1915. I. 82), dessen charakteristische Wellenlänge $\lambda_\alpha = 814,8$ außergewöhnlich hoch ist, gegenüber der des Carvons (III.) ($\lambda_\alpha = 651,7$). Dies ist um so merkwürdiger, als das aus Benzylidihydrocarvon mit Ozon entstehende Diketon (V.) ($\lambda_\alpha = 646,5$) und Benzylidihydrocymol (VI.) optisch ganz normal sind. Unerklärlich ist auch, weshalb die charakteristische Wellenlänge des Carvons ($\lambda_\alpha = 651,7$) um ca. 100 $\mu\mu$ höher ist, als diejenige des viel gesättigteren Pulegons ($\lambda_\alpha = 555,2$). Die nur an der Hand der Kurven des Ori-

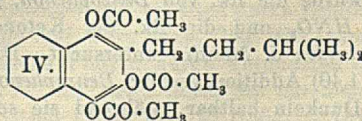
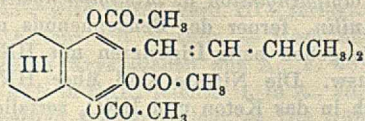
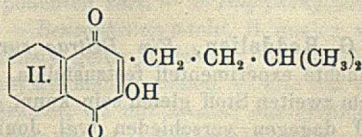
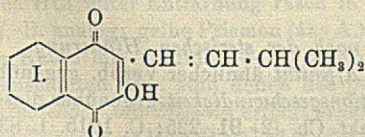


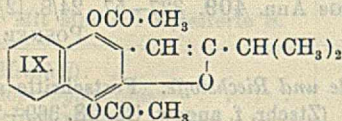
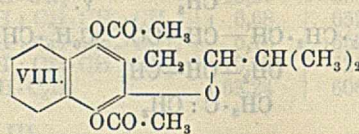
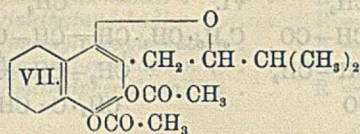
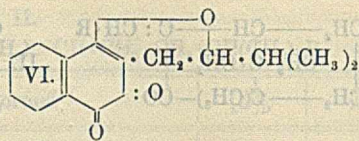
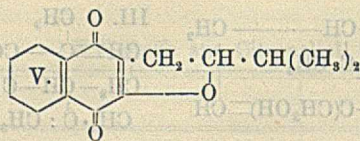
ginals verständliche ausführliche Besprechung der Ergebnisse der ganzen Arbeit läßt sich im Referat nicht wiedergeben. (LIEBIGS Ann. 409. 327—57. 24/8. [2/4.] Basel. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

A. Reclaire, *Die Chemie der ätherischen Öle und Riechstoffe*. Fortschritte auf diesem Gebiete vom Juli 1914 bis August 1915. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 369—74. 7/9. [16/8.]) JUNG.

Lydia Monti, *Über einige Derivate der Lapacholsäure*. Die in dem süd-amerikanischen Lapacho- oder Taiguholz vorkommende *Lapacholsäure* (*Lapachol*), $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$, hat nach den Unters. von PATERNÒ (Gazz. chim. ital. 12. 337) die Konstitutionsformel I. Vf. untersucht das Verhalten dieser Verb. und einiger ihrer Derivate bei der Reduktion. Die Ergebnisse entsprechen der angeführten Formel und den von HOOKER (Journ. Chem. Soc. London 61. 611) angenommenen Formeln für die mit der Lapacholsäure isomeren beiden *Lapachone* (V. und VI.).

Lapacholsäure (I.) addiert in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Palladiumschwarz zwei Atome Wasserstoff und bildet das sehr leicht reoxydable Hydrochinon, indem die ungesättigte Seitenkette offenbar durch das Phenolhydroxyl vor der Hydrierung geschützt wird. *Monoacetyllapacholsäure*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$ (analog I.) addiert unter den gleichen Bedingungen vier Atome Wasserstoff. Die entstehende Monoacetyltetrahydrolapacholsäure (analog IV.) verliert aber an der Luft wieder zwei Atome Wasserstoff und geht über in *Acetyldihydrolapacholsäure*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (analog II.). Kanariengelbe Krystalle, F. 74—75°. Liefert bei der Verseifung mit Kalilauge *Dihydrolapacholsäure*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (II.). Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 87—89°. *Lapacholsäure* liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub *Triacetyldihydrolapacholsäure*, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (III.). Weiße Nadeln aus A., F. 138—140°. Dieselbe Verb. entsteht aus Monoacetyllapacholsäure mit Essigsäureanhydrid u. Zinkstaub. Liefert in alkoh. Lsg. mit Wasserstoff bei Ggw. von Palladiumschwarz *Triacetyltetrahydrolapacholsäure*, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (IV.). Weiße Nadeln aus A., F. 110 bis 112°. Liefert bei der Verseifung offenbar Tetrahydrolapacholsäure; dieselbe geht aber sofort in die schon beschriebene *Dihydrolapacholsäure* (II.) über.



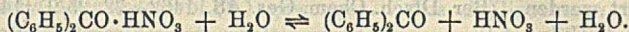


Die beiden schon von HOOKER (l. c.) beschriebenen Lapachone entstehen aus Lapacholsäure mit Mineralsäuren je nach der Reaktionstemperatur. — α -Lapachon (V.). Aus Lapacholsäure mit Salzsäure oder Schwefelsäure in der Hitze. — β -Lapachon (VI.). Aus Lapacholsäure mit Salzsäure oder Schwefelsäure in der Kälte. Beide Lapachone addieren in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Palladiumschwarz zwei Atome Wasserstoff unter B. der betreffenden Hydrochinone, die sich an der Luft sofort wieder reoxydieren. β -Lapachon liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub *Diacetylhydro- β -lapachon*, $C_{19}H_{20}O_5$ (VII.). Weiße Nadeln aus A., F. 160 bis 162°. α -Lapachon liefert in gleicher Weise *Diacetylhydro- α -lapachon*, $C_{19}H_{20}O_5$ (VIII.). Weiße Nadeln aus A., F. 170—172°. Die oben erwähnte *Monoacetyl-lapacholsäure* gibt bei weiterem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine *Diacetyl-lapacholsäure*, $C_{19}H_{18}O_5 = C_{15}H_{12}O(OCO \cdot CH_3)_2$, deren Konstitution noch unentschieden ist, F. 131—132°. Dieselbe bleibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub unverändert, liefert aber mit Wasserstoff bei Ggw. von Palladiumschwarz das vorher beschriebene *Diacetylhydro- α -lapachon*. Danach hat die *Diacetyl-lapacholsäure* wahrscheinlich die Konstitution IX. (Gazz. chim. ital. 45. II. 51—58. 18/7. [14/6] Rom. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

R. de Fazi, *Einwirkung des Lichts auf Benzophenon und Buttersäure*. Wie PATERNÒ (S. 177) mitgeteilt hat, entsteht bei der Einw. des Lichts auf eine Mischung von Benzophenon und n. Buttersäure Benzopinakon und Propylbutyrat. Unter den Prodd. dieser Rk. hat Vf. jetzt außerdem eine Säure $C_{17}H_{18}O_3$ gefunden, die wahrscheinlich β -Methyl- γ -oxy- γ -diphenylbuttersäure von der Formel $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$ ist. Undeutliche, mattgelbe Krystalle. Färbt sich über 75° orangegelb. F. 125—130° zu einer roten Fl.; l. in A., Bzl., Chlf. Rot l. in konz. H_2SO_4 . — $AgC_{17}H_{17}O_3$. Flockiger, gelbbrauner Nd. (Gazz. chim. ital. 45. II. 6—10. 18/7. [10/6.] Rom. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

G. Reddelien, *Ein Beitrag zur Frage nach der sterischen Hinderung*. Vf. versuchte experimentell festzustellen, daß die *Affinität* ähnlicher Verbb. gegenüber einem zweiten Stoff gleich sein kann, die *Reaktionsgeschwindigkeit* gegenüber diesem Stoff dagegen verschieden (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 91. 225; C. 1915. I. 831). Es wurde die Rk. von Benzophenon, *p*-u. *o*-Tolylphenylketon u. *Mesitylphenylketon* mit HNO_3 und die Rk. der Ketone mit Anilin, ferner des Benzophenons mit *o*-Toluidin u. *Mesidin* untersucht. Die Ketone geben beim Digerieren mit HNO_3 (D. 1,40) Additionsverbb.: *Benzophenonnitrat* usw. Die Nitrate sind über HNO_3 im Dunkeln haltbar, während sie sonst rasch in das Keton und HNO_3 zerfallen.

Durch Wasser werden sie in Keton und Säure gespalten. Bei Verwendung von verd. HNO_3 stellt sich ein Gleichgewicht ein nach der Formel:



Dieses Gleichgewicht läßt sich leicht durch Titration verfolgen, da Keton und Ketonnitrat ineinander ll. sind, während beide in HNO_3 fast unl. sind. Mit HNO_3 bildet das Keton 2 Schichten, deren untere fast reine HNO_3 , deren obere Ketonnitratlg. enthält. Der Betrag der Hydrolyse (vgl. Tabellen im Original) ist bei den 4 Nitraten für dieselbe HNO_3 ziemlich gleich. Bei Verwendungen von HNO_3 1,4 besteht die obere Schicht aus reinem Nitrat. Die Umkehrbarkeit der Rk. ergibt sich aus Verss., in welchen die Ketonnitrate mit HNO_3 (1,326) behandelt wurden. Aus den im Original mitgeteilten Gleichgewichtswerten folgt, daß die Affinität der 4 Ketone zu HNO_3 ziemlich gleich ist. In gar keinem Verhältnis dazu steht die Geschwindigkeit der Nitratbildung. Benzophenon bildet das Nitrat in 1–3 Stdn. Bei Mesitylphenylketon war die Nitratbildung erst nach 5 Wochen vollständig. Auch die Aufspaltung von Mesitylphenylketonnitrat verläuft viel langsamer als bei den anderen Nitraten. — Mit aromatischen Aminen wurden folgende Verbb. erhalten: *Benzophenonanil*, *o*- u. *p*-*Tolylphenylketonanil*, *Benzophenon-o-tolil*, *Benzophenonmesil*. Die Anilbildung ist nie vollständig, sondern führt zu einem Gleichgewicht (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2719; C. 1913. II. 1668), welches bei 200° nach einer $\frac{1}{2}$ Stunde erreicht wird. Mesitylphenylketon bildet kein Anil. Die Kondensation der Ketone mit den Aminen führt annähernd zu demselben Gleichgewicht, die Geschwindigkeit der Anilbildung ist aber verschieden, und zwar üben *o*-ständige Methylengruppen einen verzögernden Einfluß aus. Deutlicher zeigt sich die Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrolyse der Anile (vgl. im Original). Das *o*-ständige Methyl im Phenyl des Benzophenons übt einen viel größeren Einfluß aus, als im Phenyl des Amins; dies stimmt mit der PFEIFFERSCHEN Halochromietheorie, nach der die Addition von H_2O am C der C : N-Bindung erfolgt (vgl. LIEBIGS Ann. 376. 285; 383. 92; C. 1911. II. 865).

Experimentelles. *Benzophenonnitrat*, F. 30–31°. — *p*-*Tolylphenylketonnitrat* erhalten durch Digerieren des Ketons mit HNO_3 1,40 bei Zimmertemperatur; feine Nadelchen in der Kältemischung, F. +13°; zers. sich an der Luft, wird durch W. und A. sofort gespalten; ll. in Chlf. mit gelber Farbe. — *o*-*Tolylsäurechlorid*, erhalten durch Erwärmen eines Gemisches von *o*-Tolylsäure und PCl_5 auf dem Wasserbade, Kp. 206–208°. — *o*-*Tolylphenylketon*, B. aus dem Chlorid mit CS_2 , Bzl. und AlCl_3 ; Kp. 295–296°. — *o*-*Tolylphenylketonnitrat*, erstarrt nicht bei –30°. — *Mesitylphenylketonnitrat*, B. analog nach 5 Wochen, beim Schütteln nach 36 Stdn.; Öl, glasartig bei starkem Abkühlen. Über die Hydrolyse der Nitrate vgl. im theoret. Teil. — *p*-*Tolylphenylketonanil*, erhalten durch Erhitzen des Ketons mit Anilin und Anilin-HBr auf 200° in der CO_2 -Atm.; gelbes Öl, Kp.₁₃ 233°, Kp.₁₆ 238°; ist bei –10° glasartig, ohne Krystalstruktur; swl. in A. und PAe., ll. in Bzl., Ä., Chlf.; wird durch HCl unter Entfärbung rasch in die Komponenten zers. — *o*-*Tolylphenylketonanil*, B. analog; gelbe Prismen (aus A.), F. 104°. — *Benzophenon-o-tolil*, B. analog aus dem Keton mit Toluidin + -hydrobromid; intensiv gelbe Nadelchen, F. 50–51°; Eigenschaften usw. sind denen des *p*-Tolylphenylketonanils analog. — Die Rk. des *Benzaldehyds* mit *Mesidin* erfolgt erheblich langsamer, als mit *Anilin*; das gebildete *Benzalmesidin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$, bildet (aus A. bei –20°) gelbliche Prismen, F. 43°; wird durch verd. HCl zerlegt. — *Benzophenonmesil*, erhalten durch Erhitzen des Ketons mit *Mesidin* + *Mesidinhydrobromid* auf 200°, bezw. 250° (CO_2 -Atm.); tiefgelbe Kryställchen aus A., F. 68°; rhombische Platten durch Verdunsten des A.; swl. in PAe., leichter l. in A., sl. in Chlf., Ä., Bzl.; wird durch SS. nur außerordentlich schwer zerlegt. — Die früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1364; C. 1914.

I. 2049) festgestellte Differenz in den Spaltungsgeschwindigkeiten von α -Naphthylphenylketonanil und Benzophenon- α -naphthyl muß ebenfalls auf sterische Hinderung zurückgeführt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1462—72. 25/9. [14/8.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

R. Stoermer und G. Voht, Über stereoisomere α -substituierte Zimtsäuren. Berichtigung. In der kürzlich erschienenen Arbeit (S. 143) bezieht sich der Kp. (zwischen 254 und 260°) nicht auf den Methylester, sondern auf den Äthylester der α -Methylzimtsäure. (LIEBIGS Ann. 409. 358. 24/8.) POSNER.

R. de Fazi, Produkte der Wasserabspaltung aus β -Diphenylmilchsäure. (Gazz. chim. ital. 45. II. 1—6. 18/7. [20/5.] — C. 1915. II. 190.) POSNER.

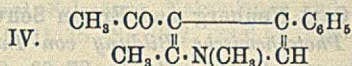
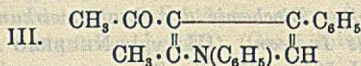
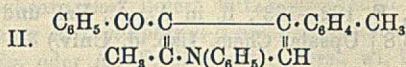
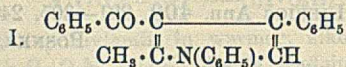
Em. Bourquelot, M. Bridel und A. Aubry, Untersuchungen über die Glucosidifizierung des Glycerins durch die α -Glucosidase. (Vgl. S. 710.) Die in der gleichen Weise mit einem Gemisch von 300 g Glucose, 1600 g Glycerin, 200 ccm einer 20%ig. wss. Maceration von untergäriger, an der Luft getrockneter Bierhefe und W. ad 2000 ccm angestellten Verss. führten auch hier zu einem nicht krystallisierbaren Prod., welches ebenfalls aus einem Gemisch von 2 Glucosiden besteht, von denen das eine ein Drehungsvermögen von +129°, das andere ein solches von +120° besitzen dürfte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 41—43. [12/7.*])

DÜSTERBEHN.

G. Bargellini und R. de Fazi, Über das Glucosid des *m*-Oxybenzaldehyds. In der schwarzen Rinde von Salix discolor findet sich ein vom Salicin verschiedenes Glucosid, das als *Salinigrin* bezeichnet worden ist und anscheinend das Glucosid des *m*-Oxybenzaldehyds darstellt. Die Vf. haben versucht, dieses Glucosid nach der Methode von MAUTHNER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 564; C. 1912. II. 352) synthetisch zu gewinnen. Sie erhielten aus *m*-Oxybenzaldehyd in verd. Natronlauge beim Schütteln mit einer äth. Lsg. von Acetobromglucose die *Tetraacetylverb. des m*-Oxybenzaldehydglucosids, $C_{21}H_{24}O_{11} = CHO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O_6(CO \cdot CH_3)_4$. Farblose Nadeln aus Aceton + W., F. 105—107°, $[\alpha]_D^{25} = -43^\circ 22'$ (in A. c = 1,6772). L. in A., Bzl. und Aceton, l. in sd. W. Bei der Verseifung dieser Verb. konnten aber bisher nur harzige Substanzen erhalten werden. (Gazz. chim. ital. 45. II. 10—12. 18/7. [15/6.]) POSNER.

G. Karl Almström, Über einige Pyrrolabkömmlinge. (II. Mitteilung.) Vf. hat in der ersten Mitteilung (LIEBIGS Ann. 400. 131; C. 1913. II. 1399) bei der Beschreibung der Synthese des 1,3,5-Triphenylpyrrols aus α -Phenyl- β -benzoylpropionsäure berichtet, daß die Verss., dasselbe Triphenylpyrrol durch Einw. von Phenacylanilin auf geeignete Diketone oder Ketosäureester zu erhalten, nicht zu dem gewünschten Ergebnis geführt haben. Es wurden jedoch in beiden Fällen andere Pyrrolabkömmlinge erhalten, die teils in dieser Arbeit, teils später beschrieben werden sollen. Dies bestätigte die Vermutung, daß die KNORRSche Methode zur Synthese von Pyrrolderivaten auch auf Aminoketone mit sekundärer Aminogruppe übertragbar ist. Dibenzoylmethan und Phenylaceton konnten nicht mit Phenacylanilin kondensiert werden. Benzoylacetone lieferte mit Phenacylanilin eine Verb., die als 1,3-Diphenyl-4-benzoyl-5-methylpyrrol (I.) erwiesen werden konnte. Analog entsteht mit *p*-Methylphenacylanilin 1-Phenyl-3-*p*-tolyl-4-benzoyl-5-methylpyrrol (II.). Aus beiden Verbb. wird die Benzoylgruppe durch H_2SO_4 abgespalten. Acetylaceton liefert mit Phenacylanilin 1,3-Diphenyl-4-acetyl-5-methylpyrrol (III.) und mit *p*-Methylphenacylanilin die entsprechende Phenyltolylverb., sowie mit Phenacetylmethylamin 1,5-Dimethyl-3-phenyl-4-acetylpyrrol (IV.). Bei der Rk. zwischen Acetyl-

acetone und Phenacylamin wurde neben dem schon von KNORR auf diesem Wege erhaltenen *3-Phenyl-4-acetyl-5-methylpyrrol* auch das zweite mögliche Reaktionsprod., das *3,5-Dimethyl-2-benzoylpyrrol* (V.) gewonnen. Aus Anilinoacetone konnte mit Acetylacetone kein Pyrrolderivat erhalten werden, vermutlich weil das sogenannte ω -Anilinoacetone ein Polymerisationsprod. vorstellt. Aus den hier dargestellten Pyrrolhomologen konnten C-Acetylderivate und aus diesem durch Kondensation mit Benzaldehyd Cinnamoylpyrrole gewonnen werden.



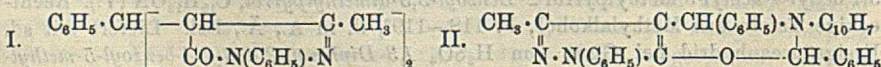
V. Experimenteller Teil. *1,3-Diphenyl-4-benzoyl-5-methylpyrrol*, $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{ON}$ (I.). Aus Phenacylanilin und Benzoylacetone in sd. Eg. Schwefelgelbe Krystalle aus A., F. 155—156°, wl. in Ä., A., Lg., ll. in Bzl. u. h. Eg. Die HCl-haltige alkoh. Lsg. färbt einen Fichtenspan nicht. — *p-Methylphenacylanilin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. Aus *p*-Methylphenacylchlorid und Anilin in sd. A. Krystalle aus A., F. 120—122°, zll. in sd. A. — *1-Phenyl-3-p-tolyl-4-benzoyl-5-methylpyrrol*, $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{ON}$ (II.). Aus vorstehender Verb. und Benzoylacetone in sd. Eg. Gelbliche Nadeln aus Eg. oder A., F. 138—139°, ll. in Ä., Bzl., Eg., zll. in A., wl. in Lg. — *1,3-Diphenyl-4-acetyl-5-methylpyrrol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}$ (III.). Aus Phenacylanilin und Acetylacetone in sd. Eg. Hellgelbe, sechseckige Tafeln aus Alkohol, F. 104—105°, ll. in A., Ä., Bzl. und Eg. Liefert mit Benzaldehyd und NaOH in sd. Alkohol *1,3-Diphenyl-4-cinnamoyl-5-methylpyrrol*, $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{ON}$. Ockergelbe, rechteckige Tafeln, F. 148—149°, zwl. in A. und Ä., ll. in h. Bzl. und Eg. — *1,3-Diphenyl-5-methylpyrrol*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}$. Aus *1,3-Diphenyl-4-acetyl-5-methylpyrrol* und ca. 80%ig. H_2SO_4 bei 100°. Fast weiße, rhombische Tafeln aus A., F. 68—69°, ll. in h. A., sll. in Bzl., Eg., Ä. Die HCl-haltige alkoh. Lsg. färbt einen Fichtenspan purpurrot bis violett. Entsteht auch aus *1,3-Diphenyl-4-benzoyl-5-methylpyrrol* in gleicher Weise. — *1-Phenyl-3-p-tolyl-4-acetyl-5-methylpyrrol*, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ON}$. Aus Acetylacetone und *p*-Methylphenacylanilin in sd. Eg. Schwache gelbe Nadeln aus A., F. 110—111°, ll. in A., Ä., Bzl. und Eg. Liefert mit ca. 60%ig. H_2SO_4 bei 100° *1-Phenyl-3-p-tolyl-5-methylpyrrol*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}$. Fast farblose Nadeln aus A., F. 108 bis 109°. Ll. in A., Ä., Bzl. und Eg. Die HCl-haltige alkoh. Lsg. färbt einen Fichtenspan purpurrot. Entsteht auch in gleicher Weise aus *1-Phenyl-3-p-tolyl-4-benzoyl-5-methylpyrrol*. — *Phenacylmethylamin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$. Aus ω -Bromacetophenone und Methylamin in Ä. — Hydrobromid, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON} \cdot \text{HBr}$. Krystalle aus A., F. 202°. — *1,5-Dimethyl-3-phenyl-4-acetylpyrrol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}$ (IV.). Aus Phenacylmethylammoniumbromid u. Acetylacetone in sd. Eg. bei Ggw. von Natriumacetat. Hellgelbe, vierseitige Säulen aus verd. Methylalkohol, F. 67—68°, sll. in A., Ä., Bzl. und Eg., zll. in Lg. Liefert mit Benzaldehyd und NaOH in sd. A. — *1,5-Dimethyl-3-phenyl-4-cinnamoylpyrrol*, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ON}$. Nadeln aus A., F. 107—108°, ll. in Ä., Bzl., Eg. und h. A. — Acetylacetone liefert mit Phenacylaminhydrochlorid und Natriumacetat in 75%ig. Essigsäure bei 100° neben dem schon bekannten *3-Phenyl-4-acetyl-5-methylpyrrol-2-Benzoyl-3,5-dimethylpyrrol*, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{ON}$ (V.). Rechteckige Tafeln aus Methylalkohol, F. 118—119°, ll. in A., Ä., Bzl. Liefert mit sd. Essigsäureanhydrid bei Ggw. von H_2SO_4 *1,3-Diphenyl-2-acetyl-4-benzoyl-5-methylpyrrol*, $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$. Farblose Tafeln aus A., F. 133—134°, ll. in A. und Ä., sll. in Bzl. und Eg. Diese Verb. liefert mit Benzaldehyd und NaOH in sd. A. *1,3-Diphenyl-2-cinnamoyl-4-benzoyl-5-methylpyrrol*, $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$. Strohgelbe Nadeln, F. 149

bis 150°, ll. in Bzl., Eg. und h. A. — 1,3-Diphenyl-5-methylpyrrol liefert mit sd. Essigsäureanhydrid und H₂SO₄ 1,3-Diphenyl-2,4-diacetyl-5-methylpyrrol, C₂₁H₁₉O₃N. Farblose vierseitige Tafeln aus Methylalkohol, F. 85–86°, ll. in A., Ä., Bzl. u. Eg. Diese Verb. gibt mit Benzaldehyd und NaOH in sd. A. 1,3-Diphenyl-2,4-dicinnamoyl-5-methylpyrrol, C₃₅H₄₇O₃N. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 170–171°, zwl. in A. 1,4- (oder 2,4-)Diacetyl-3-phenyl-5-methylpyrrol, C₁₅H₁₅O₂N. Aus 3-Phenyl-4-acetyl-5-methylpyrrol mit Essigsäureanhydrid und H₂SO₄ bei 100°. Weiße Krystalle aus A., F. 182–183°, ll. in A., Ä., Bzl. und Eg. (LIEBIGS Ann. 409. 291–305. 24/8. [18/8] Upsala. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Carl Neuberg und Erwin Schwenk, *Zur Biochemie der Strahlenwirkungen*. IV. Photochemische Bildung von Indigo aus Indican. (III. vgl. NEUBERG und PETERSON, Biochem. Ztschr. 67. 63; C. 1915. I. 591.) Die Überführung von reinem indoxylschwefelsaurem K in Indigo gelang leicht und schnell bei Bestrahlung mit natürlichem oder künstlichem Licht („künstliche Höhensonne“) in Ggw. der früher erprobten Katalysatoren. Dem Indigo sind anscheinend Spuren eines rötlichen, an Indirubin erinnernden Farbstoffs beigemischt. (Biochem. Ztschr. 71. 219–25. 20/8. Berlin-Dahlem. Chem. Abteil. des Kaiser WILHELM-Inst. für experim. Therapie.) SPIEGEL.

Ch. Astre, *Beobachtungen über die Umwandlung des Antipyrins in Diantipyrinmethan durch Formaldehyd*. Eine eingehende Unters. der bei der Umwandlung des Antipyrins in Diantipyrinmethan unter der Einw. von Formaldehyd obwaltenden Bedingungen führte zu folgenden Beobachtungen. Antipyrin kann durch Formaldehyd in einigen Minuten in Ggw. von reinem W. in Diantipyrinmethan verwandelt werden. Die Ggw. einer Spur Alkali, welche durch das gläserne Reaktionsgefäß an das W. abgegeben wird, genügt bereits, um die Rk. zu verzögern und sie zu einer unvollständigen zu machen, gleichgültig, wie lange die Einw. fortgesetzt wird. Das Pyramidon wirkt bedeutend energischer als die anorganischen Alkalien und verhindert in Ggw. von reinem W. die erwähnte Rk. vollständig. Durch Neutralisieren des Pyramidons mit einer S. in Ggw. von Helianthin und Arbeiten in einem mit verd. HCl ausgekochten, neutralen Glase läßt sich die B. des Diantipyrinmethans herbeiführen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 175 bis 179. 20/3.) DÜSTERBEHN.

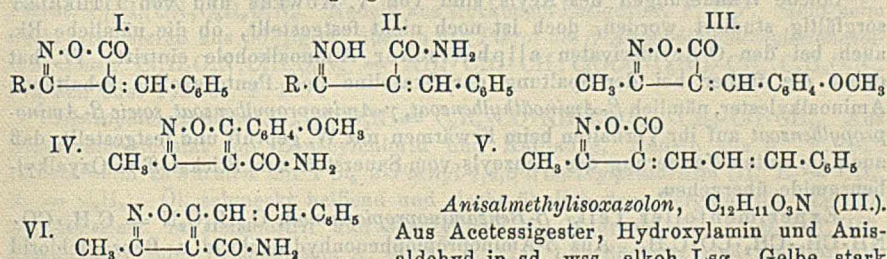
Mario Betti, *Pyrazooxazine und Oxazooxazine*. Zwei neue Arten von bis-heterocyclischen Verbindungen mit naphthalinoider Bindung. Cyclische Verbb. sehr verschiedener Art, welche die Gruppe —CH : C(OH)— (oder —CH₂·CO—) enthalten, bilden nach gleichen Methoden analoge Derivate. So lassen sich z. B. β-Naphthol und Pyrazolon mit Eisenchlorid in Dinaphthol, bezw. Dipyrazolon überführen. Nun ist früher in einer Reihe von Arbeiten (Gazz. chim. ital. 31. II. 170; C. 1901. II. 1009) gezeigt worden, daß β-Naphthol mit primären Aminen und Aldehyden Naphthooxazine liefert. Vf. zeigt in vorliegender Arbeit, daß sowohl Methylphenylpyrazolon als auch Methylisoxazolone in analoger Rk. Pyrazooxazine, bezw. Oxazooxazine liefern, indem 1 Mol. des Ausgangsmaterials mit 2 Mol. des Aldehyds und 1 Mol. des primärenamins unter Wasserabspaltung reagieren. Die Rk. vollzieht sich freiwillig.



Methylphenylpyrazolon liefert mit Benzaldehyd und β-Naphthylamin in lauwärmer alkoh. Lsg. nebeneinander folgende beiden Verbb. Benzal-bis-methylphenyl-

pyrazolon, $C_{27}H_{24}O_2N_4 + \frac{1}{2}C_2H_5OH$ (I). Weiße Krystalle aus A., F. 165—166°. — *Methyltriphenyl-β-naphthylpyrazooxazin*, $C_{34}H_{27}ON_3$ (II). Weiße Nadeln aus A., F. 227°. In Bzn. liefert Methylphenylpyrazolon mit Benzal-β-naphthylamin (neben Benzal-bis-pyrazolon) anscheinend eine *Additionsverbindung*. Rhomboedrische Krystalle, F. ca. 140—170°, unl. in Alkali. Zersetzt sich schon in lauwarmer Lsg. und scheidet dann das vorstehende Pyrazooxazin ab. — *Benzalmethylisoxazon* liefert mit Benzaldehyd und β-Naphthylamin in warmer, alkoh. Lösung *Methyldiphenyl-β-naphthylisoxazooxazin*, $C_{28}H_{22}O_2N_2$ (III). Weiße Nadeln aus Eg. oder A., F. 257° unter Zers., wl. in h. A. und h. Bzn. Beständig gegen h. und verd. Salzsäure, Natronlauge und gegen sd. Essigsäureanhydrid. (Gazz. chim. ital. 45. II. 75—81. 18/7. [28/6.]) POSNER.

Mario Betti und Sergio Berlingozzi, *Freiwillige Oxydationen bei Gegenwart von Aldehyden. Isoxazolcarbonsäuren mit Anis- und Zimresten*. Bei den bisherigen Verss. (S. 663) über die freiwillige Oxydation von Benzalalkylisoxazonen (I.) zu Alkylisoxazolcarbonsäureamiden bei Ggw. von Aldehyden ist sowohl als Bestandteil des Ausgangsmaterials als auch als Katalysator nur Benzaldehyd untersucht worden. Die vorliegende Arbeit zieht den *Anisaldehyd* und den *Zimtaldehyd* in den Kreis der Unters. Da als Zwischenprod. bei den bisher beobachteten Oxydationen ein durch Addition von NH_3 und Öffnung des Isoxazonringes entstehendes ungesättigtes Ketoxim (II.) vermutet worden war, haben die Vf. auch einige diesem hypothetischen Zwischenprod. analog gebaute Körper, *Benzalacetoxim* und die beiden stereoisomeren *Zimtaldoxime* untersucht. Diese Verb. blieben aber unter den Versuchsbedingungen unverändert.



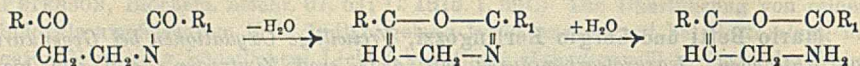
Anisalmethylisoxazon, $C_{12}H_{11}O_3N$ (III).

Aus Acetessigester, Hydroxylamin und Anisaldehyd in sd., wss., alkoh. Lsg. Gelbe, stark

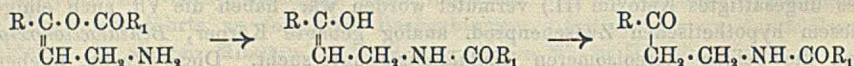
lichtbrechende, prismatische Krystalle aus A. mit etwas Amylalkohol, F. 174°. Liefert beim Kochen mit alkoh. Ammoniak bei Ggw. von etwas Benzaldehyd *Methoxyphenylmethylisoxazolcarbonsäureamid*, $C_{13}H_{13}O_3N_2$ (IV.). Weiße Nadeln aus verd. A., F. 195°, wl. in sd. Wasser. — *Methoxyphenylmethylisoxazolcarbonsäure* (analog IV.). Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit Natronlauge. Krystallinischer Nd., F. 178°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen. — *Benzalmethylisoxazon* (I. R = CH_3) liefert beim Kochen mit alkoh. Ammoniak und Anisaldehyd ein Gemisch von Phenyl- und von Methoxyphenylmethylisoxazolcarbonsäureamid, indem zuerst das Benzalmethylisoxazon teilweise in Anisalmethylisoxazon umgewandelt wird. Anisalmethylisoxazon scheint mit alkoh. Ammoniak bei Ggw. von Anisaldehyd nur sehr langsam zu reagieren. — *Cinnalmethylisoxazon* (V.) liefert beim Kochen mit alkoh. Ammoniak bei Ggw. von Benzaldehyd *Phenyläthylmethylisoxazolcarbonsäureamid* (VI.). Weiße, perlmutterglänzende Blättchen, F. 185—186°. — *Phenyläthylmethylisoxazolcarbonsäure*, $C_{13}H_{11}O_3N$ (analog VI.). Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit Natronlauge. Weißes, krystallinisches Pulver, F. 118—120°. — *Benzalacetoxim* und die beiden isomeren *Zimtaldoxime* werden beim Kochen mit alkoh. Ammoniak bei Ggw. von Benzaldehyd nicht ver-

ändert. (Gazz. chim. ital. 45. II. 44—51. 18/7. [1/6.] Siena. Pharmazeut.-chem.- u. Toxikolog. Inst. d. Univ.) POSNER.

S. Gabriel, *Zur Kenntnis der Pentoxazole (Metoxazine)*. Vf. hat in einer Reihe von Unterss. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3163; C. 1915. I. 87) gezeigt, daß Acylderivate von α -Aminoketonen unter dem Einfluß von PCl_5 unter Wasserabspaltung in Oxazolabkömmlinge übergehen. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß in analoger Weise auch die acylierten β -Aminoketonen unter Wasserabspaltung in *Metoxazine (Pentoxazole)* überführbar sind. Diese hexacyclischen Basen sind jedoch weit unbeständiger als die pentacyclischen Oxazole. Ihre Hydrochloride lagern nämlich beim Erwärmen sehr leicht W. an und gehen in das Salz eines am Hydroxyl acylierten ungesättigten Aminoalkohols über:

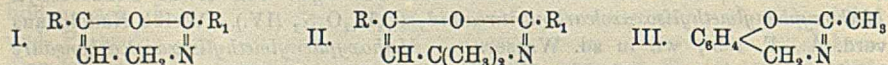


Eine derartige Ringsprengung ist schon früher an Oxazolinen und Pentoxazolinen beobachtet worden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2497. 2501). Während aber die dort entstehenden gesättigten Aminoalkylester isoliert werden können, erleiden die aus den Metoxazinen gebildeten ungesättigten Körper sofort eine Umlagerung, wenn man sie frei macht, u. zwar gehen sie unter Wanderung des Acyls vom Sauerstoff zum Stickstoff in das als Ausgangsmaterial benutzte β -Acylaminoketon über.



Solche Wanderungen des Acyls sind von v. AUWERS und von TITHERLEY sorgfältig studiert worden, doch ist noch nicht festgestellt, ob die nämliche Rk. auch bei den O-Acylderivaten aliphatischer Aminoalkohole eintritt. Vf. hat daher die früher bei der Spaltung der Oxazoline und Pentoxazoline erhaltenen Aminoalkylester, nämlich β -Aminoäthylbenzoat, γ -Aminopropylbenzoat, sowie β -Aminopropylbenzoat auf ihr Verhalten beim Erwärmen mit W. geprüft und festgestellt, daß auch sie unter Wanderung des Benzoyls vom Sauerstoff zum Stickstoff in Oxyalkylbenzamide übergehen.

Experimenteller Teil. β -Benzaminopropiophenon, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus β -Aminopropiophenonhydrochlorid u. Benzoylchlorid mit Natronlauge. Prismen aus Bzl., F. 94,5—95,5°. Liefert beim Erwärmen mit PCl_5 2,6-Diphenylpentoxazol, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}$ (I. R u. $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$). Farblose Krystalle



aus Ä. Sintert bei 84—85°, F. 86—87°. — Hydrochlorid, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON} \cdot \text{HCl}$. Nadeln aus starker Salzsäure. Oktaederähnliche Krystalle aus Essigsäureanhydrid, F. 177 bis 178°, dissoziiert schon in k. W. teilweise. Das Hydrochlorid geht beim Erwärmen mit W. über in das Hydrochlorid des β -Aminopropiophenonenol-O-benzoats, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Die freie Base ist nicht isolierbar, sondern geht sofort in β -Benzaminopropiophenon über. — Hydrochlorid, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$. Schräg abgeschnittene Stäbchen, F. 184—184,5°. — Chromat, $(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N})_2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Orangefelbe Krystalle. — Nitrat. Nadelchen, F. 145—146° unter Schmelzen, wl. in verd. HNO_3 . — *N-Acetyl- β -aminopropiophenonenol-O-benzoat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus dem Hydrochlorid der vorstehenden Verb. mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat. Nadeln aus Essigester, F. 121°. Das Hydrochlorid des β -Aminopropiophenonenol-O-benzoats liefert ein unbeständiges Brom-

additionsprod., das leicht in das Hydrobromid des β -Amino- α -brompropioiphenons, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH_2$, übergeht. — Hydrobromid, $C_6H_{11}ONBr_2$. Nadelchen oder sechseckige Täfelchen aus W., F. 198° unter Schäumen u. Rotfärbung. — β -Acetaminopropioiphenon, $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus β -Aminopropioiphenonhydrochlorid beim Schütteln mit Essigsäureanhydrid, W. und Kaliumcarbonat unter Eiskühlung. Blättchen aus Bzl. + PAe., F. 76°, zll. in k. W. Liefert beim Erwärmen mit PCl_5 das Hydrochlorid des 2-Methyl-6-phenylpentoxazols (I. R = C_6H_5 , $R_1 = CH_3$). Mit Wasserdampf flüchtiges Öl von charakteristischem Geruch. Wird durch Kaliumbichromat und Sublimat krystallinisch gefällt. — Hydrochlorid, $C_{11}H_{12}ONCl$. Nadeln oder Stäbchen aus Aceton, F. 171—172°. Schmeckt beißend. Geht beim Erwärmen mit W. über in das Hydrochlorid des β -Aminopropioiphenenol-O-acetats, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(OCO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. Die freie Verb. läßt sich nicht isolieren, sondern geht sofort in β -Acetaminopropioiphenon über. — Hydrochlorid, $C_{11}H_{14}O_2NCl$. Spitze Nadeln aus A. + Ä., F. 135—136° unter schwachem Schäumen.

β -Benzaminoäthylmethylketon, $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Aus β -Aminoäthylmethylketonhydrochlorid mit Benzoylchlorid und Alkali. Nadelbüschel aus Bzl. + PAe., F. 81—82°, ll. in A. u. Bzl., zll. in k. W. Liefert beim Erwärmen mit PCl_5 anscheinend zunächst das Amidchlorid, $C_{11}H_{13}ONCl_2 = C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Schuppen oder schief abgeschnittene Nadeln aus Aceton, F. 135—136° unter Bläschenbildung. Dasselbe geht beim Erhitzen im Vakuum über in das Hydrochlorid des 2-Phenyl-6-methylpentoxazols (I. R = CH_3 , $R_1 = C_6H_5$). Die Base bildet ein oxazolinähnlich riechendes Öl. — Hydrochlorid, $C_{11}H_{11}ON, HCl$. Fast farblose Stäbchen aus Aceton, F. 148—149° zu einer dunkelroten Fl. — $(C_{11}H_{11}ON)_2H_2PtCl_6$. Gelbliche, zu Drusen vereinigte Blättchen. — Pikrat, $C_{11}H_{11}ON, C_6H_5O_7N_3$. Nadeln aus trockenem Essigester, F. 175°. Geht beim Umkrystallisieren aus 50%ig. A. über in das Pikrat des β -Aminoäthylmethylketonenol-O-benzoats, $C_{11}H_9O_2N, C_6H_5O_7N_3 = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(OCO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3, C_6H_5O_7N_3$. Prismen oder Platten, F. 155°.

Benzoyldiacetonamin, $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Aus Diacetonaminoxalat mit Benzoylchlorid und Kalilauge. Nadeln aus A., F. 101°. Liefert beim Erwärmen mit PCl_5 2-Phenyl-4,4,6-trimethylpentoxazol (II. R = CH_3 , $R_1 = C_6H_5$). Öl, schmeckt beißend und riecht ähnlich dem Bergamottöl. Zerfällt bei der Dest. in Benzonitril und Mesityloxyd. — Hydrochlorid, $C_{13}H_{15}ON, HCl$. Rhomboeder oder Prismen aus A. + Ä., F. 174°. Verflüchtigt sich bei 100° allmählich; wird von w. W. dissoziiert. — $(C_{13}H_{15}ON)_2H_2PtCl_6$. Orange gelbe Nadeln, zers. bei 195°. — Chloraurat, gelber, kryst. Nd. — Chromat, orange gelber Nd. mit Bichromat und Salzsäure. Das Hydrochlorid geht beim Erwärmen mit W. über in das Hydrochlorid des Diacetonaminolenol-O-benzoats, $NH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH : C(OCO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$. Die Base ist nicht isolierbar, sondern lagert sich sofort in Benzoyldiacetonamin um. — Hydrochlorid, $C_{13}H_{17}O_2N, HCl$. Nadeln aus A. + Ä., F. 169°. Das Hydrochlorid liefert mit Bromwasser Benzoesäure und β -Bromdiacetonamin, $CH_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$. Dasselbe wurde nicht in freier Form dargestellt. — Pikrat, $C_6H_{12}ONBr, C_6H_5O_7N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2, C_6H_5O_7N_3$. Nadeln vom F. 151°. — Acetyldiacetonamin, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Aus Diacetonaminoxalat beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Kp. 766 237—245°. Wurde nicht rein dargestellt. Liefert mit PCl_5 2,4,4,6-Tetramethylpentoxazol, $C_8H_{13}ON$ (II. R u. $R_1 = CH_3$). Öl von mentholartigem Geruch. Kp. 754 144° (F. i. D.), zll. in W. Das Hydrochlorid gibt krystallinische Fällungen mit Kaliumbichromat, Goldchlorid und Platinchlorid. Es zers. sich beim Verdunsten der wss. Lsg. — Pikrat. Rhombische Tafeln und Säulen, F. 159°.

o-Methoxybenzylamin (o-Anisamin), $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Aus o-Anisaldoxim

durch Reduktion mit Natriumamalgam und Essigsäure. Das Hydrochlorid liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure das Hydrojodid des *o*-Oxybenzylamins (*Salicylamins*), $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. — Hydrojodid, F. 184°. — *Diacetyl-o-oxybenzylamin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Aus vorstehendem Hydrojodid beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat. Nadeln aus Essigester, F. 107°, wl. in Lg. — *Monoacetyl-o-oxybenzylamin*, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Aus vorstehender Diacetylverb. beim Kochen mit Salzsäure oder aus dem Hydrojodid des *o*-Oxybenzylamins beim Schütteln mit W., Essigsäureanhydrid u. Kaliumbicarbonat oder aus *o*-Aminobenzylacetamid mit Kaliumnitrit u. Schwefelsäure. Krystalle aus W., F. 140°. Liefert mit Salzsäuregas oder mit PCl_5 oder am bequemsten mit P_2S_5 bei 140° *2-Methyl-5,6-benzmetoxazin* (III.). Öl, schmeckt beißend u. riecht chinolinartig; wurde nicht rein dargestellt. Entsteht auch aus Diacetyl-*o*-oxybenzylamin mit Salzsäuregas bei 140–160°. — $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}, \text{HAuCl}_4$. Goldgelbe Nadelchen, F. 134–135°. — $(\text{C}_9\text{H}_9\text{ON})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Bräunlichgelbe Nadelchen, F. 207–209°, bei langsamem Erhitzen gegen 200° unter Zers. — Quecksilberchloriddoppelsalz. Krystalle, F. 133 bis 135° (trübe). — *Pikrat*, Blättchen, F. 187° unter Dunkelfärbung.

β-Aminoäthylbenzoat, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Liefert beim Erwärmen mit W. *β*-Oxäthylbenzamid, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$. Farblose Nadeln, F. 64°. Ebenso liefert *β*-Aminopropylbenzoat, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, *β*-Oxypropylbenzamid, $\text{C}_9\text{H}_9 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$, F. 94–95°. Auch *γ*-Aminopropylbenzoat, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, liefert beim Erwärmen mit W. *γ*-Oxypropylbenzamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$. Nadelchen aus Essigester, F. 60–60,5°. (LIEBIGS Ann. 409. 305–27. 24/8. [24/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Martin H. Fischer und Anne Sykes, *Über die nichtsaure und nichtalkalische Hydratation des Proteins*. (Vgl. Kolloid-Zeitschrift 14. 215 u. 223; C. 1914. II. 337 u. 338; ferner Science 38. 486; Journ. Med. Soc. of New Jersey 11. 116.) Einige Stoffe erhöhen die *Hydratation* (*Quellung*) von *Gelatine*. Vff. teilen Verss. über den *Einfluß von Harnstoff, Pyridin, Äthylamin* mit, welche zeigen, daß die Erhöhung der Hydratation der *Gelatine* durch diese Stoffe nicht oder nur teilweise als Alkaliwrkg. aufzufassen ist. Die Quellung der *Gelatine* nimmt mit zunehmendem Harnstoffgehalt progressiv zu; zuletzt geht die *Gelatine* bei einer bestimmten Harnstoffkonzentration glatt in Lsg. Bei Einw. einer salzsauren Harnstofflsg. addiert sich die Hydratationswrkg. der HCl zu der des Harnstoffs. Während NaCl-Zusatz die durch NaOH hervorgerufene verstärkte Quellung reduziert, erhöht derselbe die durch Harnstoff vermehrte Quellung der *Gelatine*. Durch MgSO_4 , welches allein keine Hydratationsvermehrung hervorruft, wird die durch Harnstoff veranlaßte Quellungsvermehrung ebenfalls nicht verändert. Dextrose, welche *Gelatine* kräftig dehydratisiert, vermindert die durch Harnstoff hervorgerufene Hydratationssteigerung. Bei Pyridin, mehr noch bei Äthylamin, tritt eine Alkaliwrkg. hinzu, so daß die Beeinflussung der Quellung im wesentlichen zwischen der Harnstoff- und der Alkaliquellen liegt. Die Neigung der *Gelatine*, in Lsg. zu gehen (Anwachsen des Dispersitätsgrades), ist unabhängig von der Hydratation; beide Eigenschaften werden durch Zusätze verschieden beeinflusst.

Harnstoff spielt bei ödematösen Erscheinungen keine Rolle; selbst die intra-venöse Injektion konz. Lsg. ist nicht von *Ödem* gefolgt. Dagegen verursachen *Toxine* *Ödeme*. Ein Teil der sog. toxischen *Ödeme* kann also durch Amine hervorgerufene Proteinhydratationen darstellen. Bei der therapeutischen Verwendung von Rohrzucker, bezw. Dextrose mit Zusatz von Alkali und Salz wurden günstige Wrkgg. erzielt. (Kolloid-Zeitschrift 16. 129–44. Mai/Juni. [8/4.] Cincinnati, U. S. A. JOSEPH EICHBERG-Lab. f. Physiol. d. Univ.)

GROSCHUFF.

Physiologische Chemie.

L. Wolfrum und Joh. Pinnow, *Über die Estersäure des Citronensaftes*. FARNSTEINER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 6. 1; C. 1903. I. 539) zeigte, daß sich im Citronensaft beachtenswerte Mengen Citronensäure in Form eines Esters vorfinden. Es gelang Vf., aus einem an Estersäure außergewöhnlich reichen Citronensaft die *Äthylcitronensäure*, $C_8H_{12}O_7$, durch gebrochene Extraktion mit Ä. im PARTHEIL-ROSESCHEN App. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3611; C. 1901. II. 1368) und anschließende Reinigung über das Ca-Salz darzustellen. Nach teilweiser Feststellung ihrer Eigenschaften wurde sie künstlich dargestellt, mit der aus dem Saft erhaltenen identifiziert und eingehend untersucht; insbesondere wurden die D.D. ihrer Lsgg. und ihre Verseifungsgeschwindigkeit (ferner der Verteilungskoeffizient und die Extraktionsgeschwindigkeit) ermittelt und mit den FARNSTEINER'SCHEN Vorschriften verglichen. Für die aus dem Saft gewonnene Äthylcitronensäure war F. 104—105°; durch Krystallisation aus Ä. erhöhte sich F. auf 108,5—109,5°. Die S. ist wl. in Ä.; sie krystallisiert daraus in zu Drusen vereinigten, kleinen Prismen. Die Löslichkeit in Ä. wird durch geringe Mengen W. stark erhöht. Sll. in W. und A., mäßig in h. Ä. $C_8H_{10}O_7Ca$ bildet zu Drusen vereinigte Nadelchen. $C_8H_{10}O_7Pb$ swl. in k. W., etwas leichter l. in h. W. $C_8H_{10}O_7Ag$ leichter in h. als in k. W. l.

Die Äthylcitronensäure löst sich in W. unter beträchtlicher Wärmeabsorption; sie ist identisch mit der von KREITMAIR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 737) künstlich dargestellten Säure. Die Bestimmung der D.D. der Lsgg. der Äthylcitronensäure ergab, daß die Abweichungen von den nach FARNSTEINER errechneten Werten zu geringfügig sind, als daß sie bei dem gewöhnlich geringen Gehalte der Citronensäure an Estersäure bei Berechnung des Extraktrestes ins Gewicht fallen dürften. Wesentlich ungünstiger liegen die Verhältnisse für die Best. der Estersäure nach FARNSTEINER wegen der niedrigen Verseifungsgeschwindigkeit der Äthylcitronensäure. Es muß deshalb bei Säften mit einem erheblichen Gehalte daran die Äthylcitronensäure nach Entfernung des A., um auch den Zucker auszuschalten, extrahiert und für sich verseift werden. Wegen der Widerstandsfähigkeit der untersuchten Estersäure gegen Permanganat möchten ihr Vf. die symmetrische Formel zuschreiben, da die Gruppe $C(OH)COOH$ eine glatte Oxydation hätte erwarten lassen. Die Estersäure des Citronensaftes besteht aus der von den Vf. beschriebenen Äthylcitronensäure, vielleicht auch noch ihren Isomeren; ein Estersäureanhydrid war in dem untersuchten Saft nicht nachzuweisen. Wegen aller Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 30. 144—56. 15/8. [2/7.] Bremen. Chem. Staatslab.) RÜHLE.

Arthur Ernest Everest, *Die Erzeugung von Anthocyaninen und Anthocyanidinen*. Teil II. Die frühere Feststellung (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 87. 444; C. 1914. II. 574) des Vfs., daß die roten Farbstoffe, die aus den gelben Flavonolderivaten durch vorsichtige Reduktion entstehen, mit den natürlichen Anthocyanen identisch seien, steht in Widerspruch zu den Angaben WILLSTÄTTERS (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1914. 402; C. 1914. II. 1356), nach denen jene ihre Farbe in Lsg. leicht verlieren u. dann auch durch einen Überschuß von S. nicht wiedergewinnen. Vf. hat durch neue sorgfältige Vergleiche seine Ansicht bestätigt gefunden; es ist dabei nur das verschiedene Verhalten der glucosidischen Anthocyanine u. der nichtglucosidischen Anthocyanidine zu beachten. Die Übereinstimmung erstreckt sich auf die Verteilung zwischen verd. H_2SO_4 u. $C_2H_{11}(OH)$,

die Farbänderungen durch $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na_2CO_3 , Verhalten in neutraler und saurer Lsg., bei Oxydation und Reduktion usw.

Als Vergleichsmaterial dienen einerseits Cyaninchlorid, andererseits die roten Pigmente, die durch Reduktion der Extrakte aus Blüten von Narzisse, Primel, gelbem Veilchen und Mauerblume, ferner von Rutin u. Quercitrin erhalten waren, sowie von den Prodd. der Hydrolyse der letzten. Die Identität der Färbungen wurde auch spektroskopisch festgestellt. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 88. 326—32. 1/12. [15/7.] 1914. Reading. University College.) SPIEGEL.

P. Petit, *Einige Beobachtungen über die Amylase des Malzes*. Eine Lsg. von Amylase, welche ihre Aktivität mehrere Wochen unverändert beibehält, läßt sich in der Weise gewinnen, daß man feingepulvertes Malz 24 Stdn. mit 30—35%ig. wss. Aceton in Berührung läßt, filtriert und das Filtrat im Dunkeln aufbewahrt. Die Wirksamkeit einer frisch bereiteten Amylaselsg. gleicht derjenigen einer rein wss. Lsg., im vorliegenden Falle = 30; nach 48 Stdn. ist die Aktivität auf 18 gesunken, um dann 3 Wochen lang konstant zu bleiben. Licht wirkt schädlich; die Aktivität sinkt bei gleichzeitiger Zunahme der Acidität. Fällt man die erwähnte Acetonlsg. durch einen Überschub von Ä. (1 Tl.) und Aceton (2 Teile), läßt das Gemisch 24 Stdn. unter einer Glocke stehen, gießt die klare Fl. möglichst ab und trocknet den Rückstand im Vakuum, so erhält man ein Trockenpräparat von Amylase in braungelben Schuppen, welche ebenso wie deren wss. Auszug Stärkekleister energisch verflüssigt und verzuckert. Diese wss. Amylaselsg. ist Methylnrot gegenüber deutlich alkal.; ihre Aktivität wird durch eine Spur NaH_2PO_4 , eine geringe Menge NaCl oder durch Einleiten von CO_2 gesteigert. Andererseits wirkt diese wss. Amylaselsg., wenn auch langsamer, auf einen Stärkekleister, der bis zur alkal. Rk. gegenüber Phenolphthalein mit Na_2HPO_4 versetzt ist.

Die durch Ä.-Aceton gefällte und sogleich mit W. übergossene Substanz gibt mit Guajactinktur zunächst keine Blaufärbung, obgleich sie mit Stärkekleister normal reagiert; die Blaufärbung tritt selbst nach Zusatz von H_2O_2 nur allmählich ein. Dagegen erscheint die Blaufärbung sofort, wenn man die Fl. mit Luft schüttelt oder den wss. Aufguß längere Zeit stehen läßt oder die gefällte Substanz (auch in zugeschmolzenem Rohr) einige Zeit aufbewahrt. Das Peroxyd, welches die Ursache der Guajacfärbung sein soll, scheint sich also durch einfache Berührung der gefällten Substanz mit der Luft zu bilden und bei der Verflüssigung und Verzuckerung des Kleisters keine Rolle zu spielen. Die Guajacfärbung wird durch die Ggw. von Formaldehyd in keiner Weise beeinflusst. Ein Auszug von Malz mit 40%ig. Formol verzuckert schlecht, ein solcher mit 13%ig. Formol gut. Auch ein Auszug mit wss. Aceton, der 0,10% Natriumhydrosulfit enthält, gibt die Guajacreaktion und verzuckert Stärkekleister, wenn auch etwas langsamer wie unter normalen Bedingungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 39—40. [12/7*].) DÜSTERBEHN.

Arthur Compton, *Unabhängigkeit der Optimaltemperatur einer Diastase hinsichtlich der Konzentration an Substrat und an Diastase*. Diese aus theoretischen Erwägungen vorausgesetzte Unabhängigkeit fand sich bei Salicinase aus süßen Mandeln (vgl. BERTRAND und COMPTON, C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 797; C. 1914. I. 39) bestätigt. Die Diastase muß von gleichmäßiger Provenienz, u. die Berührung mit dem Substrat muß von gleichmäßiger Dauer sein. (Ann. Inst. Pasteur 28. 866—78. Sept.-Okt. 1914. London. Imperial Cancer Research Fund.)

SPIEGEL.

Arthur Compton, *Konstanz der optimalen Temperatur eines Enzyms unter wechselnden Konzentrationen von Substrat und von Enzym*. Die weitgehende Un-

abhängigkeit der optimalen Temp. von der Konzentration wird, wie früher für die Salicinase (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 87. 245; C. 1914. I. 935 und vorst. Ref.) jetzt für *Takadiastase* bei Einw. auf reine Maltose nachgewiesen. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 88. 258—62. 15/9. [10/6.] 1914. Imperial Cancer Research Fund.) SPIEGEL.

Arthur Compton, *Der Einfluß der Wasserstoffkonzentration auf die Optimaltemperatur eines Fermentes*. Während die Optimaltemp. für die *Maltase* der *Takadiastase* von den Konzentrationen des Enzyms und des Substrats unabhängig ist (vgl. vorsteh. Ref.), zeigte sich abhängig von der Konzentration der H-Ionen. Dabei scheinen gelegentlich die Kurven für die Wirksamkeit in gleichen Abständen der Temp. für verschiedene H-Konzentrationen gleichmäßig zu verlaufen, wofür Vf. die Bezeichnung „Erscheinung korrespondierender Zustände“ vorschlägt. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 88. 408—17. 1/3. 1915. [17/12. 1914.] Imperial Cancer Research Fund.) SPIEGEL.

E. Beard und W. Cramer, *Oberflächenspannung und Fermentwirkung*. In Vorverss. zeigten Lipase, Diastase u. Hefeninvertase Verzögerung der Wrkg., wenn die Oberfläche des Substratfermentgemisches vergrößert wurde durch Benutzung von Capillarröhren oder von Gefäßen, die mit Glaswolle, Glasperlen oder dünnen Capillarröhrchen gefüllt waren. Der Vorgang wurde eingehender bei der Invertase untersucht. Die Fortdauer der Hemmung in den meisten Fällen nach Aufhebung der Oberflächenvergrößerung läßt schließen, daß jedenfalls der erste Prozeß, die Bindung des Fermentes an den Rohrzucker, beeinflußt wurde, und zwar offenbar durch die stärkere Oberflächenkonzentration des Fermentes. Einige Fälle, in denen die Verzögerung dann aufgehoben wurde, lassen einen Einfluß auch auf den Spaltungsvorgang wenigstens möglich erscheinen. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 88. 575—83. 1/6. [17/3.] Edinburgh. Physiolog. Abteil. d. Univ.) SPIEGEL.

W. Cramer, *Oberflächenspannung als Faktor, der den Zellstoffwechsel regelt*. Die bisherigen Erklärungen für die Verschiedenheit der Wrkg. der gleichen Fermente in vitro und in der lebenden Zelle genügen nicht in allen Fällen. Nachdem der modifizierende Einfluß künstlicher Oberflächenvermehrung gezeigt wurde (vgl. vorsteh. Ref.), liegt es nahe, die sehr viel größere in der Zelle auch für jene Erklärung heranzuziehen. Daraus ergeben sich Unterschiede des Verhaltens an den Zellwandungen und im Innern, für die Beispiele vorliegen, und ferner die Notwendigkeit, daß besonders oberflächenaktive Substanzen den Stoffwechsel der Zelle und ihrer einzelnen Teile modifizieren müssen. Dies ist der Fall für die Narcotica und für die Substanzen, die nach LOEB den Stoffwechsel unbefruchteter Eier beeinflussen. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 88. 584—89. 1/6. [17/3.]) SPIEGEL.

W. B. Bottomley, *Einige unterstützende Faktoren bei Wachstum und Ernährung der Pflanzen*. (Die chemischen Unterss. wurden mit Hilfe von Fräulein F. A. Mocke-ridge ausgeführt.) In Kew war beobachtet worden, daß Sphagnumtorf durch Behandlung mit einem Gemisch aerober Bodenbakterien in l. Humate verwandelt wird, daß so behandelter Torf nach Sterilisation ein ausgezeichneter Nährboden für N-bindende Organismen ist u. schon in sehr kleinen Mengen als Zusatz zur gewöhnlichen Pflanzennahrung auch das Wachstum höherer Pflanzen bemerkenswert fördert. Der wirksame Stoff, der dem ursprünglichen Torf weder durch W. noch durch Na_2CO_3 -Lsg. entzogen werden kann, also offenbar erst durch Wrkg. von Bakterien darin entsteht, ist l. in W. u. A., fällt mit Phosphorwolframsäure und geht aus den Substanzen dieser Fällung in die Ag-Fraktion, zeigt also analoges, chemisches Ver-

halten, wie das „Vitamin“ von FUNK (Journ. of Physiol. 45. 75; C. 1912. II. 1669). FÜRST (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 72. 121) hat nachgewiesen, daß keimende Samen von Gerste, Hafer, Erbsen und Flachs im Gegensatz zu ruhenden antiskorbutische Substanzen enthalten. Es war anzunehmen, daß während der Keimung Substanzen gebildet werden, die dem jungen Embryo die Ausnutzung der gebotenen Nahrung ermöglichen. Wurde von keimendem Weizen der Same möglichst bald entfernt, so vermehrte der Embryo in Nährsalzsg. für sich sein Gewicht nicht weiter, wohl aber, wenn die Ag-Fraktion aus dem Bakterientorf zugefügt wurde. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 88. 237—47. 15/9. [29/5.] 1914. London. Univ. King's College.) SPIEGEL.

P. N. Raikow, *Zur Frage nach der Kohlensäureassimilation in den Pflanzen.* Der Vf. stellt eine neue Hypothese der CO_2 -Assimilation in den Pflanzen auf, die die B. von *Oxoniumverbb. des Chlorophylls* und die *Desmotropie* zur Erklärung heranzieht. Danach ist das erste Assimilationsprod. ein „Isoformaldehyd“, dessen Auftreten die vorzugsweise B. von Hexosen und Pentosen aus sterischen Gründen erklärt. Ebenso lassen sich die Nichtb. von Keto-hexosen-3 und das Fehlen von Ketopentosen und Aldotetrosen in den Pflanzen durch sterische Hinderung begründen. Die identische sterische Verteilung der asymmetrischen C-Atome in den Moll. des Traubenzuckers und Fruchtzuckers kann als Zeichen ihrer gemeinsamen B. aus 6 Moll. Isoformaldehyd betrachtet werden. Derselbe Komplex aus 6 Moll. Isoformaldehyd kann durch direkte gegenseitige Sättigung der freien Valenzen seiner endständigen C-Atome in Inosit übergehen. Auch die B. der in den Pflanzen gefundenen Aldopentosen aus Isoformaldehyd ist bevorzugt. (Chem.-Ztg. 39. 657—59. 1/9. Chem. Lab. d. Univ. Sofia.) JUNG.

F. W. Neger, *Die Bildungsstärke der grünen Blätter und ihre Nutzbarmachung.* Die Frage, ob die Bildungsstärke der grünen Blätter als Nahrungsmittel herangezogen werden könnte, wird einer näheren Prüfung unterzogen. Die Angaben von MÜLLER (PRINGSHEIMS Jahrb. wiss. Bot. 1904) zeigen, daß der Stärkegehalt der Blätter am Spätnachmittag am höchsten ist; er erreicht ansehnliche Werte bei nicht zu warmem Wetter, während bei hohen Temp. die Abwanderung der Stärke nach der Achse sehr ins Gewicht fällt. Wird Gemüse, wie Spinat etc., am Abend geschnitten, so kann bis zum folgenden Tage eine Abwanderung der Assimilate zu den Achsenteilen erfolgen. Werden die Blätter von den Achsenteilen getrennt, so bleiben die Kohlenhydrate in den Blättern. Die Stärke wird aber auch in diesem Falle, wie Vf. nachweisen konnte, in Zucker umgewandelt. Dies gilt nur für sommergrüne Blätter. Bei immergrünen Blättern findet eine bedeutende Anhäufung der Bildungsstärke in den Blättern statt. So fand Vf. bei *Evonymus japonica* einen Stärkegehalt von 44,6 g pro 1 qm Blattfläche, und zwar als Assimilationsleistung mehrerer Tage. Die Beweglichkeit der Stärke ist bei immergrünen Blättern viel geringer als in den sommergrünen. Auch die Nadeln der Nadelhölzer enthalten, besonders im Herbst und Frühling, große Mengen von Stärke. (Die Naturwissenschaften 3. 407—8. 30/7. Tharandt.) SCHÖNFELD.

J. Joly, *Eine Theorie der Wirkung von Strahlen auf wachsende Zellen.* Ausgehend von der Tatsache, daß schwache Bestrahlungen mit kurzwelligen u. durchdringenden Strahlen das krankhafte Zellwachstum anregen, starke es hindern, stellt Vf. die Erscheinungen in Analogie zur B. des latenten Bildes und dessen Umkehrung in der photographischen Platte. Auf Grund der Erfahrungen bei photoelektrischen Prozessen hat er für die Vorgänge in der Platte die folgende Theorie aufgestellt: Das latente Bild besteht aus Molekularsystemen, die Elektronen ver-

loren haben und in deren Ggw., da das Medium die statische Anziehung aufrecht hält, als positiv geladene Ionen verbleiben; bei der Entw. werden Ionen u. Elektronen entladen, dadurch wird das Metallatom, das das sichtbare Bild bildet, in Freiheit gesetzt. Die Umkehrung des Bildes bei übermäßiger Belichtung erklärt sich so, daß die zunehmende elektrostatische Kraft den Widerstand für Rückbildung der ursprünglichen Molekularstruktur bricht, diese wieder hergestellt wird und nun von neuem dem Lichtreiz unterliegt. — Die analoge Theorie für die Einw. der Strahlen auf wachsende Zellen ist möglich unter der Annahme, daß das Wachstum von Ionenaktivität begleitet u. bedingt wird. Es wird darauf verwiesen, daß LAZARUS-BARLOW in gewissen Tumoren merkbare und selbst übermäßige Mengen Ra gefunden hat. Dies kann, wenn allgemeiner bestätigt, ein Licht auf die Beziehungen zwischen Häufigkeit von Tumoren und Bodenbeschaffenheit oder gewissen Gewerben werfen. Auch eröffnet sich eine Aussicht auf physikalisch-chemische Heilungsversuche. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 88. 262—66. 15/9. [28/5.] 1914.) SPIEGEL.

W. W. C. Topley, *Der Einfluß der Salzkonzentration auf die Hämolyse*. Die Verss. wurden mit wechselnden Konzentrationen von NaCl an Hammelblutkörperchen ausgeführt. Als Komplement diente frisches Meerschweinchenserum, als sehr wirksamer Antikörper inaktiviertes Serum eines Kaninchens, das durch wiederholte intravenöse Behandlung gegen Hammelblutkörperchen immunisiert war. Wie schon bekannt, hinderte auch hier die Ggw. eines Überschusses des Elektrolyten über die n. Grenze die Vereinigung des Komplements mit dem Komplex Blutkörper-Antikörper, ohne daß sich eine andere Wrkg. feststellen ließ. Bei merklich gesteigerter Konzentration des Antikörpers konnte jene Wirkung vermehrten NaCl-Zusatzes bis zu einem gewissen Grade aufgewogen werden. Wurde die Salzkonzentration verringert, so konnte auch schon durch eine geringere Konzentration des Antikörpers die Vereinigung der roten Zellen mit dem Komplement herbeigeführt werden, und in fast völlig salzfreiem Mittel erfolgte sie ganz ohne Ggw. von Antikörper. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 88. 396—408. 1/3. 1915. [25/11. 1914.] London. Bakteriolog. Abteil. d. CHARING-CROSS-Hospitals.) SPIEGEL.

Dorothy Jordan Lloyd, *Das osmotische Gleichgewicht des Skelettmuskels*. FLETCHER (Journ. of Physiol. 30. 414) hat zuerst gefunden, daß Muskeln in hypotonischer Lsg. an Gewicht erst zu-, dann abnehmen, in isotonischer unverändert bleiben. Bei den von ihm benutzten Muskeln, deren Oberflächen im Verhältnis zum Volumen klein waren, erfolgten die Änderungen sehr langsam. Vf. benutzte deshalb einen dünnen flachen Muskel, den sternocutaneus des Frosches. Dabei fand sich keine in obigem Sinne isotonische Lsg.; denn der aus dem Körper entfernte Muskel ist ein wechselndes System, das wohl einige Zeit, vielleicht auch nur scheinbar, unverändert bleibt, aber früher oder später in allen Lsgg. Gewichtsänderungen zeigt. Für hypotonische Lsgg. wurden FLETCHERS Ergebnisse bestätigt, in hypertotonischen fällt das Gewicht von Anfang an. Die anfängliche Zunahme in jenen und selbst in destilliertem W. kann beschränkt u. sogar aufgehoben werden, wenn der Muskel zuvor mit feuchtem O₂ behandelt wurde. Bei dieser Behandlung allein findet Gewichtsverlust statt, bei Behandlung mit feuchtem H₂ dagegen Absorption von W. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 88. 568—74. 1/6. [24/2.]) SPIEGEL.

Alfred Holt, *Die Farbstoffe in der zusammengesetzten Ascidie Diazona violacea Savigny*. Einige von HERDMAN gesammelte Exemplare der mit *Synthys hebricus* von FORBES und GOODSIR identischen Ascidie zeigten lebend die von diesen beschriebene grüne Farbe. In A. gaben sie diese an die Fl. ab, während sie selbst

eine fast komplementäre Violettfärbung annahmen. Der in Lsg. gegangene Farbstoff zeigte, ebenso wie der von SORBY aus dem Sternwurm *Bonellia viridis* erhaltene, ein Spektrum, das sehr dem des Chlorophylls ähnelte, ist diesem wahrscheinlich verwandt und möglicherweise Algenzellen zuzuschreiben. Der violette Farbstoff, der bei Konservierung der Tiere in CH_2O -Lsg. nicht zum Vorschein kommt, gleicht den Dibromindigos, teils 6,6', teils 7,7', ist vielleicht ein noch unbekanntes Isomeres. In konz. H_2SO_4 löst er sich zunächst mit rosenroter Farbe, die schnell schmutzig purpurn, bei längerem Stehen, schneller beim Erhitzen, grünstichig braun bis stumpfgrün wird. Absorption in Äthylbenzoat bei λ 617 bis 611 $\mu\mu$, nach Erhitzen bis 605 $\mu\mu$, in Acetylentetrachlorid ist das Maximum bei 606, nach Erhitzen bei 598 $\mu\mu$. In den lebenden Tieren findet er sich offenbar nur in reduzierter Form, die erst beim Absterben zum Farbstoff oxydiert wird. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 88. 227—36. 15/9. [12/5.] 1914.) SPIEGEL.

F. Bordas und S. Brûre, *Beitrag zur Kenntnis der Verwesungserscheinungen*. (Forts. von S. 795.) Im weiteren Verlauf ihrer Unterss. haben Vf. Schweineembryonen in einem mit verd. Harn und Jauche befeuchteten Gemisch von Torf und Stroh verwesen lassen und dabei die Temp. des künstlichen Düngers täglich gemessen. Es ergab sich, daß 456 Stdn. ausreichten, um 620 g organische Substanz einzig und allein durch die Wrkg. der dem eingegrabenen Tier von außen zugeführten Mikroben zu verflüssigen. Diese 456 Stdn. dürften ohne Zweifel ein Maximum vorstellen, denn nach dem plötzlichen Temperaturfall zu schließen, wird der Zerfall der Föten bereits nach 336—360 Stdn. ein vollständiger sein. Die gleiche Zeit war auch für die l. c. beschriebene Verwesung in fl. Medium erforderlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 34—36. [12/7.*]) DÜSTERBEHN.

Carl Neuberg und Bruno Rewald, *Das Verhalten der α -Ketosauren zu Mikroorganismen. III. Die Fäulnis der d,l-Methyläthylbrenztraubensäure*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 67. 90 und 122; C. 1915. I. 616). Diese a. S. verhält sich ebenso, wie die früher untersuchten α -Ketosauren. Bei der Fäulnis unter entsprechenden Bedingungen entsteht neben $\text{H}-\text{CO}_2\text{H}$ opt.-akt. Valeriansäure (d-Methyläthyllessigsäure), der rund 70% rac. S. beigemischt sind. In kleiner Menge entsteht daneben eine andere rechtsdrehende S. mit höherem C-Gehalt, vielleicht nicht ganz reine und zum Teil opt.-akt. Capronsäure. Auch dieses Beispiel zeigt im Vergleich mit Isoleucin das grundsätzlich gleiche Verhalten von Amino- und Ketosauren bei der Fäulnis. (Biochem. Ztschr. 71. 122—25. 20/8. Berlin-Dahlem. Chem. Abteil. des Kaiser WILHELM-Inst. für experim. Therapie.) SPIEGEL.

J. F. Twort und Leonard Hill, *Der Einfluß der Tiefe der Lungenventilation auf den Sauerstoff im Venenblut des Menschen*. Bei verstärkter Atmung, gleichviel ob von Luft oder O_2 , nimmt der Gehalt an O_2 im Venenblut über den Durchschnitt bei ruhiger Atmung zu. Daraus wird geschlossen, daß bei ruhiger Atmung das arterielle Blut in den Lungen nicht immer völlig mit O_2 gesättigt wird, indem wahrscheinlich einige Teile der Lunge nicht ausgedehnt werden. Die Ergebnisse bestätigen das Bedürfnis für Caissonarbeiter, während der Druckentspannung nicht zu ruhen, sondern sich zu bewegen und tief zu atmen, um das Entweichen des während der Arbeit in Druckluft in ihrer Körperflüssigkeit gel. N_2 zu sichern. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 88. 548—53. 1/6. [21/1.] Physiol. Lab. des London Hospital Medical College und Research Fund.) SPIEGEL.

Karl Braun, *Der Abbau und Aufbau des Fettes im menschlichen Organismus*. Vf. schildert den Abbau der Fette unter dem Einfluß der lipolytischen Fermente

und die B. und Ablagerung von Fett im Organismus. (Seifenfabrikant 35. 522 bis 524. 16/6.) SCHÖNFELD.

S. W. Patterson, *Die antagonistische Wirkung von CO₂ und Adrenalin auf das Herz*. CO₂ allein setzt am isolierten Herzen alle Funktionen herab. Adrenalin hat neben der Erweiterung der Coronargefäße eine spezifische Wirkung, indem es die Zahl und Stärke der Ventrikels Zusammenziehungen vermehrt. Bei Kombination beider wird noch schnelle und stärkere Zusammenziehung und schnelle Erschlaffung ermöglicht, die diastolische Periode verlängert. So findet stärkere Füllung des Herzens statt, und wird ihm das Ausstoßen der maximalen Blutmenge erleichtert. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 88. 371—96. 1/2. 1915. [14/8. 1914.] London. Inst. f. Physiol. am University College. Berlin. Physiolog. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Marc Tiffeneau, *Vergleich der verschiedenen Adrenaline und ihrer Homologen hinsichtlich ihrer Wirkung auf den Blutdruck beim atropinisierten Hund*. Die am atropinisierten Hund angestellten Verss. ergaben, daß das natürliche oder synthetische *l-Adrenalin* eine etwa 15—20 mal stärkere Wrkg. auf den Blutdruck besitzt als das *d-Adrenalin*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 36—39. [12/7.*]) DÜSTERBEHN.

M. Weinberg und P. Séguin, *Biologische Untersuchungen über die Eosinophilen*. II. Teil. *Phagocytäre Eigenschaften und Absorption von Wurmprodukten*. Nachdem im I. Teil (Ann. Inst. Pasteur 28. 470) ein Verf. angegeben war, um an beliebigen Stellen des Organismus mit Sicherheit örtliche Eosinophilie zu erzeugen, wurde das Verhalten der aus entsprechenden Exsudaten gewonnenen eosinophilen Leukocyten des Meerschweinchens in vitro und in Organflüssigkeiten untersucht. Sie besitzen phagocytäre Wrkg. gegenüber den meisten Mikrobenarten und auch gegenüber Protozoen und roten Blutkörpern, gegen die ersten aber stärker. Die eingeschlossenen Elemente können auch vollständig verdaut werden. Diese Phagocytose geht in vitro wie in vivo vor sich; bei großer Anhäufung der Eosinophilen in Blute oder an der Infektionsstelle können sie eine bedeutende Rolle bei der unmittelbaren Bekämpfung der Infektion spielen. In der Regel aber stehen sie hierin anderen Leukocytenarten nach, dagegen scheinen sie besonders geeignet zur Neutralisation gewisser toxischer Prodd., nach deren Absorption sie wahrscheinlich bei der B. spezifischer Antikörper sich betätigen. — In Berührung mit Exsudatfl. verlieren sie die Phagocytewirkung; gleichzeitig verliert die Fl. ihr Vermögen zur B. von Antigenen, z. B. gegen Echinokokkenserum. (Ann. Inst. Pasteur 29. 323 bis 345. Juli 1915. [1/4. 1914.]) SPIEGEL.

James Mc Intosh und Paul Fildes, *Die Fixierung von Arsen durch das Gehirn nach intravenösen Einspritzungen von Salvarsan*. Selbst nach häufig wiederholten intravenösen Injektionen von Salvarsan und Neosalvarsan bei Menschen und Kaninchen konnte im Gehirn kein As nachgewiesen werden. Dies ist nicht dem Mangel an Affinität zwischen Gehirn und dem Mittel zuzuschreiben, sondern lediglich seiner Unfähigkeit, in die Gehirns substanz einzudringen. Denn in vitro bindet Gehirnmasse bei Berührung mit den Mitteln As ebensogut wie Leber, und Injektion in die Cerebrospinalflüssigkeit eines Kaninchens hatte stark toxische Wrkg. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 88. 320—26. 1/12. [8/7.] 1914. London. Bakteriolog. Lab. des London Hospital.) SPIEGEL.

Gärungschemie und Bakteriologie.

M. C. Potter, *Elektrische Erscheinungen, welche die Zersetzung organischer Verbindungen begleiten. II. Die bei der Gärung hervorgerufene Ionisation der Gase.* (Vgl. I. Mitt.: Proc. Royal Soc. London. Serie B. 84. 260; C. 1911. II. 1408.) Vf. konnte experimentell nachweisen, daß das bei der Gärung von *Glucose* mittels Hefe frei werdende *Kohlendioxyd* sowohl positiv, wie negativ ionisiert ist. Dies läßt erwarten, daß auch die bei Verwesungen organischer Stoffe auftretenden Gase elektrische Ladungen tragen, und die Ionisation der Atmosphäre von Teil hierauf zurückzuführen ist. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 91. 465—80. 2/8. [26/2.] Durham. Univ.) BUGGE.

Carl Neuberg und Joh. Kerb, *Über die Vorgänge der natürlichen Milchsäurebildung. Zugleich eine Entgegnung an Herrn M. Oppenheimer in Frankfurt a. M.* Entgegen einer Angabe von **DAKIN** und **DUDLEY** (Journ. of Biol. Chem. 16. 505; C. 1914. I. 1095) werden die „Aldehydmutase“ und „Ketoaldehydmutase“, die die Umwandlung des Methylglyoxals in Milchsäure katalysieren, durch Pankreasenzym in der Wrkg. gehemmt wie die „Glyoxalase“ des Organismus. Die Unterschiede im Grade der Beeinflussung sind zu gering, um eine Differenzierung der einzelnen Katalysatoren zu begründen. — Die früheren Darlegungen der Vf. (Biochem. Ztschr. 62. 489; C. 1914. II. 153) werden gegenüber der Entgegnung von **MAX OPPENHEIMER** (S. 549) aufrechterhalten und erweitert. (Biochem. Ztschr. 71. 245—54. 20/8.) SPIEGEL.

Carl Neuberg, *Fortgesetzte Untersuchungen über Carboxylase und andere Hefenfermente.* A. Haltbarkeit der Carboxylase. Die große Dauerhaftigkeit des von der Hefezelle getrennten Enzyms in trockenem Zustande wurde durch neue Verss. bestätigt, ebenso die Widerstandsfähigkeit gegen Dialyse. In ausgegorenen Hefemacerationssäften ist es noch vorhanden, doch zuweilen von verminderter Wirksamkeit. In die Vergärung der Brenztraubensäure werden dann vorhandene Saccharose, d-Glucose, d-Fructose, Mannose oder Maltose mithineingezogen. 21 Tage mit Toluol bei etwa 0° aufbewahrter Hefesaft, der auf Rohr- und Traubenzucker keine Wrkg. bewirkt hatte, enthält noch wirksame Carboxylase, ebenso ein 27 Tage im Eisschrank ohne Antisepticum verwahrter dialysierter Macerationsaft. — B. Tätigkeit der Carboxylase bei niederen Temp. Die Temperaturgrenzen für die Wrkg. der Hefencarboxylase fallen fast genau mit denen der Zymase zusammen, ein neues Argument zugunsten der Anschauung, daß jene ein Teilenzym des Fermentkomplexes „Zymase“ ist. Die Wirksamkeit bei niederen Temp., bis 10° herab, ließ sich an lebenden Hefen demonstrieren, deutlicher noch an Macerationssäften. Bei niedriger Temp. erstreckt sie sich auch auf andere Ketosäuren, wie Oxallessigsäure, α -Ketobuttersäure und Methyläthylbrenztraubensäure. — C. Tätigkeit der Carboxylase bei hohen Temp. Als oberste Grenze der Wirksamkeit wurden rund 70° bei frischen Hefen ermittelt, 65—68° bei Säften und Trockenpräparaten. Bei jenen geht auch hier die Wirksamkeit der Zymase annähernd parallel, während sie bei zellfreier Gärung schon gegen 51° erlosch. — D. Wrkg. von Zusätzen auf die Carboxylase. Der günstige Einfluß von Pufferungszusätzen, Phosphaten, Arseniten oder Boraten, kommt bei Vergärung freier Brenztraubensäure nicht nur für die in Macerationssäften enthaltene Carboxylase, sondern auch für die von frischen Hefen und von Trockenpräparaten zur Geltung. Bei Verwendung frischer Hefen gärt zwar die freie S. manchmal anfangs ausgiebiger, bald aber gewinnt die gepufferte einen Vorsprung. Gegen Alkalizusatz ist die Carboxylase recht beständig, sie verträgt $\frac{1}{4}$ -stündige

Digestion von Macerationssaft mit $\frac{1}{2}$ Volumen $\frac{1}{2}$ -n. KOH bei 37°; Zymase verhält sich ebenso, eine Trennung der Carboxylase gelingt daher auf diesem Wege nicht. Einfluß organischer Substanzen. A. hebt die Wrkg. der Carboxylase in Macerationssäften bei 20 und 30% noch nicht auf. Auch gegen andere einatomige Alkohole, Glykol, Glycerin, Aldehyde, Aldehydammoniak, Aceton und Pyridin zeigt sie bemerkenswerte Widerstandsfähigkeit. — E. Vergärung höherer Ketosäuren. Bei Oxalessigsäure, α -Ketobuttersäure, α -Ketocaprinsäure und α -Ketoglutarinsäure haben Pufferungszusätze keine begünstigende Wrkg. — F. Ggw. von Carboxylase in plasmolysierten Hefen wurde bei Ober- und Unterhefen, die durch NaCl, Glycerin oder Rohrzucker zur Plasmolyse gebracht waren, nachgewiesen.

G. Beziehungen der Carboxylase und ihrer Substrate zu anderen Hefenfermenten. Invertase ist in ihrer Wrkg. anscheinend ganz unabhängig von Carboxylase, wird jedenfalls, entgegen der Ansicht von M. OPPENHEIMER (S. 549), durch Brenztraubensäure in Form ihrer Salze nicht geschädigt. — Die gleichzeitige Vergärung von Zucker durch Zymase scheint unter Umständen die Vergärung der Brenztraubensäure zu behindern. Freie Brenztraubensäure, ohne Pufferungssubstanzen, vermag die Gärkraft von Hefe, sowohl Carboxylase, wie Zymase, völlig zu vernichten (diese Verss. wurden gemeinsam mit Schwenk ausgeführt). Dagegen wird durch Salze der Brenztraubensäure, wie auch OPPENHEIMER angibt, die Hexosengärung durch Hefesaft aktiviert, und ebenso wirken auch die Salze der übrigen aliphatischen und aromatischen Ketosäuren, und zwar mindestens ebenso stark. Da diese SS. Derivate der Aminosäuren sind, so weist die Erscheinung auf eine natürliche Beziehung zwischen den Vorgängen der alkoh. Gärung, der zuckerfreien Gärung und des Eiweißumsatzes hin.

H. Minimumversuche. Sowohl mit frischen ober- und untergärrigen Hefen, wie mit Macerationssäften ließ sich zeigen, daß auch sehr kleine Mengen Carboxylase die zuckerfreie Gärung bei Brenztraubensäure und den höheren Ketosäuren auslösen. Die gleiche Fermentmenge setzt bei frischen Hefen mehr Zucker um, bei Macerationssäften mehr Ketosäure. — I. Erfahrungen über die Selbstgärung von Macerationssäften nach dem Ausfall von 67 Proben. Entgegen den sonstigen Angaben behauptet M. OPPENHEIMER (Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 75; C. 1914. I. 1019) häufiges V. von Selbstgärung bei nach LEBEDEV hergestellten Hefemacerationssäften. Vf. fand, daß Toluol in der üblichen Konzentration oft nicht ausreicht, die Tätigkeit gasbildender Bakterien zu unterdrücken, und daß eine sich ansammelnde Gasmenge, wenn sie selbst aus CO₂ besteht, nicht immer auf Selbstgärung zurückzuführen ist, sondern auf mechanische (oder chemische) Entw. von CO₂ aus dem damit, bezw. mit Carbonaten gesättigten Saft. Immerhin konnte in einigen Fällen unzweifelhaft Selbstgärung geringen Umfanges festgestellt werden. Praktisch blieb sie allermeist aus bei Säften aus selbstbereiteter Trockenhefe, die bei 25° getrocknet und 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. digeriert wurde. — K. Über das Verhalten von Invertaselösung bei jahrelanger Aufbewahrung. Die früher (Biochem. Ztschr. 56. 495; C. 1914. I. 52) erwähnte Invertaselsg. hat auch nach nunmehr fast 800 Tagen ihre Wirksamkeit voll bewahrt. (Biochem. Ztschr. 71. 1—103. 20/8. Berlin-Dahlem. Chem. Abteil. des Kaiser WILHELM-Inst. für experim. Therapie.)

SPiegel.

Carl Neuberg und Erwin Schwenk, *Die Gärung der Dioxymaleinsäure*. Die Zerlegung dieser S., die auch als Glykolaldehyddicarbonsäure aufgefaßt werden kann, zu CO₂ und Glykolaldehyd erfolgt zwar auch durch W. bei Zimmertemp. schon in geringem Grade, wird aber durch Hefecarboxylase erheblich gesteigert. Der gebildete Aldehyd wurde in Form des Osazons nachgewiesen. Wie frische

Hefe wirkt auch Macerationssaft aus Trockenhefen, und auch von Ko-Ferment befreite Hefe ist wirksam. Pufferung durch Phosphat verzögert die Gärung.

Darst. der Dioxymaleinsäure. In Kombination der Vorschriften von FENTON (Journ. Chem. Soc. London 65. 899) und von NEF (LIEBIGS Ann. 357. 290), die keine befriedigenden Ergebnisse lieferten, wurde das folgende Verf. benutzt: Zur Lsg. von 2 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 2,4 g Seignettesalz in 40 ccm W. wird in weithalsiger Pulverflasche Lsg. von 100 g Weinsäure in 40 ccm W. gebracht, mit 20 ccm W. nachgespült. Zu dem auf mindestens -5° abgekühlten Gemisch läßt man unter intensivem Rühren 160 ccm H_2O_2 von 15 Gew.-% zutropfen, wobei die Temp. stets unter -2° bleiben muß. Das Ganze wird mindestens über Nacht bei -6 bis -10° gehalten, besser 36–40 Stdn., dann in Kältemischung unter gutem Rühren tropfenweise mit 40 ccm Mischung von 1 Teil H_2SO_4 mit 33% SO_3 und 3 Tln. gewöhnlicher konz. H_2SO_4 versetzt, wobei die Temp. unter 0° bleiben muß. Nach 2–3 Tagen hat sich ein großer Teil der S. abgeschieden, der abgesaugt und mit möglichst wenig Eiswasser gewaschen wird. Aus der Mutterlauge lassen sich durch weitere Zusätze des oben angegebenen H_2SO_4 -Gemenges unterhalb 0° noch weitere Fraktionen gewinnen. Aus je 100 g Weinsäure wurden so 15–24 g Dioxymaleinsäure gewonnen. (Biochem. Ztschr. 71. 104–13. 20/8. Berlin-Dahlem. Chem. Abteil. des Kaiser WILHELM-Inst. für experim. Therapie.) SPIEGEL.

Carl Neuberg und Erwin Schwenk, Phytochemische Reduktionen. X. Reduktion von Glykolaldehyd zu Äthylenglykol. (IX. Biochem. Ztschr. 67. 111; C. 1915. I. 619). Während Glycerinaldehyd und das isomere Dioxyceton durch gärende Hefe vergoren werden, ist dies bei dem niedrigeren Homologen des ersten, dem Glykolaldehyd, nicht gelungen. Dagegen wird dieser von Hefe zum Äthylenglykol reduziert, das zu etwa 30% der Theorie in reinem Zustande isoliert und durch Rückverwandlung in Glykolaldehyd identifiziert werden konnte. (Biochem. Ztschr. 71. 114–17. 20/8. Berlin-Dahlem. Chem. Abteil. des Kaiser WILHELM-Inst. für experim. Therapie.) SPIEGEL.

Carl Neuberg und Erwin Schwenk, Phytochemische Reduktionen. XI. Die Umwandlung von Äthylendisulfid in Äthylmercaptan. (Vgl. vorst. Ref.) Diese Reduktion erfolgt schwerer, als nach der Leichtigkeit des sonstigen Überganges erwartet wurde, durch gärende Hefe. Diese mußte frisch sein, u. untergärrige Hefen zeigten sich geeigneter, als obergärrige. Die Ausbeute betrug nur 4% der Theorie. Die Isolierung des Mercaptans erfolgte als Hg- und Pb-Mercaptid. Abgetötete Hefe bewirkt die Reduktion nicht. (Biochem. Ztschr. 71. 118–21. 20/8. Berlin-Dahlem. Chem. Abteil. des Kaiser WILHELM-Inst. f. experim. Therapie.) SPIEGEL.

Paul Mayer und Carl Neuberg, Phytochemische Reduktionen. XII. Die Umwandlung von Citronellal in Citronellol. (Vergl. vorst. Ref.) Die Reduktion von Aldehyden zu den zugehörigen Alkoholen durch gärende Hefe ließ sich auch auf die olefinischen Aldehyde ausdehnen. Benutzt wurde d-Citronellal, das dabei sehr vollständig verschwand und über 50% besonders reines d-Citronellol lieferte. Derartige phytochemische Reduktionen dürften an der Entw. des Bouquets beteiligt sein. (Biochem. Ztschr. 71. 174–79. 20/8. Berlin-Dahlem. Chem. Abteil. d. Kaiser WILHELM-Inst. f. experim. Therapie.) SPIEGEL.

Carl Neuberg und Erwin Schwenk, Veränderungen im Alkohol- und Aldehydgehalt von Hefen bei der Aufbewahrung und bei der Autolyse. In Bestätigung der Angaben von NEUBERG und KERB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2730; C. 1914. II. 1407) wurde festgestellt, daß ganz frische Hefen keinen $\text{CH}_3\text{-CHO}$ enthalten, und

ferner, daß man Hefen, die durch Lagern schwach aldehydartig geworden sind, durch Waschen mit Leitungswasser und folgendes Zentrifugieren praktisch aldehydfrei machen kann. Lagert man nicht besonders gewaschene, lebende Hefe in verschlossenen, mit Leukoplast gut verklebten und noch mit Paraffin gedichteten, fast bis zum Rande gefüllten Büchsen bei 5–10°, so nimmt der Gehalt sowohl an $\text{CH}_3\text{-CHO}$, als an A. sehr deutlich zu, obwohl hier eine Luftyoxidation des letzten wenig wahrscheinlich ist. Bei Autolyse von frischer und von Trockenhefe in mit CO_2 gesättigtem W. stieg gleichfalls der Gehalt an beiden. Die Zunahme an A. war stets größer, als die an Aldehyd.

Es wird daraus geschlossen, daß beim Aufbewahren der Hefen in frischem Zustande die chemischen Umsetzungen keineswegs ruhen. Bemerkenswert ist, daß Aldehyd und A. von der Hefe ziemlich fest gehalten werden. (Biochem. Ztschr. 71. 126–32. 20/8. Berlin-Dahlem. Chem. Abteil. des Kaiser WILHELM-Inst. für experim. Therapie.) SPIEGEL.

Carl Neuberg, *Zur Frage der Beziehung von Carboxylase zu Zymase*. KLÖCKER (Compt. rend. des travaux du Labor. de Carlsberg 10. 285) hat eine Reihe neuer Hefevarietäten beschrieben, die gärfähige Zucker nicht oder (bei sehr langer Einw.) ganz schwach umsetzen. An 3 dieser Varietäten, die von KLÖCKER überlassen waren — *Pseudosaccharomyces germanicus*, *javanicus* und *indicus* —, konnte festgestellt werden, daß sie auch gepufferte Brenztraubensäure nicht vergären. (Biochem. Ztschr. 71. 133–34. 20/8. Berlin-Dahlem. Chem. Abt. des Kaiser WILHELM-Inst. für experim. Therapie.) SPIEGEL.

Carl Neuberg und Erwin Schwenk, *Kofermentartige Wirkung von Salzen der α -Ketosäuren*. Es wurde früher gefunden, daß kleine Mengen von Salzen der α -Ketosäuren die Hefewirkung anregen. Bei der Übereinstimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des natürlichen Koenzyms mit denen solcher Salze ergab sich der Gedanke, in diesen die Träger der Wrkg. von jenen zu suchen. Verss., durch einzelne solche Salze koenzymfreien Hefesäften oder durch Auslaugen von Koenzym befreiten Trockenhefen die zymatische Kraft wiederzugeben, schlugen fehl. Dagegen gelang dies durch ein Gemisch von Salzen der Brenztraubensäure, α -Ketobuttersäure, α -Ketoisovaleriansäure, α -Ketocaprinsäure, Phenylglyoxalsäure, Phenylbrenztraubensäure, p-Oxyphenylbrenztraubensäure, Oxybrenztraubensäure, Oxalessigsäure und α -Ketoglutarinsäure, die sich fast ausnahmslos von den wichtigen im Eiweißmolekül vorkommenden Aminosäuren ableiten. Die Wrkg. dieses Gemisches war allerdings nicht die volle des natürlichen Koenzyms, was am Fehlen einer oder der anderen wichtigen Komponente oder an der Abweichung in den Mengenverhältnissen liegen kann. Auch war stets die Anwesenheit von anorganischem Phosphat erforderlich. Nachw. von Ketosäuren im natürlichen Koenzym gelang nicht. (Biochem. Ztschr. 71. 135–43. 20/8. Berlin-Dahlem. Chem. Abt. des Kaiser WILHELM-Inst. für experim. Therapie.) SPIEGEL.

C. Neuberg und M. Ringer, *Über das Wesen der natürlichen Bernsteinsäurebildung*. I. Mitteilung. *Die Bernsteinsäuregärung der α -Ketoglutarinsäure*. Die zuckerfreie Gärung der α -Ketoglutarinsäure (vgl. NEUBERG und KERB, Biochem. Ztschr. 47. 415; C. 1913. I. 554) erfolgt sowohl durch verschiedene Hefen wie durch Macerationssaft sehr glatt, mit Ausbeute bis 99,2% der Theorie innerhalb 3 Tagen nach der Gleichung $\text{CO}_2\text{H}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H} = \text{CO}_2\text{H}\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{CO}_2$. Dieser glatte Verlauf schließt den Verlauf dieser Gärung nach dem Schema der Rk. von CANNIZZARO aus. (Biochem. Ztschr. 71. 226–37. 20/8. Berlin-Dahlem. Chem. Abteil. d. Kaiser WILHELM-Inst. f. exper. Therapie.) SPIEGEL.

C. Neuberg und M. Ringer, *Über das Wesen der natürlichen Bernsteinsäurebildung*. II. Mitteilung. *Die Entstehung von Bernsteinsäure bei der Fäulnis von α -Ketoglutarinsäure*. Wie bei der Hefegärung (vgl. vorsteh. Ref.) liefert α -Ketoglutarinsäure auch bei der Fäulnis Bernsteinsäure, aber in weit geringerer Ausbeute, 14—19% der Theorie. Daneben entstehen reichlich flüchtige Säuren, und zwar $H \cdot CO_2H$, $CH_3 \cdot CO_2H$ und $C_2H_5 \cdot CO_2H$. Beide Vorgänge dürften in Beziehung zu den entsprechenden bei Glutaminsäure stehen. (Biochem. Ztschr. 71. 237—44. 20/8. Berlin-Dahlem. Chem. Abteil. d. Kaiser WILHELM-Inst. f. exper. Therap.) SPIEGEL.

W. J. Penfold und H. Violle, *Rapide Vergiftung durch gewisse Bakterienprodukte bei den Kaninchen im Zustande der Hämolyse*. HORT u. PENFOLD (Journ. of Hygiene 12. 361) haben gezeigt, daß Kaninchen durch subletale Mengen von Typhusbacillen getötet werden, wenn diese gemeinsam mit einer großen Menge von dest. W. injiziert werden, auch wenn die Injektion der Bacillen und des W. in verschiedene Venen erfolgt. Die gleiche Erscheinung wurde nun auch festgestellt bei *Proteus vulgaris*, *Bac. pyocyaneus*, *SHIGAs Dysenteriebacillus*, *Bac. prodigiosus*, *Vibrio cholerae*. Bei Tuberkulin scheint das W. nur eine geringe Erhöhung der Giftigkeit zu bewirken, sehr deutlich ist sie dagegen bei Cholera-toxin. Die Ggw. von Mikroorganismen ist also nicht erforderlich. Die Vergiftung durch Cholera-toxin oder Cholera-vibrionen bei Verdünnung mit dest. W. ist akut, der Tod kann sofort eintreten, auch wenn jene Gifte erst für sich injiziert werden, das W. erst später, und wenn das Toxin auf anderem Wege als in die Vene injiziert wird. Vorherige Injektion von konz. Salzlg. schützt dagegen nur wenig. Bei Mineralgiften, wie KCN, und Alkaloiden, wie Strychnin, bewirkt starke Verdünnung mit dest. W. keine Erhöhung der Giftigkeit.

Der Hauptfaktor bei der Erscheinung, die als „Toxohämolyse“ bezeichnet wird, scheint die Hämolyse zu sein. Injektion eines Gemisches von gelöstem Blut und einer subletalen Menge Cholera-kultur ruft gleichfalls den akuten Tod hervor. (Ann. Inst. Pasteur 28. 930—42. Nov.-Dez. 1914. LISTER Institute u. Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

Albert Berthelot, *Untersuchungen über den Proteus vulgaris*. Es konnten 61 Stämme verschiedenster Herkunft verglichen werden. Die Unters. erstreckte sich zunächst auf die Konstanz einiger diagnostischer Merkmale. I. Färbung nach GRAM tritt nie auf, wenn der Bacillus aus Kulturen auf den üblichen Nährböden stammt und nach dem Verf. GRAM-NICOLLE behandelt wird. Übrigens gab bei einigen herausgegriffenen Kulturen das Verf. GRAM-WEIGERT das gleiche Ergebnis. — II. Wrkg. auf Kohlenhydrate. Alle Kulturen bewirkten saure Rk. im Laufe von 10 Tagen bei 37° in Glucose-, Galaktose- und Saccharosenährböden, neutrale oder alkalische in solchen mit Lactose oder Mannit. Gegenüber Lävulose und Maltose war das Ergebnis dagegen so verschieden, daß man geneigt sein könnte, das Bestehen von 2 Arten anzunehmen. Wahrscheinlich ist diese Verschiedenheit aber nur durch die Schwankungen des Vermögens, aus der N-Nahrung NH_3 zu bilden, auf der einen Seite und des saccharolytischen auf der anderen bei den einzelnen Stämmen bedingt. — III. Bildung von Phenol und p-Kresol wurde in peptonisierter Fleischbrühe, tyrosinreicher Lsg. von Pankreaspepton und in einem chemisch definierten Nährboden, der Aminosäuren und besonders viel Tyrosin enthielt, niemals beobachtet. Bezüglich B. von Indol werden die bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 641; C. 1913. I. 1448) mitgeteilten Resultate auch durch weitere Prüfungen bestätigt.

Ferner wurden mit einem von METCHNIKOFF aus dem Kote eines an akuter Gastroenteritis erkrankten Säuglings isolierten Stamme Unterss. über die Virulenz, Giftigkeit der Kulturen, der Filtrate, der Bacillenleiber und der Autolysate usw.

angestellt. Bemerkenswert ist, daß es ohne Schwierigkeit gelang, mit Kulturen dieses Stammes Kaninchen auf intravenösem, Meerschweinchen auf subcutanem Wege gegen die intraperitoneale Infektion zu immunisieren. (Ann. Inst. Pasteur 28. 830—65. 913—20. Sept.-Dez. 1914. Lab. von METCHNIKOFF.) SPIEGEL.

P. Forgeot, *Beitrag zum Studium des Gonococcus*. Während nach der Regel von LINGELSHEIM der Gonococcus von Kohlenhydraten nur Dextrose unter B. von Säure vergären soll, fand sich ein von blenorragischer Ophthalmie eines Kindes stammender Stamm, als „Vid.“ bezeichnet, der außerdem auch Maltose, Galaktose und Duleit vergor, sich hierin also dem Meningococcus näherte. Er wurde aber durch Antimeningokokken Serum nicht agglutiniert und verhielt sich in Tierverss. wie ein Stamm von Gonokokkenophthalmie eines Erwachsenen. Bei diesen Verss. ergab sich, daß Meerschweinchen durch intravenöse Injektionen von kleinen, nur wenig wachsenden Mengen abgetöteter Gonokokken eine gewisse Immunität erwerben können. Eine nennenswerte antitoxische Kraft scheint das Serum eines so behandelten Tieres nicht zu haben. (Ann. Inst. Pasteur 28. 879—84. Sept. bis Okt. 1914. Lab. von MORAX.) SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Billon-Daguerre, *Über eine Art des Abfüllens von Flüssigkeiten in dünner Schicht bei der Sterilisation durch ultraviolette Strahlen*. Bei der Sterilisation des W. durch ultraviolettes Licht ist es sehr wichtig, daß das W. in dünner Schicht möglichst nahe an der Lampe vorbeiströmt. Vf. erreicht dies dadurch, daß er das W. aus dem Behälter direkt an der Oberfläche der Lampe, wo die sterilisierende Wrkg. der ultravioletten Strahlen ihr Maximum erreicht, abfließen läßt. Das Abfüllen wird mit Hilfe einer T-Röhre aus reinem, durchsichtigem Quarz bewerkstelligt, welche als Saugheber wirkt. Diese Röhre besitzt einen horizontalen Schlitz (oder, wenn zwei Lampen verwendet werden, 2 gegenüberliegende Schlitzte), an den sich die Lampe direkt anlegt. Die Anordnung des App. ist im Original durch 4 Figuren im Text wiedergegeben. Bei einem Wasserauslauf von mindestens 10000 l pro Stunde wird von zwei hintereinander geschalteten Lampen ein Strom von nur 4 Amp. und 85 Volt verbraucht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 18—20. [5/7.*].)

DÜSTERBEHN.

Frau Gobert, *Die Milchpulver*. Nach dem Schweizer Nahrungsmittelbuch sind die Milchpulver Gemische aus Trockenmilch und Getreide- oder Leguminosenmehl, deren Stärke möglichst weitgehend l. gemacht worden ist. Die Prodd. sollen mindestens 4% Milchfett enthalten. Es wurden 3 derartige Pulver nach der bei Milchschokolade üblichen Weise untersucht, wobei außerdem der Gehalt an N und Stärke bestimmt wurde. Es ergab sich, daß nur eines der 3 Milchpulver Milch enthielt (4,1% Fett, 6% Casein), während die beiden anderen Prodd. frei von Milch und nicht einmal aufgeschlossen waren. (Ann. des Falsifications 8. 165—70. Mai-Juni.)

DÜSTERBEHN.

Léon Padé, *Analysen von gefrorener Milch*. 5 l Milch (I.) wurden in einen Gefrierraum von -4° gestellt. Nach einiger Zeit war die Milch teilweise gefroren; der gefrorene Anteil (350 g, II.) wurde gesammelt und nach dem Auftauen analysiert. Hierauf wurden drei Kannen mit je 5 l Milch (I.) in einen Gefrierraum von -9° gebracht, in welchem die Milch völlig gefror. Der Inhalt der einen Kanne wurde bei 65° fraktioniert aufgetaut; die ersten 3 l (III.) und die letzten 2 l (IV.) wurden getrennt analysiert. Die andere Kanne blieb bei 17° stehen; nach einigen

Stunden wurde der geschmolzene Anteil (2800 ccm, V.) abgegossen und ebenso wie der später aufgetaute Rest (2200 ccm, VI.) analysiert. Die letzte Kanne blieb acht Tage in dem Gefrierraum. Der Inhalt wurde dann bei 65° in drei Anteilen (2000, 1500, 1500 ccm, VII.—IX.) verflüssigt und jeder Anteil getrennt analysiert. Die Ergebnisse waren folgende:

	I.	II.	III.	IV.	V.
D. ¹⁵	1,030	1,021	1,035	1,019	1,040
Trockenextrakt bei 100°	123,7	102,7	140,9	93,8	150,3
Butter	37,5	27,0	41,8	31,7	40,1
Fettfreier Extrakt	86,2	75,7	99,1	62,1	110,2
Asche	6,3	5,8	7,2	6,0	7,7
Milchzucker	46,9	39,5	55,0	35,6	62,0
Casein	33,0	30,4	36,9	20,5	40,5
		VI.	VII.	VIII.	IX.
D. ¹⁵		1,019	1,032	1,030	1,022
Trockenextrakt bei 100°		87,0	130,2	121,7	108,2
Butter		31,5	39,3	34,9	30,5
Fettfreier Extrakt		55,5	90,9	86,8	77,7
Asche		4,8	6,9	6,2	5,3
Milchzucker		32,5	49,7	47,0	41,21
Casein		19,2	34,3	33,6	31,2.

Diese Werte zeigen, daß es durchaus notwendig ist, eine gefrorene Milch völlig wieder aufzutauen, bevor ein Verkauf derselben stattfindet. (Ann. des Falsifications 8. 170—72. Mai—Juni.) DÜSTERBEHN.

K. E. F. Schmitz, *Über die Leistungsfähigkeit des Lobeckschen Milchsterilisierungsverfahrens (Biorisation)*. Nach den eingehenden Unterss. erweist sich das Verf. als ein großer Fortschritt auf dem Gebiete der Milchbehandlung. Allerdings erscheint Vf. die biorisierte Milch als Trinkmilch für Säuglinge nur mit Einschränkung geeignet. Da die in der rohen Milch vorhandenen Sporen nicht abgetötet werden, so besteht die Gefahr der Peptonisierung, der durch Einsaat von Milchsäurebakterien oder durch Zusammenwirken der Biorisation mit dem Perhydraseverf. von MUCH und RÖMER begegnet werden kann. Im übrigen vgl. Vf., S. 798 u. nachf. Ref. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 80. 233—59. 18/8. Greifswald. Hyg. Inst.) RÜHLE.

Orla-Jensen, *Der Biorisator*. (Vgl. vorst. Ref. und S. 798.) Vf. beschreibt an Hand einer Abbildung den zur Herstellung biorisierter Milch benutzten und „Biorisator“ genannten App., sowie Verss. mit biorisierter Milch, die zeigen, daß das Biorisieren bei 75° über Erwärmen gut auf die Haltbarkeit der Milch wirkt. (Malkertidende; Milchwirtschaftl. Zentralblatt 44. 273—77. 15/9. Kopenhagen. Übersetzt von J. KAUFMANN.) RÜHLE.

W. Petri, *Mosel. Rhein- und Ahrmoste des Jahrganges 1914 aus dem Dienstbezirke des öffentlichen Nahrungsmitteluntersuchungsamtes zu Coblenz*. Es wurden untersucht 798 Moste von der Mosel, 66 (darunter 11 Rotmoste) vom Rheine und 62 (darunter 57 Rotmoste) von der Ahr. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. Die höchsten und niedrigsten Werte waren für:

	höchst	niedrigst	
Mostgewicht (Grad ÖCHSLE)	Mosel	91,0	42,1
	Rhein	84,9	46,1
	Ahr	99,2	64,0
Säuregehalt ‰	Mosel	22,1	8,3
	Rhein	17,3	7,5
	Ahr	15,6	7,5

(Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 30. 139—43. 15/8. [17/6.]) RÜHLE.

P. Cazeneuve, *Die absynthähnlichen Getränke*. Vf. kritisiert die Auslegungen des Wortes „Ähnliche (similaires)“ in dem Gesetze vom 7. Jan. 1915, wodurch die Herst. und der Verkauf des Absynths und der diesem ähnlichen Getränke verboten wird, insbesondere die Auslegung der Akademie der Medizin. Nach dieser ist jedes Getränk, welches mehr als 50% A. enthält, als dem Absynth ähnlich zu bezeichnen. Ein ev. Gehalt an äth. Ölen ist mit 10 zu multiplizieren und dem Alkoholgehalt hinzuzurechnen; die Summe darf 50 nicht übersteigen. (Ann. des Falsifications 8. 160—64. Mai-Juni.) DÜSTERBEHN.

R. Droste, *Kraftgebäcke*. Die großen Mengen Sauerstoff, die bei *Einw. von* H_2O_2 auf *Eiweißlsgg.* frei werden, lassen sich mit gutem Erfolg als *Ersatz für Backpulver* verwerten. Auf diesem Wege lassen sich sehr wohlschmeckende *Gebäcke* unter Verwendung von *Tierblut* und H_2O_2 herstellen, wobei nur das eiweißhaltige Serum benutzt wird. (Chem.-Ztg. 39. 634. 21/8. Hannover.) JUNG.

K. B. Lehmann, *Wie stellt sich die Hygiene zur Herstellung von Marzipanmasse unter Verwendung von Aprikosen- und Pfirsichkernen?* Es wird über vergleichende Unterss. von *süßen Mandeln*, *entbitterten wilden Mandeln*, *Aprikosen- und Pfirsichkernen*, besonders in bezug auf ihren *Benzaldehyd- und Blausäuregehalt* berichtet. Süße Mandeln und sogenannte süße Aprikosenkerne sind annähernd frei von Benzaldehyd, bittere kultivierte Mandeln und Aprikosenkerne weisen den gleichen hohen Benzaldehydgehalt auf. Es ist eine fast vollständige Entbitterung von Mandeln sehr wohl möglich. Aus diesen Unterss., sowie Unterss. von aus den verschiedenen Materialien hergestellten Marzipanmassen schließt der Vf., daß süße Aprikosenkerne von süßen Mandelkernen vom hygienischen Standpunkt aus nicht zu unterscheiden sind. Die Farbenkk., die sie liefern, sind nur quantitativ, nicht qualitativ verschieden. Bittere Mandeln und bittere Aprikosenkerne müssen genügend entbittert werden, um zur Marzipanfabrikation brauchbar zu werden. Es dürfte sich empfehlen, bei Marzipanmassen einen Maximalgehalt an Benzaldehyd von allerhöchstens 40 mg als zulässige Grenze anzusetzen, was 10 mg Blausäure in 100 entspricht. (Chem.-Ztg. 39. 573—75. 31/7. Hygien. Inst. Würzburg.) JUNG.

W. I. Baragiola, *Zur Verwendung der Aprikosen- und Pfirsichkerne als Mandelersatz*. Es werden mehrere Literaturstellen mitgeteilt, welche ebenfalls Bezug auf die von LEHMANN (vgl. vorst. Ref.) angestellten Unterss. haben. (Chem.-Ztg. 39. 645. 25/8. [2/8.] Wädenswil, Chem. Abt. der Schweizer Versuchsanstalt f. Obst-, Wein- und Gartenbau.) JUNG.

Pharmazeutische Chemie.

John K. Thum, *Roter Gummi*. Der rote Gummi oder australische Kino stammt von *Eucalyptus rostrata* und kommt in Form von Tabletten und einer fälschlicher-

weise Fluidextrakt genannten Fl. in den Handel. Die Droge ist in k. W. zu etwa 2%, in h. W. zu etwa 19% l.; die letztere Lsg. gelatiniert aber beim Erkalten. Letzterer Übelstand läßt sich vermeiden, wenn man als Menstruum mit W. verd. Glycerin verwendet. Man reibt 200 g pulverisierten roten Gummi mit einem Gemisch aus 250 ccm Glycerin und 500 ccm W. zu einer Paste an, spült dieselbe mit Hilfe des Restes der wss. Glycerinlsg. in einen Kolben, erhitzt 1 Stde. auf dem Wasserbade, filtriert durch Watte und füllt das Filtrat mit W. auf 1000 ccm auf. (Amer. Journ. Pharm. 86. 449—50. Okt. 1914. Philadelphia. Deutsches Krankenhaus.) DÜSTERBEHN.

M. I. Wilbert, *Für die U.S.P. IX vorgeschlagene Grenzzahlen des Aschegehaltes von Drogen*. Eine kritische Besprechung der für die Neuausgabe der amerikanischen Pharmakopöe (IX.) vorgeschlagenen Grenzwerte des Aschegehaltes pflanzlicher und tierischer Drogen, verglichen mit den sich in der deutschen, österreichischen, holländischen und schweizerischen Pharmakopöe, sowie in der neueren Literatur findenden Angaben. (Amer. Journ. Pharm. 86. 456—60. Okt. 1914. Washington.) DÜSTERBEHN.

E. Merck, *Tierkohle (Blutkohle)*. (Pharm. Zentralhalle 56. 327—28. 8/7.; Pharm. Post 48. 558. 14/7.; Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 53. 233. 10/7. — C. 1915. II. 754.) DÜSTERBEHN.

J. R. Rippetoe, N. Smith, W. Taylor und G. Stoddart, *Untersuchung einiger Drogen mit besonderer Berücksichtigung des wasserfreien alkoholischen und ätherischen Extraktes und der Asche*. (Vgl. Amer. Journ. Pharm. 84. 433; C. 1912. II. 1789.) Vff. haben unter Beibehaltung ihrer l. c. beschriebenen Arbeitsweise die alkoh., wss. und äth. Trockenextrakte, sowie den Aschengehalt einer größeren Reihe von pflanzlichen Drogen bestimmt und die erhaltenen Werte in einer Tabelle zusammengestellt. Besonders hervorgehoben werden folgende Ergebnisse. 4 Proben von Agar-Agar enthielten 8,23, 4,8, 4,5 und 4,4% Asche, 15 Proben von Gambir 63,30 bis 87%, im Mittel 78,6% alkoh., 61,7—82,75, im Mittel 77,95% wss. Trockenextrakt, 3,40—8,48, im Mittel 5,55% Asche. 8 Proben von Ipecacuanha 3,40—4,63, im Mittel 4,10% Asche. 7 Proben Jalape 0,62—1,77, im Mittel 1,29% Asche. Eine Probe Lycopodium enthielt 8,61% Asche, in der Hauptsache CaCO₃, eine Probe Salep 2,24% Asche. Eine Probe Taraxacum bestand zu ca. 50% aus Cichorie. (Amer. Journ. Pharm. 86. 435—44. Okt. 1914. New York. SCHIEFFELIN & Co. Analyt. Abt.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

F. W. J. Boekhout und J. J. Ott de Vries, *Über die Selbsterhitzung des Heues*. HIRMKE hatte aus Verss. über Fermentation des Tabaks geschlossen, daß bei Temp. oberhalb 55° ein rein chemischer Vorgang stattfindet, bei tieferen aber, weil der Vorgang hier bei gewöhnlichem Tabak im Gegensatz zu sterilisiertem intensiver ist, Mikroorganismen oder Enzyme mitwirken. Es könnte der Unterschied aber auch so gedeutet werden, daß die katalytische Wrkg. von Fe und Mn durch Veränderung thermolabiler Verbindungsformen bei höherer Temp. geschwächt wird. Beim Heu gelang es durch 2%ig. Lsg. von Fe-freiem CuSO₄ + 5 aq. zwar nicht Sterilisation, wohl aber Wachstumsbemmung der Mikroorganismen zu bewirken. Auch bei so behandeltem Heu zeigte sich eine B. von CO₂, die durch Erhitzen auf 55—60° sehr erheblich vermindert wurde. Eine Veränderung der oxydierenden Enzyme war nicht nachzuweisen. — Das früher (Zentralblatt f. Bakter. u. Para-

sitenk. II. Abt. 18. 27; C. 1907. I. 1340) bei künstlicher Selbsterhitzung des Heus nachgewiesene Furfural wurde jetzt auch bei natürlicher aufgefunden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 44. 290—304. 28/8. Hoorn [Holland]. Bakteriolog. Abt. der landwirtschaftl. Versuchsstation.) SPIEGEL.

U. Pratolongo, *Physikalisch-chemische Bodenuntersuchung. IV. Über die Ursachen der Bindung von Phosphorsäure durch den Boden.* (III. Mitteilung vgl. Staz. sperim. agrar. ital. 48. 44; C. 1915. I. 1081.) Die Verss. des Vfs. ergaben, daß die Bindung von P_2O_5 vor allem auf Absorptionsvorgänge durch Bodenkolloide (hauptsächlich Hydroxyde des Fe, Al und Mn), aber auch auf chemische Bindung durch Kalksalze zurückzuführen ist. (Staz. sperim. agrar. ital. 48. 457—90. Mailand. Landwirtsch.-chem. Lab. der Landwirtsch. Hochschule.) GRIMME.

U. Pratolongo, *Über das Problem der Fruchtbarkeit.* Ein Sammelreferat über die umfangreiche Literatur über das Problem der Fruchtbarkeit eines Bodens. Es ist zurzeit nicht mit Bestimmtheit zu entscheiden, ob die Theorie der II. Verbb. oder die der absorbierbaren Verbb. die richtige ist. (Staz. sperim. agrar. ital. 48. 491—507. Mailand. Landwirtsch.-chem. Lab. der Landw. Hochschule.) GRIMME.

E. H. R. Barrow, *Die Selbsterhitzung von Baumwollsaat, ihre Gründe und Verhinderung.* Wird Baumwollsaat zu feucht eingelagert, so tritt in kurzer Zeit Selbsterhitzung ein, wodurch die Saat dem Verderben geweiht ist. Als Gegenmittel kommt nur Trocknung in Frage, und zwar nach Verss. des Vfs. am vorteilhaftesten durch Mischen mit getrocknetem, feingepulvertem NaCl. Diese Behandlung hat kaum Einw. auf die Analysenwerte. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 709—12. August. [19/6.] Memphis, Tenn.) GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

Frank R. Van Horn und W. F. Hunt, *Ungewöhnlich große Bournonitkrystalle von Park City, Utah.* Der schwerste gefundene Krystall wog 185 g, dabei ist er, ebenso wie die übrigen großen Stücke, nur ein Bruchstück von kurzsäuligem Habitus. Farbe und Strich sind schwärzlichgrau bis eisenschwarz. Spaltbarkeit fehlt, der Bruch ist meist muschelrig. Das Mineral ist spröde, hat Härte unter 3 und auf frischem Bruch hochmetallischen Glanz, während die Krystallflächen trübe sind. Nach VEAZEYS Analyse ist die Formel $PbCuSbS_8$.

Pb	Cu	Sb	S	Summe	D.
42,54	13,04	24,64	19,77	100,00	5,829.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 40. 145—50. August. Univ. of Michigan.) ETZOLD.

N. L. Bowen, *Krystallisation haplobasaltischer, haplodioritischer und verwandter Magmen.* Nach der Phasenregel handelt es sich bei den einfachen Magmen der genannten Art um das ternäre System Diopsid-Anorthit-Albit. Dieses System wurde nach der bekannten plötzlichen Abkühlungsmethode studiert; als Fixpunkte wurden dabei Gold (1062,5), Li_2SiO_3 (1201), Diopsid (1391,5) und Anorthit (1550°) verwendet. Die erhaltenen Krystalle waren für exakte, optische Messungen fast stets zu klein, es kam aber im wesentlichen nur auf die Unterscheidung von Diopsid und Plagioklas an, die auf Grund des Krystallhabitus und der Doppelbrechung im allgemeinen nicht schwierig war. Zunächst wurden die binären Systeme Diopsid-Anorthit und Diopsid-Albit in derselben Weise untersucht wie

früher das System Anorthit-Albit (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 35. 577; C. 1913. II. 302). Beim ternären System wurde die Grenzlinie zwischen den beiden Feldern bestimmt, in denen Diopsid, bzw. Plagioklas im Gleichgewicht mit den möglichen Schmelzen bestehen kann. Hierauf wurden die Isothermen gezogen, welche die Temp. anzeigen, bei denen die verschiedenen Schmelzen mit den beiden festen Phasen gerade gesättigt sind. Für die Feststellung der Dreiphasengrenzlinien wurde entweder die Zus. der Feldspäte oder die Temp. verwendet. Die erstere Methode beruht auf der Möglichkeit, die Zus. der Plagioklase optisch zu bestimmen, u. lieferte die Dreiphasengrenze bei 1250° (Ab_1An_9). Bei der Temperaturmethode kann man zunächst darauf ausgehen, den Schmelzbeginn, also die erste Spur von Glas in der Diopsid-Plagioklasmischung, zu entdecken, oder man beobachtet von oben herab das Erscheinen von Diopsid neben Plagioklas, also den Beginn des Dreiphasengebietes. Auf jenem Wege wurde der Schmelzbeginn auf 1176° für $Ab_2An_1 + \text{Diopsid}$, auf 1200° für $Ab_1An_1 + \text{Diopsid}$, auf 1219° für $Ab_1An_2 + \text{Diopsid}$ und auf 1240° für $Ab_1An_5 + \text{Diopsid}$ bestimmt. Auf dem 2. Wege wurde festgestellt, daß in $85 Ab_1An_1 + 15 \text{Diopsid}$ bei 1216° und in $75 Ab_{44}An_{68} + 25 \text{Diopsid}$ bei 1230° der erste Diopsid erscheint. Mit Hilfe der so erhaltenen Linien kann jeder Punkt im Diopsidfeld quantitativ beschrieben werden, indem die Änderung in der Zus. der fl. Schmelze sich als Gerade bis zur Grenzkurve darstellt. Im Plagioklasfeld dagegen ist diese Linie eine Kurve, hier konstruiert man die „Isofrakten“, d. h. die alle Gläser mit dem gemessenen Brechungsindex verbindenden Linien, und benutzt diese, die Isothermen und die Dreiphasengrenzlinien zur Festlegung der Krystallisationskurven. — Die gewonnenen Resultate wurden auf die natürlichen Vorkommnisse übertragen u. gezeigt, daß die Krystallisation in der subalkal. Eruptivgesteinsreihe die Differentiationsvorgänge beherrscht. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 40. 161—85. August. Geophys. Lab. Washington.)

ETZOLD.

A. Johnsen, *Die Beschaffenheit der Atome in Krystallen*. Nach LAUE u. den beiden BRAGG hat man für mehrere Krystallarten die Orte der Atome ermittelt, und zwar dergestalt, daß man für jedes chemische Element der Krystallart die Orte seiner Atome festzustellen vermochte. Damit läßt sich bei bekannter Symmetrie der Krystallart für jedes ihrer Atome eine „Minimalsymmetrie“ ableiten. Jede homogene, d. h. räumlich periodische Struktur einer Krystallart, deren Symmetriegruppe bekannt ist, muß sich einer u. nur einer der 230 SCHOENFLIESSchen Raumgruppen zuordnen lassen, die das Atom treffenden Symmetrieelemente der Raumgruppe ergeben dessen Minimalsymmetrie. Diese minimale Atomsymmetrie muß stets mit einer der 32 krystallographischen Symmetriegruppen identisch und überdies eine Untergruppe der Raumgruppe des Krystalls sein. In einer Tabelle werden die Symmetriegruppen (Nomenklatur LIEBISCH), die Raumgruppen (Nomenklatur SCHOENFLIES) einiger Krystalle und die Symmetriegruppen (Minimalsymmetrien) ihrer Atome zusammengestellt. Die minimale Atomsymmetrie eines Elementes ist in verschiedenen Krystallarten im allgemeinen verschieden. Noch nicht sicher zu entscheiden ist, ob auch die „wahre“ Atomsymmetrie eines chemischen Elementes, die höher als die minimale sein kann, zu variieren vermag. Den abgeleiteten Minimalsymmetrien der Atome hat sich jede Hypothese über die Verteilung der Elektronen in Krystallen anzupassen. — Zu einer u. derselben „Atomart“ gehören zwei beliebige Atome eines Krystalls dann, wenn das eine in der gleichen Weise von den übrigen Atomen umgeben ist wie das andere. Für jede der 32 Symmetriegruppen wird ermittelt, wie viel gleichartige Atome in dem Elementarparallelepiped der ihr isomorphen Raumgruppen liegen können. Hierzu

werden eine Tabelle und Beispiele gegeben. (Physikal. Ztschr. 16. 269—72. 1/8. Kiel.) ETZOLD.

B. K. Emerson, *Northfieldit, Pegmatit und Pegmatitschiefer*. Vf. konnte verfolgen, wie ein Granitgneis in Massachusetts allmählich saurer wird, und wie in der aplitischen Randzone ein Quarzgestein erscheint und über 300 Fuß mächtig wird. Die dichteren Varietäten dieses Gesteins ähneln einem Gangquarz oder Greisen oder auch einem feldspatfreien Pegmatit, die feinkörnigen manchen cambrischen Quarziten. Da hier nicht an pneumatolytische Umwandlung zu denken ist, sondern eine ultrasaure Ausbildung des Magmas selbst vorliegt, schlägt Vf. die Bezeichnung *Northfieldit* (nach dem Hauptverbreitungsgebiet) vor. Nach vier mitgeteilten Analysen, bei denen SiO_2 zwischen 80 und 93% schwankt, lautet die Norm 83,70 Quarz, 7,78 Orthoklas, 4,19 Albit, 1,67 Anorthit, 1,89 Hypersthen, 0,30 Ilmenit. Vf. weist auf die ähnlichen Quarzgesteine im Freiburger Gneissmassiv hin. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 40. 212—17. August. Amherst, Mass.) ETZOLD.

W. Meigen und R. Kummer, *Beiträge zur Kenntnis der Gneise des südlichen Schwarzwaldes*. Die bis jetzt ausgeführten 18 Analysen von echten Schwarzwaldgneisen und drei neue von solchen aus der nächsten Umgebung von Freiburg, sowie eine von einem Gneis aus dem Elztal werden mitgeteilt. Die neu analysierten Gesteine werden eingehend beschrieben und ihre Formeln nach der von GRUBENMANN für die krystallinen Schiefer etwas abgeänderten OSANNschen Methode berechnet. Aus der Eintragung in das OSANNsche Dreieck läßt sich folgern, daß diese Gesteine Misch- oder Intrusivgneise sein können. (Chemie der Erde 1. 155—70. Freiburg. Sep. v. Vff.) ETZOLD.

L. V. Pirsson, *Die mikroskopische Beschaffenheit vulkanischer Tuffe, eine Studie für Lernende*. In den Handbüchern der Gesteinskunde wird dieses Kapitel meist zu kurz und zu wenig systematisch behandelt. Vf. beschreibt die Glas-, Krystall- und Steintuffe, deren Sedimentierung u. deren Veränderungen durch Verwitterung, Verfestigung, Entglasung, Kontakt- und allgemeinen Metamorphismus unter Herbeiziehung namentlich auch deutscher Beispiele. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 40. 191—211. August. Sheffield Scientific School of YALE Univ.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

E. Bosshard und E. Fischli, *Bestimmung des Wasserstoffs in Gasgemengen durch katalytische Absorption*. Für technisch analytische Zwecke läßt sich Wasserstoff durch Absorption mittels ungesättigter organischer Stoffe bei Anwendung eines Katalysators bestimmen. Als Katalysator erwies sich metallisches Nickel als brauchbar. Dieses muß aus Ni_2O_3 durch Reduktion im Wasserstoffstrom bei 340° hergestellt, im Wasserstoffstrom erkaltet sein und in mit H gefüllten Glasröhrchen eingeschmolzen aufbewahrt werden. Als Absorptionsfl. erwies sich Natriumoleatlg. als am besten geeignet. Man verwendet eine konz. wss. Lsg. und verteilt sie auf zwei Gaspipetten, die erste enthält Nickelzusatz. Nach erfolgter Absorption treibt man den Gasrest mit dem Schaum in eine zweite Pipette und schlägt dort den Schaum durch Zusatz von wenig A. nieder. Dann erst führt man das Gas in die Meßröhre über. Die Absorption des Wasserstoffs durch Ni und Natriumoleat eignet sich vorzugsweise für Analyse von Generatorgasen, Wassergas. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 365—66. 31/8. [19/7.] Inst. chem. Lab. Techn. Hochsch. Zürich.) JUNG.

L. W. Winkler, *Über den Nachweis angreifender Kohlensäure*. Zur Vorunters. natürlicher Wässer zum Nachweis *angreifender* CO_2 schlägt der Vf. folgende Probe vor. Die Wasserprobe wird mit 0,1 cem *Kupfervitriollsg.* (10 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in dest. W. auf 100 cem gelöst) versetzt. Ist keine angreifende CO_2 zugegen, so trübt sich die Fl. durch Ausscheidung von Kupfercarbonat. In Ggw. von angreifender CO_2 bleibt die Fl. wenigstens 10 Min. lang klar. Die Probe versagt bei Wässern, deren Carbonathärte unter $0,5^\circ$ liegt. Für die Unters. sehr weicher Wässer eignet sich die folgende Probe. Man mengt zu der Wasserprobe 10 Tropfen weingeistige *Alizarinlsg.* und beobachtet die Farbe der Fl. Ist die Fl. bläulichrot, so ist keine angreifende CO_2 zugegen, ist sie kupferrot, rötlichgelb bis reingelb, so ist wenig, ziemlich viel oder CO_2 in reichlicher Menge vorhanden. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 376. 7/9. [8/7.] Budapest.) JUNG.

Joh. A. Mandel und Carl Neuberg, *Über ein einfaches Verfahren zur Erkennung und Bestimmung von Metalloiden in organischen Verbindungen*. In starkem H_2O_2 in Ggw. von Fe-Salzen fand sich ein Mittel, metalloid-organische Verb. in offenen Gefäßen soweit zu verbrennen, daß der Nachweis der Metalloide sehr allgemein mit den üblichen Reagenzien, die Best. in vielen Fällen erfolgen kann. Geeignet ist das 15-gewichts-%ige H_2O_2 von MERCK; es ist frei von H_3PO_4 und H_2SO_4 , enthält aber Spuren Halogen.

Für qualitative Prüfung wird wie folgt verfahren: In weitem und langem Reagensglase werden in W. oder verd. SS. 1. Verb. in 0,5—1 cem hiervon, andere in 1—2 cem Eg. gel. und nach Zugabe einer Spur Fe-Salz mit etwa 1 cem H_2O_2 -Lsg. erwärmt. Bei Prüfung auf P und As dient am besten $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, auf S ist FeCl_2 vorzuziehen, für Halogene ist von vornherein AgNO_3 zuzufügen, als Katalysator FeSO_4 oder $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ zu verwenden.

Für quantitative Best. wird im Kjeldahlkolben aus Jenaer Glas abgeschlossen, meist unter Zusatz von HNO_3 , zuweilen auch nach vorheriger Verkohl. mit H_2SO_4 . Die Methode wurde bisher erprobt: Für P in Hefenucleinsäure, Pankreasnucleoprotein, Casein, Lecithin, glycerinphosphorsaurem Ca, Hexosediphosphorsäureosazon und hexosediphosphorsaurem Ca; für S in Thioharnstoff, CNSNH_2 , Allylsenfel, chondroitinschwefelsaurem Na u. K, Casein; für Halogen in $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, Dijodtyrosin; für As in Kakodylsäure. (Biochem. Ztschr. 71. 196—213. 20/8. Berlin-Dahlem. Chem. Abteil. des Kaiser WILHELM-Inst. f. experim. Therapie.) SPIEGEL.

Joh. A. Mandel und Carl Neuberg, *Über einen einfachen Nachweis von kleinen Mengen Glycerin, sowie von Alkoholen und Säuren der Kohlenhydratreihe*. Etwas Lauge enthaltende n. NaOCl -Lsg. oxydiert in Siedehitze verd. wss. Glycerin fast augenblicklich zu Glycerose, die sich durch die Orcinrk. (vgl. NEUBERG, S. 883) nachweisen läßt. Wie freies Glycerin verhält sich auch gebundenes. Begleitende Zucker oder SS. der Zuckerreihe können vorher durch Eindampfen mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und Fällung mit A.-Ä. entfernt werden. Auch von den meisten höheren Homologen, die bei dem Verf. orcinpositive Substanzen liefern, kann Glycerin durch die höhere Löslichkeit in Ä. getrennt werden. Äthylenglykol stört unter den Bedingungen der Rk. nicht.

Folgende Alkohole geben bei gleicher Behandlung mit NaOCl reduzierende u. orcinpositive Lsgg.: Erythrit, Adonit, l-Arabit, d-Mannit, d-Sorbit, Dulcit. Ferner verhielten sich ebenso die Hexosen d-Glucose, d-Mannose, d-Galaktose und die Hexonsäuren, die offenbar dabei zu Pentosen abgebaut werden. (Biochem. Ztschr. 71. 214—18. 20/8. Berlin-Dahlem. Chem. Abt. des Kaiser WILHELM-Inst. f. experim. Therapie.) SPIEGEL.

W. I. Baragiola und Ch. Godet, *Die Bestimmung des Ammoniums im Weine und ihre Bedeutung*. Vff. geben zunächst eine Übersicht über die bisher in der Weinunters. und auf anderen biochemischen Arbeitsgebieten angewendeten Verff. zur Best. des Ammoniums. Zur Best. im Weine für praktische und lebensmittelpolizeiliche Unters. benutzen sie als genügend genau das Verf. der Vakuumdest. mit MgO (Verf. A). Für wissenschaftliche Zwecke müssen NH_4 und Amine oder andere Basen, die sich neben NH_4 im Destillate vorfinden, getrennt werden durch Fällen des NH_4 als Ammoniummagnesiumphosphat (Verf. D im Destillate von A). Beide Verff. eignen sich auch zur Unters. unvergorener Trauben- u. Obstsaft und von Obstwein.

Verf. A. In einen CLAISSENSchen Kolben (mit 2 Hälsen) von $\frac{3}{4}$ —1 l Inhalt gibt man 5—10 g frisch geglühte MgO und 100 cem Wein. Als Vorlage dient eine Saugflasche von $\frac{3}{4}$ —1 l, die man mit 10 cem $\frac{1}{5}$ -n. H_2SO_4 beschießt und in Eiswasser stellt. Sie ist über eine zweite, gleichgroße Saugflasche mit der Luftpumpe verbunden. Durch den einen Hals des Kolbens geht bis nahe zum Boden ein unten capillar ausgezogenes Glasrohr, das oben an eine mit H_2SO_4 gefüllte Gaswaschflasche angeschlossen ist. Man setzt den Druck auf etwa 15 mm Hg herab und erwärmt den Kolben langsam im Wasserbade auf höchstens 40° Badtemp. Die Dest. setzt man so lange fort, bis der Rückstand noch etwa 15—20 cem beträgt. Es dauert dies etwa $\frac{3}{4}$ — $\frac{5}{4}$ Stdn., darauf läßt man langsam NH_3 -freie Luft nachströmen. Das Destillat wird mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH und Kongorot zurücktitriert. Es wird dabei nicht einfach bis zum Umschlag von Blau in Rot titriert; es wird vielmehr zunächst jedesmal eine gleich große Menge derselben $\frac{1}{5}$ -n. H_2SO_4 , die vorgelegt wurde, mit derselben $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, die zum Zurücktitrieren dienen soll, bis zu der charakteristischen Umschlagsfärbung titriert. Auf die gleiche Färbung wird dann das Destillat titriert. Auf diese Weise geben selbst Indicatoren, die bei sehr verschiedener H-Ionenkonzentration umschlagen, unmittelbar vergleichbare Werte. — Verf. D im Destillate von A. Vff. benutzen hierfür entweder das von TILLMANS, SPLITZGERBER und RIFFART für Milch angegebene Verf. (Ztschr. f. Unters. Nahrgr.- u. Genußmittel 27. 801; C. 1914. II. 343) und fällen in 240 cem des danach aus Wein bereiteten Bleiessigserums das NH_4 nach der dort angegebenen Vorschrift, oder sie benutzen das gesamte nach dem Verf. A gewonnene und mit 10 g Na-Acetat versetzte Destillat. In beiden Fällen fügt man Phenolphthalein, 15 cem 10%ig. MgCl_2 -Lsg. und 5 g Na-Phosphat hinzu und rührt mittels Rührwerkes bis zur Lsg. des Phosphates. Unter beständigem Rühren fügt man dann NaOH bis zur bleibenden Rotfärbung hinzu; nach $\frac{1}{4}$ Stde. Rührens wird der Nd. krystallinisch, wobei die Rotfärbung verschwindet, die durch vorsichtigen Zusatz von NaOH wieder hergestellt wird. Man rührt noch $\frac{1}{4}$ Stde., filtriert durch einen NEUBAUERSchen oder GOOCHSchen Tiegel, wäscht zunächst mit dem Filtrate, dann mit einer 3%ig. Na-Acetatlg. nach, löst mit verd. HCl, treibt das NH_4 mit NaOH im Wasserdampfstrom ab und titriert wie bei Verf. A angegeben. Nach dem Verf. D fällt man nur NH_4 nicht aber Amine aus, und diese spalten bei der Dest. nach dem Verf. A kein NH_4 ab. Weiterhin weisen die Vff. nach, daß man die gleichen Werte erhält, gleichgültig, ob man die Best. nach dem Verf. D im Bleiessigserum des Weines oder in dem nach dem Verf. A erhaltenen Destillate ausführt. Dagegen fallen die Werte, die man durch einfache Titration des nach Verf. A gewonnenen Destillates erhält, etwas höher aus, weil offenbar Amine mitbestimmt werden.

Freies NH_4 konnte im Weine nicht nachgewiesen werden. Vff. haben in einer Reihe verschiedener Weine den NH_4 -Gehalt bestimmt und die erhaltenen Werte in einer Tabelle zusammengestellt. Der Gehalt an NH_4 schwankt danach auch bei gesunden Weinen innerhalb weiter Grenzen, mindestens aber zwischen 0 u. 150 mg

im Liter. Für wissenschaftliche Zwecke, z. B. für die Bilanzierung der SS. u. Basen des Weines und für gärungsphysiologische Unterss. hat die Best. des NH_4 große Bedeutung. Es dürfte ihr auch für praktische Zwecke, insbesondere die lebensmittelpolizeiliche Beurteilung des Weines, in der Folge eine gewisse Bedeutung zukommen. Bereits jetzt ist die Einw. des NH_4 -Gehaltes auf den Säuregrad und damit auf den sauren Geschmack des Weines zu berücksichtigen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 30. 169—216. 1/9. [9/6.] Wädenswil. Chem. Abt. d. Schweiz. Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau.) RÜHLE.

H. Serger, *Die nephelometrische Bestimmung geringer Mengen Phosphorsäure.* Zur Phosphorsäurebest. in Wässern eignet sich eine neue Methode, bei welcher die Molybdänrk. zu einem quantitativen Verf. ausgestaltet worden ist, u. die auf dem Vergleich opalisierender Trübungen beruht. Der Ansatz für die Phosphorsäurebest. besteht aus 25 ccm Molybdänlsg., 20 ccm HNO_3 u. 5 ccm salpetersaurer Phosphatlsg., der Vergleich aus 25 ccm Molybdänlsg. u. 20 ccm konz. HNO_3 . Ansatz und Vergleich werden im Wasserbad auf 70° erwärmt. Danach ist im Ansatz die opalisierende Trübung eingetreten. In den Vergleich läßt man nun sofort aus einer Bürette $\frac{1}{1000}$ -n. Phosphorsäure einlaufen, bis gleiche Trübung feststellbar ist. Jeder ccm $\frac{1}{1000}$ -n. Phosphorsäure entspricht 0,0000372 P_2O_5 . Die salpetersaure Phosphatlsg. wird vorbereitet, indem man 100—300 ccm W. zur Trockne verdampft, den Rückstand mit 2,5 ccm HNO_3 aufnimmt, filtriert und das Filter mit 2,5 ccm HNO_3 wäscht. Die Molybdänlsg. ist folgendermaßen herzustellen: 750 ccm reine, konz. HNO_3 werden mit der gleichen Menge W. verd. und in der Fl. 600 g Ammoniumsulfat gelöst. Zu dieser Lsg. gießt man eine h. bereitete Lsg. von 225 g Ammoniummolybdat unter Umschwenken; das Ganze wird auf 3000 ccm aufgefüllt. (Chem.-Ztg. 39. 613. 14/8. Kais. Militärgenesungsheim Spa [Belgien].) JUNG.

Jean Frisch & Co., *Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Eisen-Legierungen.* Der von SZÁSZ (S. 490) beschriebene volumetrische Kohlenstoffbestimmungsapp. ist bereits von WIRTZ (Stahl u. Eisen 33. 449) beschrieben worden. (Chem.-Ztg. 39. 645. 25/8. [10/7.] Düsseldorf.) JUNG.

Ernő Szász, *Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Eisen-Legierungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Vf. weist auf seine schon früher (Stahl u. Eisen 33. 952; Ztschr. f. angew. Ch. 26. 281; C. 1913. II. 83) geltend gemachten Prioritätsansprüche für das gasvolumetrische C-Bestimmungsverf. und gleichzeitig auf die weitgehenden Fortschritte hin, die sein App. gegenüber dem WIRTZschen App. aufweist. (Chem.-Ztg. 39. 645. 25/8. [20/7.] Diószögör-Eisenwerk, Ungarn.) JUNG.

C. Reichard, *Beiträge zur Analyse der Erdalkalimetalle.* Vf. benutzt drei Eigenschaften der Salze der Erdalkalimetalle zu deren qualitativem Nachweis. — 1. Die verschiedene Löslichkeit in A. — 2. Die leichtere Löslichkeit des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in k. als in h. W. — 3. Die Hygroskopizität des CaCl_2 und SrCl_2 . — Der vom Vf. empfohlene Analysengang ist folgender. Die frisch gefällten Carbonate werden getrocknet und durch Glühen in die Oxyde überführt. Einen kleinen Teil der Oxyde verreibt man mit k. W.; die einige Zeit geschüttelte Mischung wird abfiltriert, und das klare Filtrat zum Sieden erhitzt. Tritt Trübung ein, so ist Ca zugegen. Bleibt die Fl. klar, so kann Ba und Sr zugegen sein. Man behandelt den Rest der Oxyde längere Zeit mit sd. W. und filtriert sd. ab. Bleibt ein Rückstand, so ist Ca zugegen. Die vom $\text{Ca}(\text{OH})_2$ abfiltrierte h. wss. Fl. wird zur Trockne gedampft und eine Probe des Rückstandes in das Chlorid verwandelt. Zieht der Rückstand der Chloridlsg. an der Luft sogleich Feuchtigkeit an, so liegt Sr vor, während Ba zu-

gegen ist, wenn der Rückstand unverändert bleibt. Falls Sr zugegen ist, wird die Chloridmasse mit A. behandelt. Ein etwa verbleibender ungelöster Rückstand zeigt Ba an. (Pharm. Zentralhalle 56. 329—31. 8/7.) DÜSTERBEHN.

P. Heermann, *Über die Trennung von Ameisen- und Essigsäure*. Im Anschluß an den Aufsatz von HEUSER (Chem.-Ztg. 39. 57; C. 1915. I. 917) macht der Vf. auf das Verdrängungsverf. zur Trennung von Ameisen- u. Essigsäure aufmerksam, das darauf beruht, daß Ameisensäure die Essigsäure aus ihren Salzen quantitativ verdrängt, worauf die Essigsäure durch Eindampfen entfernt wird. (Chem.-Ztg. 39. 124. 13/2. [28/1.] Berlin-Lichterfelde-West.) JUNG.

Heuser, *Über die Trennung von Ameisen- und Essigsäure*. Das HEERMANNsche Verdrängungsverf. (vgl. vorst. Ref.) ist in dem betr. Aufsatz nicht erwähnt worden, weil es dem Vf. nicht bekannt war. (Chem.-Ztg. 39. 124. 13/2. [3/2.] Darmstadt.) JUNG.

R. Lauffmann, *Bestimmung von Ameisensäure neben Essigsäure*. Das HEERMANNsche Verf. (vgl. vorst. Ref.) wurde nachgeprüft; dabei wurde festgestellt, daß es weitgehenden Ansprüchen an Genauigkeit zwar nicht genügt, jedoch eine für praktische Zwecke vielfach ausreichende annähernde Best. der Ameisensäure neben Essigsäure gestattet. (Chem.-Ztg. 39. 575. 31/7. Deutsche Versuchsanstalt f. Lederindustrie. Freiberg i. S.) JUNG.

Ludwig Czapski, *Zur Methodik der Bestimmung von Milchsäure neben Brenztraubensäure*. Die von EMBDEN und OPPENHEIMER (Biochem. Ztschr. 55. 335; C. 1913. II. 1603) benutzte Trennung mittels NaHSO_3 gibt nur dann sichere Ergebnisse, wenn die Menge dieses Salzes doppelt so hoch, als für die zu erwartende Menge Brenztraubensäure berechnet, ist. — *Zn-Salz der Brenztraubensäure*, $(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3)_2\text{Zn} + 3\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert leicht und unter ähnlichen Bedingungen wie das gleichfalls $3\text{H}_2\text{O}$ enthaltende Zn-Salz der rac. Milchsäure. (Biochem. Ztschr. 71. 167—68. 20/8. 1915. [21/7. 1914.] Berlin-Dahlem. Chem. Abt. des Kaiser WILHELM-Inst. f. experim. Therapie.) SPIEGEL.

J. Abel, *Zur Frage des quantitativen Nachweises eines Kartoffelzusatzes zum Brot und über die Feststellung des Ausmahlungsgrades des für die Brotbereitung verwendeten Mehles*. A. Quantitativer Nachweis eines Kartoffelzusatzes zum Brot. Grundlage des Verf. ist das von FARNSTEINER (Ztschr. f. Unters. Nahrungsmittel 13. 305; C. 1907. I. 1355) ausgearbeitete Verf. der Best. des Alkalitätswertes der Aschen. Die Aschen der Getreidemehle einerseits u. des Kartoffelwalzmehles andererseits sind grundlegend insofern voneinander verschieden, als die beiden Aschen im Vorzeichen verschiedene Alkalitätswerte von solchem Zahlenabstande haben, daß der Unterschied ein Mittel für den fraglichen Nachweis an die Hand gibt. Es gestaltet sich die Alkalitätsberechnung für die Asche in Milligrammäquivalenten in 1 g für:

	Basen	Säuren (ohne CO_2 u. SiO_2)	Alkalitätswert
Feinstes Weizenmehl	12,3	20,9	—8,6
Roggenmehl	14,2	20,8	—6,6
Kartoffel	17,6	9,7	+7,9.

Zur Best. der Asche versetzt man 20 g getrocknete Brotmasse oder 20 g Mehl mit 10 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Na_2CO_3 -Lsg., trocknet, verkohlt und verascht nach mehr-

maligem Ausziehen mit h. W. Nach dem Verdampfen der wss. Lsg. trocknet man die Gesamtasche bei 110—120° und erhitzt ganz kurz auf schwache Rotglut. In der gewogenen Asche bestimmt man zunächst die CO_2 ; als S. werden 10 cem n. HNO_3 benutzt. Die erhaltene, fast rückstandsfreie Aschenlsg. versetzt man in einem 100 cem-Meßzylinder mit 5 cem einer neutralen Lsg. von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und NH_4NO_3 (5 g des ersteren und 10 g des letzteren in 100 cem W. gel.) und 20 cem $\frac{1}{2}$ -n. NH_3 und läßt 24 Stdn. stehen. Dann pipettiert man 50 cem ab, neutralisiert sie mit $\frac{1}{10}$ -n. HNO_3 (Methylorange) und titriert dann darin die Chloride mit $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 (K_2CrO_4) bei Brot nach dem Verdünnen auf 250 cem, beim Mehl unmittelbar. Für die Berechnung der Alkalität kommen nur die angewendeten cem $\frac{1}{2}$ -n. Na_2CO_3 -Lsg. und die zum Zurücktitrieren verbrauchten cem $\frac{1}{10}$ -n. HNO_3 ($= x$) in Betracht; die Alkalität der Asche ist $\frac{-50 + 2x}{10}$; der Wert ist nur dann positiv, wenn $x > 25$ ist.

Aus der Brotasche samt dem Salzzusatz, der „Bruttoasche“ berechnet Vf. den auf das Mehl entfallenden Anteil unter Berücksichtigung des Zusatzes an NaCl u. an Na_2CO_3 -Lsg., die „Nettoasche“. Der Zusatz von Na_2CO_3 -Lsg. beim Veraschen ist nötig, um Verluste an Cl und an Schwefelsäure zu vermeiden; bei der Veraschung des Kartoffelwalmehles, wie überhaupt von Kartoffel, ist ein Sodazusatz wegen des basischen Charakters dieser Aschen nicht erforderlich. Die bei verschiedenen Versuchsbrotten ermittelten Alkalitätswerte für 1 g waren:

Weizenbrot ohne Zusatz . . .	—11,21	Kriegsmehlbrot mit 10% Walzmehl	—5,76
Roggenbrot ohne Zusatz . . .	— 6,22	Weizenbrot mit 20% Walzmehl .	—3,55
Kriegsmehlbrot ohne Zusatz . .	— 9,71	Roggenbrot mit 20% Walzmehl .	—1,77
Weizenbrot mit 10% Walzmehl	— 6,81	Kriegsmehlbrot mit 20% Walzmehl	—2,88
Roggenbrot mit 10% Walzmehl	— 3,97		

Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieses Verf. ist noch, daß der Alkalitätswert des Getreidemehls, mit dem das Kartoffelwalmehl vermengt wurde, bekannt ist. Wenn erst umfassende Erfahrungen über die Aschenalkalität der Mehle vorliegen werden, genügt es vielleicht, die Art des verwendeten Mehles u. seinen Ausmahlungsgrad zu kennen, um daraus mittelbar den Alkalitätswert zu entnehmen.

B. Die Feststellung des Ausmahlungsgrades des für die Brotbereitung verwendeten Mehles. Es ist anzunehmen, daß bald vergleichbares Zahlenmaterial über den Aschengehalt der Mehle nach Best. mittels des FARNSTEINERSCHEN Verf. (l. c.) zu Gebote stehen wird. Ist aber die Mehlasche ermittelt, so ist bei Einmehlbrotten auch der Ausmahlungsgrad des Mehles gegeben, da die Asche und ihr Alkalitätswert über diesen am sichersten Auskunft gibt. Bei aus Mehlmischungen hergestellten Brotten kompliziert sich die Aufgabe; es stellen sich ihr aber keine unübersteiglichen Hindernisse in den Weg, wenn die Menge des Zusatzes und sein durchschnittlicher Aschengehalt bekannt oder direkter Best. zugänglich ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 30. 129—38. 15/8. [8/7.] Öffentl. Unters.-Anst. der Gemeinden des Landbezirks Mannheim.) RÜHLE.

Grimmer und A. Hopffe, *Die Alizarolprobe*. Diese von MORRES (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 441; C. 1911. II. 1614) empfohlene Probe kann nach den eingehenden Unters. der Vf. an erhitzter Milch in Verbindung mit der Best. des Säuregrades als ein recht brauchbares Hilfsmittel zur Beurteilung der Güte erhitzter Milch betrachtet werden. Die Brauchbarkeit der Alizarolprobe bei der gewöhnlichen Marktmilchkontrolle haben bereits DEVARDA und WEICH (Archiv f.

Chemie u. Mikroskopie 1913. Heft 4; C. 1913. II. 718) in bedingtem Maße anerkannt. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 44. 257—63. 1/9.) RÜHLE.

H. M. Gordin und J. Kaplan, *Notizen zur Bestimmung von Morphin und über Lloyds Reagens*. 1. Vers. Morphin aus gesättigter Kaliumcarbonatlsg. mit einem Gemisch von A. und Chlf. auszuschütteln. Wurde eine Lsg. von 0,1 g Morphinchlorhydrat in 40 ccm gesättigter Kaliumcarbonatlsg. einmal mit 40 ccm eines Gemisches aus gleichem Vol. A. und Chlf. geschüttelt, so gab die wss. Schicht keine Morphink. mehr, während die alkoh. Fl. neben dem Morphin kleine Mengen von K_2CO_3 und anderen Verunreinigungen enthielt. Wurde die alkoh. Morphinlsg. zur Trockne gedampft, der Rückstand bis zum Verschwinden der Kaliumcarbonatrk. mit gesättigtem Morphinwasser gewaschen und sodann titriert, so wurden Morphinmengen erhalten, welche den berechneten Wert um 2—15% überstiegen. — 2. Extraktion von Alkaloiden mittels LLOYDS Reagens. Eine schwefelsaure Morphinlsg. wurde mit LLOYDS Reagens gefällt, der Nd. mit W. gewaschen, bei 60° getrocknet und mit sd. Methylalkohol ausgezogen. Es wurden auf diese Weise dem Nd. nur 4% Morphin entzogen. Diese Menge stieg auf 90%, wenn die Extraktion mit ammoniakalischem Methylalkohol erfolgte. Analoge Verss., aus dem Strychnind. des LLOYDSchen Reagenses das Alkaloid durch Chlf. in Gw. von etwas NH_3 zu extrahieren, mißlangen ebenfalls, selbst nach 10 maliger Ausschüttung war dem Nd. noch nicht sämtliches Strychnin entzogen. — 3. Verss., die Wiedergewinnung des Strychnins aus dem durch LLOYDS Reagens bewirkten Nd. zu erleichtern. Der das Strychnin enthaltende Nd. wirkt im tierischen Organismus wie Strychnin, welches mit einer indifferenten Substanz verd. ist. Der Nd. wird also offenbar durch die Enzyme des Organismus gespalten. In vitro wird eine solche Spaltung weder durch Pepsin und verd. HCl, noch durch Ptyalin oder Trypsin in schwach ammoniakalischer Fl. hervorgerufen. (Amer. Journ. Pharm. 86. 461—64. Okt. 1914.) DÜSTERBEHN.

Rob. Jungkunz, *Beitrag zur Untersuchung und Beurteilung des zu Leuchtzwecken dienenden Petroleums*. Zur Herkunftsermittlung eines Leuchtpetroleums sollen herangezogen werden: Der Flammpunkt bei 760 mm Luftdruck, die ARRAGONSche Rk. im ursprünglichen, im Wasserdampfdestillat und im Destillationsrückstand, das Verhalten der Grenzlinien vor und nach der Dest., die Refraktionszahl bei 17° nach erfolgter Dest. und die Jodzahl nach erfolgter Dest. Der Entflammungspunkt muß für Sicherheitsöl mindestens 38° und für gewöhnliches Petroleum mindestens 23° betragen. Der Siedebeginn soll nicht unter 110° und der Gehalt an Schwerölen nicht mehr als 8 Gew.-% für amerikanische Leuchtöle betragen. Die Ermittlung der Schweröle ist „erschöpft“ vorzunehmen. Bei Vornahme der Schwefelsäureprobe darf keine Dunkelfärbung der Schichten entstehen. Die amerikanischen Öle besitzen eine hohe Jodzahl, niedrige Refraktionszahl, violettgelbe, bezw. farblosgelbe ARRAGONSche Rk. u. dunkle, schmale Grenzlinie. Die deutschen Leuchtöle unterscheiden sich von den übrigen europäischen Arten nur durch ihre Grenzlinie und ihre ARRAGONSche Rk. vor und nach der Dest. Ebenso verhalten sich die russischen, österreichischen u. rumänischen Öle u. können vorläufig nicht voneinander unterschieden werden. (Chem.-Ztg. 39. 641—42. 25/8. u. 659—61. 1/9. Chem. Lab. d. Verbandes schweiz. Konsumvereine.) JUNG.

L. E. Warren, *Der Nachweis emodinhaltiger Drogen in Gegenwart von Phenolphthalein*. Phenolphthalein stört in Arzneigemischen den Nachweis der Emodindrogen. Durch Behandeln des äth. oder Acetonauszuges mit Natronlauge und Jodlsg. und darauffolgendes Ansäuern mit HCl und Filtrieren kann das Phenol-

phthalein entfernt werden. Hierauf erfolgt der Nachweis des Emodins in üblicher Weise durch Ätzalkali. Das Verf. wurde bei einer Reihe von emodinhaltenen Drogen angewandt und lieferte gute Resultate, ausgenommen bei Aloe, wo die Emodinfärbung nur allmählich eintritt und durch gelbe Farbstoffe maskiert wird. (Amer. Journ. Pharm. 86. 444—49. Okt. 1914. Lab. d. American Medical Association.) DÜSTERBEHN.

M. François und G. Lasausse, *Prüfung der Arsenigsäure- und Natriumarseniatgranules*. Zur Best. des As-Gehaltes der Arsenigsäuregranules wägt man 50, besser noch 100 Granules ab, übergießt sie mit 20 (bei 100 Granules mit 40) cem HNO_3 von 40°Bé. , erhitzt sie 3 Stdn. auf dem Wasserbade, verdünnt die klare, nahezu farblose Fl., ohne auf die geringe Menge abgeschiedener Schleimsäure Rücksicht zu nehmen, mit 20 cem W., macht sie durch tropfenweisen Zusatz von konz. NH_3 Lackmus gegenüber stark alkal., filtriert die klare, gelbbraun gewordene Fl., wenn nötig, durch ein glattes Filter, wäscht aus, gibt 20 cem Magnesiummischung und 20 cem NH_3 von 22°Bé. hinzu, läßt 3 Tage stehen, wäscht den Nd. von Ammoniummagnesiumarseniat durch Dekantieren aus, sammelt ihn auf einem gewogenen Filter, trocknet 10 Stdn. bei 100° u. wägt. Man überzeuge sich davon, daß das ammoniakal. Filtrat kein As mehr enthält. 190 Tle. bei 100° getrocknetes Ammoniummagnesiumarseniat, $(\text{NH}_4)\text{MgAsO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, entsprechen 99 Tln. As_2O_3 . Erforderlich ist, die Abwesenheit von Phosphorsäure nachzuweisen, das As in dem Nd. als solches zu identifizieren u. festzustellen, daß das As in den Arsenigsäuregranules in der Form von As_2O_3 enthalten ist.

Die Best. des As-Gehaltes der Natriumarseniatgranules wird mit 100, besser noch mit 200 Granules in der gleichen Weise wie bei den As_2O_3 -Granules ausgeführt. 190 Tle. $(\text{NH}_4)\text{MgAsO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ entsprechen 312 Tln. $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Auch hier ist es notwendig, die Abwesenheit von Phosphorsäure nachzuweisen, das As als solches zu identifizieren und festzustellen, daß es in den Granules als As_2O_3 zugegen ist. (Ann. des Falsifications 8. 172—80. Mai-Juni.) DÜSTERBEHN.

Louis J. Matos, *Die Identifizierung von künstlicher Seide zum speziellen Gebrauch für den praktischen Weber und Färber*. Benutzt werden folgende 10 Reagenzien: 1. Glycerinschwefelsäure durch tropfenweisen Zusatz von 15 cem reiner, konz. H_2SO_4 zu einem Gemisch aus 10 cem Glycerin und 5 cem W. — 2. Jodjodkalium, aus 30 cem W., 0,3 g KJ und Jod im Überschuß. — 3. Chlorzinkjod, aus 30 cem W. und 1,75 g wasserfreiem ZnCl_2 , Filtrieren u. Sättigen des Filtrats mit Jod. — 4. Konz. k. H_2SO_4 . — 5. Halbesättigte Chromsäurelsg. — 6. 40%ig. Kalilauge. — 7. Kupferoxydammoniak, durch Lösen von Kupferoxyd in Ammoniakfl. u. Einleiten von CO_2 -freier Luft in die gesättigte Lsg. — 8. Nickeloxydammmoniak, durch Fällen einer Lsg. von 2 g Nickelsulfat in 30 cem W. mit Natronlauge und Lösen des abfiltrierten Nd. in einem Gemisch aus je 8 cem konz. Ammoniakfl. und W. — 9. Alkal. Kupferglycerinlsg., durch Zusatz von Kalilauge zu einer Lsg. von 3 g Kupfersulfat in 30 cem W. und 175 g Glycerin, bis sich der entstandene Nd. wieder gel. hat. — 10. Diphenylaminschwefelsäure, aus 1,57 g Diphenylamin und 25 cem konz. H_2SO_4 .

Man erhitzt zunächst eine kleine Probe der Seide in einem trocknen Reagensglase; entwickeln sich alkal. reagierende, nach verbranntem Horn riechende Dämpfe, so liegt Gelatineseide vor. Um festzustellen, ob Kollodium-, Cellulose-, Viscose- oder Acetatseide vorliegt, welche bei der letzteren Probe sämtlich sauer reagierende Dämpfe entwickeln, bringt man einige Fäden mit etwas Reagens 1. und nach einigen Minuten mit einigen Tropfen des Reagens 2., eine andere Probe mit etwas Reagens 3. zusammen. Tritt bei beiden Proben eine gelbe Farbe auf, so

liegt Acetatseide vor. Erfolgt Blaufärbung, so kann Kollodium-, Viscose- oder Celluloseseide vorliegen, was dadurch bestätigt wird, daß das Reagens 3. eine rötlichviolette Färbung erzeugt. Zur weiteren Unterscheidung wird eine Probe der Seide mit konz. H_2SO_4 befeuchtet; löst sie sich rasch, so liegt Kollodium- oder Viscoseseide vor, da sich Celluloseseide nur langsam löst. Im Reagens 5. lösen sich Kollodium-, Cellulose- und Viscoseseide allmählich in der Kälte, sofort in der Hitze. Reagens 6. bringt diese 3 Seiden, ebenso die Acetatseide zum Aufquellen, die Gelatineseide dagegen rasch in Lsg. Reagens 7. löst Kollodium- und Viscose-seide nach vorausgegangenem Aufquellen, während Acetatseide nur aufquillt, und Gelatineseide sich rötlichviolett färbt, beide, ohne sich zu lösen. Reagens 8. bringt Kollodium-, Cellulose- u. Viscoseseide zum Aufquellen, ohne sie zu lösen, während Gelatineseide sich braun färbt, ohne in Lsg. zu gehen. Reagens 9. löst nur Gelatineseide. Reagens 10. gibt mit den Nitroseiden des Chardonnnettyps eine deutlich blaue Färbung, während die übrigen Seiden ungefärbt bleiben. — Es wird empfohlen, die Rk. an reinen Fabrikmustern vergleichsweise zu wiederholen. — Gefärbte Seide muß zuvor von ihrem Farbstoff befreit werden. (The American Silk Journ. 1913 Nr. 12; Amer. Journ. Pharm. 86. 471—76. Okt. 1914.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Th. Diehl, *Chemiker und chemische Industrie in England*. Kurze Besprechung der von A. HESSE und H. GROSSMANN gesammelten und unter dem Titel: „Dokumente zu Englands Handelskrieg“ als Anhang zur „Chemischen Industrie“ veröffentlichten Vorträge englischer Chemiker über die wirtschaftliche Lage der chemischen Industrie während des Krieges. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 309—13. 13/7. [25/6].) PFLÜCKE.

F. Ulzer, *Über ein neues Filterpressenfahren*. Besprechung des im Patent Nr. 266971 (vgl. C. 1913. II. 1903) beschriebenen Verf. der elektroosmotischen Entwässerung von Stoffen. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 308. 6/7. [12/6].) PFLÜCKE.

Reinhold Bieke, *Die Eigenschaften des technischen Porzellans der Berliner Königlichen Porzellanmanufaktur*. Neuere Unterss. des königlichen Porzellans haben ergeben, daß die schwach graugelbliche Färbung des Porzellans beim Erhitzen an Intensität zunimmt, beim Erkalten wieder zurückgeht. Die D., die während des Brennens abnimmt, beträgt bei verglühtem Porzellan 2,64, bei fertig gebranntem, unglasiertem Porzellan bei 16° 2,465. Die Mittelwerte der chemischen Zus. sind 67,5% SiO_2 , 26,6% Al_2O_3 , 0,8% Fe_2O_3 , 0,4% TiO_2 , 0,4% CaO , 0,3% MgO , 3,3% K_2O und 0,7% Na_2O . Eine bestimmte Erweichungs- u. Schmelztemp. kann nicht angegeben werden. Schon bei 600° beginnt unter Umständen eine sehr langsame Durchbiegung, trotzdem können Porzellengeräte bis zu 1400° u. darüber Verwendung finden. Der Kegelschmelzpunkt liegt bei etwa Segerkegel 30—31 (ca. 1680°). Bei etwa 950° tritt ein deutliches Erweichen der Glasurschicht ein. Bei gewöhnlicher Temp. ist sowohl das unglasierte als auch das glasierte Porzellan vollkommen gasdicht und erweist sich auch bis über 1300° als gasdicht. Ferner sind noch die von anderen Autoren ermittelten Eigenschaften angegeben. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 374—76. 7/9. [7/8.] Chem.-techn. Versuchsanst. der Kgl. Porzellanmanufaktur Charlottenburg.) JUNG.

G. K. Burgess und P. D. Merica, *Eine Untersuchung über schmelzbare Zinnpfropfen für Dampfkessel*. Derartige Pfropfen dienen als Sicherheitsventile gegen

Überhitzung der Dampfkessel. In Fällen, wo diese versagten, zeigte sich, daß im Gebrauch des Pfropfens das erst bei 1600° schmelzende SnO_2 entstanden war. Bei reinem Sn bedeckte das Oxyd oberflächlich den Pfropfen, bei Zn-haltigem schied es sich in einem Netzwerk ab. Der in letzterem Falle entstehende Zusammenhalt der geschmolzenen Sn-Masse ist für die Ventilwrkg. besonders gefährlich. Vf. empfehlen daher, für diesen Zweck nur reines Sn anzuwenden, das weniger als 0,2% Verunreinigungen enthält. (Journ. of the Washington Academy of Sciences 5. 461—62. 19/7. Bureau of Standards, Washington.) BYK.

T. van den Linden, *Betrachtungen über die Melassebildung vom phasentheoretischen Standpunkte*. Die Zuckersirupe, Melasse usw. kann man als ein System von 3 Komponenten betrachten: Saccharose, Nichtsaccharose und W. (vgl. Schmelzdiagramme im Original). Unter der Annahme, daß diese Komponenten weder Mischkristalle, noch Verbb. bilden, und unter Berücksichtigung der JESSEschen (vgl. Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 43. 867; C. 1915. I. 462) Definition der erschöpften Melasse kann man auf theoretischem Wege folgende Eigenschaften der Melasse ableiten: Jedem Melassesud entspricht ein bestimmter Brixgrad, unterhalb welchen man den Sud nicht abkochen kann, wenn man nach Abkühlen und Zentrifugieren eine erschöpfte Melasse erhalten will. Ein auf einen höheren Brixgrad abgekochter Sud kann durch Verdünnen mit W. auf jenen Brixgrad gebracht werden ohne merkliche Abnahme der Reinheit der entsprechenden Melasse. Hierbei sind 2 Fälle zu unterscheiden: 1. Die Reinheit der erschöpften Melasse sinkt mit dem Wassergehalt, oder 2. sie nimmt mit der Verdünnung zu. Je geringer der Reinheitsgrad des Melassesudes, um so größer kann der Wassergehalt sein, auf einen desto niedrigeren Brixgrad kann abgekocht werden. Ein Sud von niedrigem Reinheitsgrade kann mehr verd. werden als ein solcher von größerer Reinheit. Je höher der Brixgrad des abgekochten Sudes, bei desto höherer Temp. kann das Zentrifugieren erfolgen. Auch hier sind die Fälle 1 und 2 zu unterscheiden. Bei 1 wird dies nachteilig, bei 2 günstig sein. In beiden Fällen darf jedoch die Temp. des Zentrifugierens nicht oberhalb der Gleichgewichtstemp. der entsprechenden Melasse liegen. Über das Verhalten der erschöpften Melassen beim Zusatz oder bei der Verdampfung von W. vgl. im Original. Eine Melasse, deren Nichtzucker beinahe gänzlich aus Salzen bestehen, soll höhere Reinheit besitzen (Runkelrübenmelasse). Besteht der Nichtzucker aus Invertzucker, dann zeigt die Melasse einen niedrigen Reinheitsgrad (Rohrzuckermelasse). Die Reinheit der Melasse hängt mit dem Verhältnis reduzierende Zucker: Asche, mit dem Glucoseaschenfaktor zusammen; ist dieses Verhältnis hoch, so ist die Reinheit der erschöpften Melasse niedrig und umgekehrt. Zugabe von Glucose zum Dicksaft kann die Reinheit der Melasse bis zu einem bestimmten Grenzwert erniedrigen. Jeder Stoff von niedrigem F. kann in den hier besprochenen Gemischen die Rolle des Invertzuckers spielen, falls das Mol.-Gewicht nicht allzu sehr abweicht und falls er nicht zu Komplikationen, wie Entmischung usw., führt. (Mededeelingen van het Proefstation voor de Java-Suikerindustrie 5. 419—36. 6/9. [12/5.] Pekalongan. Sep. vom Vf.) SCHÖNFELD.

Fritz Emslander, *Die Wasserstoffionenkonzentration im Bier und bei dessen Bereitung. III. Einige Bemerkungen zu den Ausführungen von ADLER (S. 369).* (Ztschr. f. ges. Brauwesen 38. 196—97. 19/6. Regensburg.) SCHÖNFELD.

W. Windisch und H. Foerster, *Über die angebliche „Hemicellulase“ und ihre Nutzungsbarmachung beim Maischen zwecks Steigerung der Extraktausbeute.* Auf Grund einer Nachprüfung der Angaben von DAVIS (S. 723) teilen Vf. mit, daß

sich die Ergebnisse seiner Versuche nach keiner Richtung hin bestätigt haben. (Wechschr. f. Brauerei 32. 253—56. 24/7.) SCHÖNFELD.

C. J. Lintner, *Über die Nichtexistenz eines stärkebildenden Enzyms „Hemicellulase“ im Malz.* (Vgl. S. 728 u. vorst. Ref.) Der DAVISsche Nachweis der Hemicellulasewirkung durch das Auftreten der blauen Jodstärkerk. ist auf eine irrige Deutung dieses Befundes zurückzuführen. (Wechschr. f. Brauerei 32. 269 bis 270. 7/8.) SCHÖNFELD.

L. Heintz, *Vergleichende Ausbeuteversuche mit besonderer Berücksichtigung der angeblichen „Hemicellulasetemperatur“.* (Vgl. DAVIS, S. 728 u. vorst. Ref.) Aus mit Malz vorgenommenen Ausbeutevers. geht hervor, daß eine Hemicellulasewirkung nicht zu bemerken ist; Verfasser beweist, daß Hemicellulase nicht vorhanden ist. (Wechschr. f. Brauerei 32. 270—71. 7/8.) SCHÖNFELD.

E. Erdmann, *Zur Kenntnis der katalytischen Wasserstoffanlagerung an ungesättigte Verbindungen.* Entgegnung auf die Einwände, die NORMANN und PUNGS (Chem.-Ztg. 39. 29. 41; C. 1915. I. 405) gegen das Verf. der Hydrogenisation fetter Öle mittels Nickeloxys erheben. (Chem.-Ztg. 39. 576—77. 31/7. [Juli.] Halle a. S.) JUNG.

W. Normann, *Zur Kenntnis der katalytischen Wasserstoffanlagerung an ungesättigte Verbindungen.* Der Vf. hält seine Behauptungen trotz der Ausführungen ERDMANNs (vgl. vorst. Ref.) aufrecht. (Chem.-Ztg. 39. 577. 31/7. [20/7.] Emmerich.) JUNG.

Franz Erban, *Ersatz der Türkischrotöle aus Ricinusöl durch solche aus freier Ricinussäure und Ölsäure.* (Vgl. Seifenfabrikant 35. 205; C. 1915. I. 1188.) Mit den aus Ricinussäure und Ölsäure (Saponificat-Elain) durch Sulfurierung hergestellten Präparaten wurde eine Reihe von Vergleichsfärbungen durchgeführt. Die Elainrotöle sind wenig geeignet, die Ricinusrotöle zu ersetzen. (Färber-Ztg. 26. 186—91. 15/7.) SCHÖNFELD.

Karl Braun, *Die Zusammensetzung einiger französischer Gesichtsseifen.* Untersuchungsergebnisse einiger Seifen von PIVER, PINAUD, MAUBERT u. a. Als gemeinsames Merkmal der französischen Seifen erscheint der sehr geringe Wassergehalt. In einigen als „garantiert rein“ bezeichneten Seifen wurden Füllungen nachgewiesen. (Seifenfabrikant 35. 637—38. 28/7. Berlin.) SCHÖNFELD.

Bela Lach, *Bleichverfahren für Carnaubawachs.* Besprechung der Apparatur und der für Großbetriebe geeigneten Bleichverf. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 22. 40—41. Mai. 49—51. Juni. Wien.) SCHÖNFELD.

Paul Rohland, *Die Konstitution des Ultramarins.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 89. 164; C. 1915. I. 4.) Das Ultramarin ist nach Vf. als Adsorptionsverb. von kolloid veranlagten Silicaten mit Schwefel, bzw. Schwefelverb. aufzufassen. (Kolloid-Zeitschrift 16. 145—46. Mai/Juni. [23/5.] Stuttgart.) GROSCHEFF.

E. Sauer, *Tafelleim oder Leimgallerte.* Vf. legt dar, daß Knochenleim in Form von Gallerte sowohl für den Fabrikanten als für den Käufer bequemer u. billiger als in Tafelform ist. Allerdings muß dann der Fabrikant für den Leimgehalt, die Bindekraft u. Haltbarkeit garantieren. (Kolloid-Zeitschrift 16. 148—50. Mai/Juni. [12/6.] Memmingen in Bayern.) GROSCHEFF.

J. Marcusson, *Die festen Bestandteile des Erdöls. I. Die sauerstoffhaltigen Bestandteile des Erdöls.* (Nach Verss. von **A. Wagner**.) Aus den Unterss. der sauerstoffhaltigen Bestandteile des Erdöls ist folgendes zu entnehmen: Die im Erdöl vorkommenden festen Sauerstoffverb. lassen sich in Erdölharze und Asphaltene unterscheiden. Die Erdölharze stellen die ersten Umwandlungsprodd. des Erdöls dar, aus dem sie durch Oxydation und Polymerisation entstehen; sie vermögen durch intramolekulare O-Verschiebung und durch O-Zufuhr in Asphaltene überzugehen. Beide Arten Asphaltstoffe stellen polycyclische Verb. dar, die neben C und H wechselnde Mengen von O und S in Brückenverb. enthalten und teilweise im Mol. eine Doppelbindung aufweisen, während sie im übrigen aus hydrierten Ringen bestehen. Die Muttersubstanzen der Asphaltstoffe sind in erster Linie terpenhaltige Bestandteile des Erdöls. — II. *Die festen Kohlenwasserstoffe des Erdöls.* Während Paraffin im wesentlichen aus normalen KW-stoffen der Grenzreihe besteht, enthält Ceresin im wesentlichen Isoparaffine und in untergeordneter Menge cyclische KW-stoffe. (Chem.-Ztg. 39. 581—82. 4/8. und 613—16. 14/8. Kgl. Mat.-Prüf.-Amt. Berlin-Lichterfelde.) **JUNG.**

Leopold Singer, *Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölsynthese und Mineralölindustrie im Jahre 1914.* (Petroleum 10. 677—85. 16/6. 729—34. 7/7. 778—82. 21/7. 816—22. 4/8. 855—59 18/8.; Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 22. 51 bis 53. Juni. 61—63. Juli. 70—72. August. 82—83. September.) **SCHÖNFELD.**

M. v. Gruber, *Gas und Hygiene (Vortrag, gehalten auf der 58. Jahresversammlung des Deutschen Vereins von Gas- u. Wasserfachmännern in München 1914).* Es wird über Unterss. berichtet, durch die der Einfluß der Gasbeleuchtung auf kleine Wohn- und Geschäftsräume im Vergleich mit der Beeinflussung durch elektrische Beleuchtung festgestellt werden sollte. — Aus den Verss. ging hervor, daß die Gasbeleuchtung hinter der elektrischen Beleuchtung der Wohnräume zurückstehen muß, was die Beschaffenheit der Wohnungsluft anlangt; daß die Veränderungen der Temp., des Feuchtigkeitsgehaltes, sowie die Verunreinigung mit CO₂, NO, SO₂, CO aber nicht so groß sind, daß man vom hygienischen Standpunkt aus berechtigt wäre, die Gasbeleuchtung der Wohnräume als unzulässig zu bezeichnen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 58. 413—21. 24/7. und 429—34. 31/7. München. Hygien. Inst. d. Univ.) **BORINSKI.**

Patente.

Kl. 8m. Nr. 287794 vom 28/8. 1914. [5/10. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 285955; C. 1915. II. 371.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines unvergrünlichen Anilinschwarz.* Um bei dem Verf. des Hauptpatents eine Faserschwächung zu vermeiden, wird den Chloraten des Anilins und seiner Homologen Ferrocyankalium beigegeben.

Kl. 12i. Nr. 287755 vom 10/3. 1914. [4/10. 1915].

Friedrich Adolf Bühler, Berlin-Lichterfelde-West, *Verfahren zum Zersetzen der bei der Reinigung von Kohlenwasserstoffen sich ergebenden Schwefelsäureverbindungen durch Erhitzen.* Das Verf. besteht darin, daß das zu behandelnde Gut in ununterbrochenem Arbeitsgang in dünnen Schichten, Streifen oder Regen erhitzt

wird und entsprechend das Kokslein und die Gase abgeleitet, bezw. der weiteren Verarbeitung zugeführt werden.

Kl. 12i. Nr. 287784 vom 12/3. 1913. [5/10. 1915].

Fr. Curtius & Co., Duisburg, *Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure in Turmsystemen*. Das Verf. beruht darauf, daß die Gase mit erheblich niedrigerer Temp. als bisher, unter Umständen in kaltem Zustande, in das Turmsystem eingeleitet werden. Es ist zur Erzielung einer guten Wrkg. besonders bezüglich der Denitrirung zweckmäßig, den ersten Turm des Systems, welchem die gesamte produzierte S. entnommen wird, in wesentlich größeren Abmessungen auszuführen, als dies bisher üblich war, und ihn mit einer im Verhältnis zu seiner Größe geringen Menge von Salpetersäure oder Nitrose zu berieseln. Insbesondere kann man das gewünschte Ergebnis in der Weise erzielen, daß man den ersten Turm nur mit derjenigen S. berieselt, die in den anderen Türmen produziert ist, die man zweckmäßig arm an Nitrose und stark in der Konzentration hält.

Kl. 12i. Nr. 287795 vom 11/7. 1914. [5/10. 1915].

Conrad Claessen, Berlin, *Verfahren zur Erzielung einer ruhigen und gleichmäßigen Destillation bei der Salpetersäureherstellung* aus Salpeter u. Schwefelsäure oder anderen für diesen Zweck geeigneten SS., dadurch gekennzeichnet, daß man den Salpeter vor seiner Verwendung brikettiert, zweckmäßig unter Zusatz von Schwefelsäure oder Bisulfat.

Kl. 12i. Nr. 287862 vom 22/6. 1913. [9/10. 1915].

Hans Pappée, Samswegen, Bez. Magdeburg, *Vorrichtung zur ununterbrochenen Herstellung von Salzen durch chemische Umsetzung*, wie z. B. von Kaliumsulfat aus Kaliummagnesiumsulfat und Chlorkalium, gekennzeichnet durch ein in dem zur Ansammlung des ausgefallenen Salzes dienenden Raum unterhalb des Hauptrührwerks angeordnetes, unabhängig von diesem an- und abstellbares Hilfsrührwerk.

Kl. 12o. Nr. 286872 vom 25/4. 1913. [6/9. 1915].

Naamlooze Vennootschap, Fabriek van chemische Producten, Schiedam, Holland, *Verfahren zur Herstellung von Anhydriden einbasischer organischer Carbonsäuren*, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkali- oder Erdalkalisalze von Schwefelsäure-Carbonsäureanhydriden (vgl. Pat. 275846; C. 1914. II. 366) allein oder bei Ggw. von indifferenten Fll. erhitzt und das gebildete Säureanhydrid abdestilliert. Durch Erhitzen eines Gemisches, bestehend aus einem Alkali- oder Erdalkalisalz eines Schwefelsäure-Carbonsäureanhydrids u. aus einer organischen S. mit solchen Mengen eines Alkali- oder Erdalkalisalzes einer einbasischen organischen Carbonsäure, daß eine Rk. gemäß der Gleichung:



stattfinden kann, wird ebenfalls ein organisches Säureanhydrid gebildet, dessen Menge jedoch doppelt so groß ist als im ersten Falle. Außerdem ist es hierbei möglich, sowohl einfache als gemischte Säureanhydride darzustellen, indem deren Radikale den Säureresten entsprechen, die einerseits in dem Salz des Schwefelsäure-Carbonsäureanhydrids, andererseits in dem Salz der Carbonsäure enthalten waren. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Essigsäureanhydrid* aus dem Natriumsalz der *Acetylschwefelsäure*, von *Buttersäureanhydrid* aus *Buttersäure*, *Schwefelsäureanhydrid* und Natriumbutyrat, von *Essigvaleriansäureanhydrid* aus *Valeriansäure*, *Schwefelsäureanhydrid* und Natriumacetat und von *Benzoesäureanhydrid* aus *Benzoylschwefelsäure* und Natriumbenzoat.

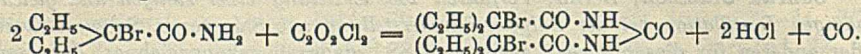
Kl. 12^o. Nr. 286920 vom 29/11. 1913. [4/9. 1915].

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

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., Verfahren zur Darstellung der Oxyisopropyllderivate von Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Kohlenwasserstoffe bei Ggw. von Alkalimetall oder Alkalamiden Aceton einwirken läßt. Gegenüber dem Verf. des Hauptpatents bietet die Anwendung von naszierendem Acetonalkali den Vorzug, daß neben der Vereinfachung des technischen Verf. sich die Ausbeute an dem gewünschten Reaktionsprod. erhöht, und die B. von Kondensationsprodd. des Acetons ausbleibt, die sich sonst nicht ganz vermeiden läßt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von 3-Methylbutinol, Kp. 102—103°, aus Acetylen, Aceton und Natriumamid oder Natrium.

Kl. 12^o. Nr. 287001 vom 2/7. 1914. [6/9. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., Verfahren zur Darstellung eines Bromdiäthylacetamidderivats. Es wurde gefunden, daß das Bromdiäthylacetamid bei der Einw. von Oxalylchlorid in Bisbromdiäthylacetylharnstoff übergeht:



Die Verb. soll ihrer sedativen und hypnotischen Eigenschaften wegen in der Medizin Verwendung finden und auch als Ausgangsmaterial für die Herst. von Bromdiäthylacetylharnstoff benutzt werden. Aus Methylalkohol scheidet sich Bisbromdiäthylacetylharnstoff in schönen Krystallen, F. 87—88°, ab.

Kl. 12^o. Nr. 287017 vom 2/7. 1914. [8/9. 1915].

Knoll & Co. Chemische Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung eines α -Bromisovalerylamidderivats. Bei der Einw. von Oxalylchlorid auf α -Bromisovalerylamid entsteht Bis- α -bromisovalerylharnstoff, $\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array} > \text{CO}$. Dieser krystallisiert aus Methylalkohol in prismatischen Krystallen, F. 117—119°. Die Verb. soll ihrer sedativen u. hypnotischen Eigenschaften wegen in der Medizin Verwendung finden und auch als Ausgangsmaterial für die Darst. von α -Bromisovalerylharnstoff dienen.

Kl. 12^o. Nr. 287800 vom 16/7. 1913. [5/10. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 276976; C. 1914. II. 551.)

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin-Britz, Verfahren zur Darstellung organischer Selenpräparate, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach dem Verf. des Hauptpatentes erhältlichen Prod. mit überschüssigem Alkali behandelt. Hierbei wird wahrscheinlich das Halogen durch Hydroxyl oder Sauerstoff ersetzt. Die gewonnenen Prodd. eignen sich wegen der Haltbarkeit ihrer wss. Lsgg. besonders zur Herst. von Injektionsflüssigkeiten in allen Fällen, wo man nicht auf das neben Selen gebundene Halogen (Jod, Brom) besonderen Wert legt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung von Chlorseleninölsäure.

Kl. 12^p. Nr. 287126 vom 9/11. 1913. [9/9. 1915].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Glycyrrhizinsäure. Es wurde gefunden, daß wertvolle Verb. der Glycyrrhizinsäure in der Weise erhältlich sind, daß man die S. nach den Methoden der Salzbildung in ihre Schwermetallsalze, ausgenommen das Bleisalz, überführt, die zum Teil recht bemerkenswerte Eigenschaften besitzen. Die erhaltenen Präparate sind zum Teil

in verd. Alkalien l. und vermögen fettige Oberflächen stark zu benetzen, was insbesondere für desinfizierend wirkende Salze der Glycyrrhizinsäure von technischer Bedeutung ist. Die Prodd. sollen zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. des Silber- und des Eisensalzes.

Kl. 12p. Nr. 287216 vom 25/12. 1913. [10/9. 1915].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von in Wasser leicht löslichen Derivaten der in 2-Stellung arylierten Chinolin-4-carbonsäuren*. Die therapeutisch wichtigen, in 2-Stellung arylierten Chinolin-4-carbonsäuren lassen sich in wasserl. Verb. überführen, wenn man ihre Aminsubstitutionsprodd., seien es solche, bei denen die Aminogruppe im 2-Arylrest oder im Chinolinkern steht, mit Formaldehydsulfoxylaten in wss. Lsg. behandelt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von 2,2'-Aminophenylchinolin-4-carbonsäure, von 6-Methyl-2,3'-aminophenylchinolin-4-carbonsäure (dargestellt durch Kondensation von m-Toluidin, Brenztraubensäure und m-Aminobenzaldehyd oder durch Reduktion der entsprechenden Nitroverb.), F. 239—240°, in h. A., Aceton und Bzl. l., und von 6-Amino-2-phenylchinolin-4-carbonsäure (dargestellt aus p-Aminoacetanilid, Benzaldehyd u. Brenztraubensäure u. nachfolgende Abspaltung der Acetylgruppe), F. 258°, ll. in Ä., Aceton und A. mit grüner Fluoreszenz, l. in h. W. und Natriumcarbonatlsg., aus der die S. durch Natriumacetat-lsg. fällbar ist.

Kl. 12p. Nr. 287282 vom 25/12. 1913. [11/9. 1915].

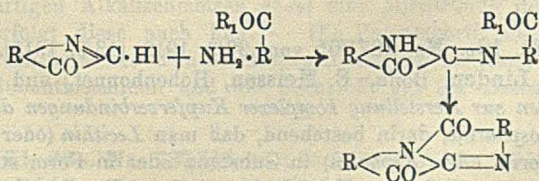
Wilhelm Gluud, Bremen, *Verfahren zur Darstellung von Indol*, darin bestehend, daß man o-Aldehydophenylglycin mit Essigsäureanhydrid, zweckmäßig unter Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat, in der Wärme behandelt.

Kl. 12p. Nr. 287304 vom 21/1. 1913. [13/9. 1915].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure* aus Isatin u. Acetophenon, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten in Ggw. von wss. Ätzalkali aufeinander einwirken läßt. Man erhält hierbei fast theoretische Ausbeuten an 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure.

Kl. 12p. Nr. 287373 vom 26/4. 1914. [18/9. 1915].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Isatinderivaten*. Es wurde gefunden, daß man in glatter Rk. wertvolle Isatinderivate erhält, wenn man α -Halogenide des Isatins oder seiner Homologen und Substitutionsprodd. auf o-Aminokerncarbonsäuren, deren Homologen und Substitutionsprodd. oder deren in der Carboxylgruppe substituierten Derivate einwirken läßt u. die entstandenen Prodd. gegebenenfalls einer weiteren Kondensation unterwirft. Hierbei bilden sich in erster Phase die carboxylierten Isatinanilide, welche sodann unter weiterer Ringbildung in Verb. übergehen, die in Alkalicarbonaten und kalten Ätzalkalien unl. und meist gelb gefärbt sind. Die B. dieser Körper verläuft vermutlich gemäß folgenden Formeln:



In diesen Formeln können R einfache oder substituierte aromatische Reste

sein, während R_1 freies oder substituiertes Hydroxyl, Halogen usw. bedeutet. Der Ringschluß (zweite Phase obigen Schemas) erfolgt in einigen Fällen ohne weiteres, in anderen kann er durch Erhitzen oder durch Einw. von Kondensationsmitteln herbeigeführt werden. Die erhaltenen Prodd. können für sich oder zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden. Das Prod. aus *Isatin- α -chlorid* und *Anthranilsäure* schm. nach dem Umkrystallisieren aus Eg. bei 260° , sein Phenylhydrazon bei 242° . Das Prod. ist identisch mit dem von PERKIN beschriebenen (C. 1906. II. 1434) bei der Sublimation von Indigo unter beschränktem Luftzutritt entstehenden gelben Nebenprodd., sowie mit dem von O'NEILL in geringer Menge bei der Oxydation von Indigo mit Kaliumpermanganat erhaltenen gelben Körper. Mit alkal. Hydro-sulfitlg. liefert es eine hellbraune Leukolsg., aus der Baumwolle und Wolle nach dem Vergrünen in schwefelgelben Tönen gefärbt werden.

Kl. 12 q. Nr. 286854 vom 5/3. 1913. [8/9. 1915].

C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, *Verfahren zur Darstellung eines Hexaaminoarsenobenzols*. Es gelingt, durch stufenweise Reduktion von 4-Amino-3,5-dinitrobenzol-1-arsinsäure das 3,4,5,3',4',5'-Hexaaminoarsenobenzol darzustellen, das wertvolle therapeutische Eigenschaften besitzt. Die Verb. entfaltet bei verhältnismäßig geringer Toxizität eine sehr kräftige spirilloicide Wrkg. Die Darst. der neuen Verb. kann in der Weise erfolgen, daß man die Dinitroarsanilsäure zuerst mit der berechneten Menge Natriumhydrosulfid zu der 3,4,5-Triaminobenzol-1-arsinsäure und diese dann mit unterphosphoriger S. zum Hexaaminoarsenobenzol reduziert. Die bei dieser Verfahrensweise als Zwischenprod. erhaltene Triaminobenzolarsinsäure zeichnet sich durch große Ungiftigkeit aus. Oder man führt die Dinitroarsanilsäure durch Behandeln mit phosphoriger S. oder unterphosphoriger S. in die entsprechende nitrierte Arsenverb. über, welche ihrerseits leicht zum 3,4,5,3',4',5'-Hexaaminoarsenobenzol zu reduzieren ist. — 3,4,5-Triaminobenzolarsinsäure, weiße Nadeln, zers. sich beim Erhitzen; fast unl. in h. A., W. und Aceton; in Methylalkohol wl.; in Alkalien und im Überschub von SS. ll. — Das Chlorhydrat des Hexaaminoarsenobenzols stellt ein gelbgrünes, in W. und verd. SS. ll. Pulver dar; in Alkalien unl. Die freie Base ist sehr unbeständig, an der Luft färbt sie sich rasch dunkel. Sie ist unl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ll. in verd. SS.

Kl. 12 q. Nr. 286855 vom 30/8. 1913. [8/9. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 286854; s. vorst. Ref.)

C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, *Verfahren zur Darstellung eines Hexaaminoarsenobenzols*, darin bestehend, daß man die 4-Amino-3,5-dinitrobenzol-1-arsinsäure mit einer zur Reduktion der Nitrogruppe und des Arsinsäurerestes ausreichenden Menge Natriumhydrosulfid reduziert u. die erhaltene schwefelhaltige Verb. mit SS. zerlegt. Das schwefelhaltige Zwischenprod. gibt mit Alkali eine klare Lsg. Bei der Überführung in Hexaaminoarsenobenzol findet Abspaltung von schwefeliger S. statt.

Kl. 12 q. Nr. 287305 vom 22/3. 1912. [13/9. 1915].

Gräfin von Linden, Bonn, E. Meissen, Hohenhonnet, und Artur Strauss, Barmen, *Verfahren zur Herstellung komplexer Kupferverbindungen des Lecithins und anderer Aminophosphatide*, darin bestehend, daß man Lecithin (oder seine Analogen, wie *Jecorin*, *Cuorin* oder *Kephalin*) in Substanz oder in Form starker Lsgg. mit organischen oder anorganischen Kupfersalzen behandelt. Die Prodd. haben sich als Mittel zur Bekämpfung von Infektionskrankheiten, besonders der Tuberkulose,

erwiesen. Um reizlose Präparate zu erhalten, ist es notwendig, von reinen Kupfersalzen auszugehen.

Kl. 22b. Nr. 287003 vom 7/6. 1914. [10/9. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Triarylmethanfarbstoffen*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß solche Triarylmethanfarbstoffe, welche in p-Stellung zum Carbinolkohlenstoff eine Sulfogruppe enthalten, diese durch Behandlung mit Aminen leicht und glatt gegen den Aminrest unter Abspaltung von schwefeliger S. austauschen.

Kl. 22b. Nr. 287004 vom 22/7. 1914. [9/9. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Farbstoffe der Triarylmethanreihe aus ihren Leukoverbindungen*. Man kann die Oxydation der Triarylmethanoxycarbonsäuren auch in wss. Lsg. vornehmen, wenn man diese in Form ihrer Salze verwendet. Es eignen sich dann zur Oxydation die bekannten, in neutralen oder alkal. Medien wirkenden Oxydationsmittel, wie z. B. Chlorkalium, Bleisuperoxyd, Braunstein, Sauerstoff u. a. Man gelangt schon mit Luft in glatter Ausbeute zu den Farbstoffen. Die Oxydation kann durch Zugabe von Sauerstoffüberträgern, wie z. B. Kupferverb., wesentlich beschleunigt werden.

Kl. 22b. Nr. 287020 vom 26/1. 1913. [10/9. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 261556; früheres Zus.-Pat. 286950; C. 1915. II. 773.)

August von Wassermann, Berlin, und Ernst Wassermann, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung selen- oder tellurhaltiger Farbstoffe*. Es ist bekannt, daß die Vereinigung von Selen und Alkalimetall unter völligem Feuchtigkeitsausschluß besonders glatt in flüssigem Ammoniak vor sich geht. Es wurde gefunden, daß sich dieses Reaktionsgemisch unmittelbar zur Herst. selenhaltiger Farbstoffe verwenden läßt, indem man es auf die Farbstoffe der Phthaleinreihe u. deren Derivate, insbesondere die halogenierten oder alkylierten Derivate, einwirken läßt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung von *Eosinnatrium*.

Kl. 22b. Nr. 287270 vom 1/5. 1913. [11/9. 1915].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Ausführung von alkalischen Kondensationen oder Alkalischmelzen in der Anthracenreihe*. Versetzt man Alkalihydrat unter tunlichstem Ausschluß von Luft mit geringen Mengen, z. B. weniger als $\frac{1}{2}$ Molekül, A., so erhält man, ohne daß eine nennenswerte Erwärmung eintritt, ein Prod., welches sich vorzüglich zur Ausführung von Rkk. eignet, zu denen man bisher die Alkalischmelze benutzte. Zu diesem Zwecke mischt man das Prod. unter Luftabschluß innig mit der zur Rk. zu bringenden Substanz und setzt alsdann das Gemisch bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. der Luft aus. Man kann auch so verfahren, daß man die zu behandelnde Substanz mit dem Alkalihydrat innig mischt und an der Luft mit wenig A. behandelt. Sofern bei derartigen Alkalischmelzen sonst eine Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft eintritt, erfolgt diese auch hier. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Alizarin* aus 2-anthrachinonsulfosaurem Natrium, von *Indanthrenblau* aus 2-Aminoanthrachinon und des Farbstoffs aus 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl.

Kl. 38h. Nr. 287744 vom 26/3. 1914. [30/9. 1915].

Desider Steinherz, Charlottenburg, *Verfahren zum Unentflammarmachen von Holz, Textilstoffen o. dgl. durch Tränkung mit einer Lösung von Ammonium- und*

Magnesiumsulfat. Es wird zur Imprägnierung eine Lsg. von etwa 20% Magnesiumsulfat und 5% Ammoniumsulfat verwendet.

Kl. 39b. Nr. 287787 vom 4/9. 1912. [5/10. 1915].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von kautschukartigen Substanzen*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Butadien* und seine Homologen mit Metallen, wie Natrium, bei Ggw. von Kohlensäure so lange behandelt, bis die M. in Bzl. fast unl. geworden ist. Die Prodd. sind verschieden von den mit Natrium allein oder Kohlensäure allein erhältlichen Kondensationsprodd.

Kl. 80b. Nr. 287554 vom 29/11. 1913. [25/9. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 285934; C. 1915. II. 452.)

O. Knöfler & Co., Chemische Fabrik, Berlin-Plötzensee, *Verfahren der Herstellung feuerfester Geräte und Gefäße aus seltenen Erden, sowie Thoriumoxyd und Zirkonoxyd*, dadurch gekennzeichnet, daß man die reinen Erden ohne Zusatz fremder Stoffe oder Bindemittel durch hohen mechanischen Druck verdichtet, das Preßgut fein vermahlt, mit W., A. o. dgl. anrührt, in bekannter Weise durch Gießen formt und diese Formlinge bei hoher Temp. brennt.

Bibliographie.

- Kirschten, R.**, Der elektrische Lichtbogen in seiner Verwendung als Licht- und Wärmequelle und die Industrie der künstlichen Kohlen. Würzburg 1913. 8. 216 SS. mit 1 Tafel.
- Lacour, H.**, Die Reinigung städtischer Abwässer in Deutschland nach den natürlichen biologischen Verfahren. Münster 1914. gr. 8. 96 SS. mit 6 Figuren. Mark 2.
- Meyer, E. v.**, Über neuzeitliche Probleme der Chemie. Dresden 1914. 4. 7 SS.
- Müller, F.**, Über die kohlehaltigen Abwässer der Braun- u. Steinkohlenbergwerke. Berlin 1913. 4. 41 SS. mit 4 Tafeln. Mark 2.
- Pöschl, V.**, Einführung in die Kolloidchemie. 4. Auflage. Dresden 1915. 8. VIII und 94 SS. mit 1 Tafel u. Figuren. Mark 2,50.
- Richmond, H. D.**, Dairy Chemistry. Practical handbook for Dairy Chemists and others having control of Dairies. 2. edition. Philadelphia 1914. 8. XI and 434 pg. with figures. cloth. Mark 22,50.
- Rump, E.**, Chemie und Struktur der Pflanzenzellmembran. Berlin 1914. gr. 8. 50 SS. mit 9 Tafeln (1 coloriert) u. 7 Figuren. Mark 3.
- Taylor, W. W.**, The Chemistry of Colloids and some technical Applications. New York 1915. 8. VIII and 328 pg. with figures. cloth. Mark 10.
- Turner, W. E. S.**, Molecular Associations. New York 1915. 8. VIII and 170 pg. with figures. cloth. Mark 7.
- Van't Hoff, J. H.**, Die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes für den verdünnten, gasförmigen und gelösten Zustand. (K. Sv. Vetenskaps-Akademiens Handlingar, 1886.) Übersetzt und herausgegeben von G. Bredig. 2. Auflage. Leipzig 1915. 8. 107 SS. mit 7 Figuren. kart. Mark 2.
- Vila Vendrell, S.**, Tratado teorico-experimental de Quimica General y Descriptiva. Barcelona 1915. 4. av. figures. Mark 25.