

Apparate.

O. L. Barnebey, *Die Verwendung von Aceton zum Trocknen von Laboratoriumsgeräten.* Es wird die Verwendung von Aceton anstatt A. und Ä. zum Trocknen von mit W. gespülten Laboratoriumsgeräten vorgeschlagen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1835. August. Madison. Univ. of Wisconsin.) STEINHORST.

I. Pouget, *Verwendung von Aluminium als Antikesselstein in den Dampfbädern.* Die Wasserbäder mit konstantem Niveau verstopfen sich häufig durch Abscheidung von Kesselstein. Vf. beobachtete, daß ein solches Wasserbad, welches innen mit einer Aluminiumfarbe gestrichen war, nahezu 3 Jahre arbeitete, ohne daß eine Reinigung nötig war. Direkte Verss. ergaben, daß metallisches Al die B. von Kesselstein sehr verzögert, und zwar pulverisiertes Al mehr als gekörntes. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 135—36. [9/8.*]) DÜSTERBEHN.

Ernst Jänecke, *Über einen einfachen Kohlerohrkurzschlußofen und einen photographischen Registrierapparat für Temperaturkurven.* Als Heizrohr wird eine in Magnesit eingebettete Kohlespirale verwandt. Der Ofen ist wegen der Flüchtigkeit des Magnesits nur bis etwa 1800° brauchbar. Als Wärmeschutz dient Dynamidon, eine M. mit Tonerde als Hauptbestandteil. Man kann in dem Ofen ziemlich große Mengen schmelzen und in neutraler Atmosphäre arbeiten; er läßt sich direkt an eine Wechselstromleitung von 110 Volt anschließen, während andere Öfen dieser Art niedrige Spannungen erfordern. Die photographische Registrierung der Temp. erfolgt durch ein Thermoelement mit einem Spiegelgalvanometer, das sich in einer Dunkelkammer befindet und das Licht einer Einfadenlampe auf den Registrierapp. reflektiert. Ein gewöhnliches Millivoltmeter gestattet, die registrierten Spannungen durch direkte Ablesung zu kontrollieren. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 439—43. 1/9. [14/2.] Hannover.) BYK.

A. Kleine, *Neuer Gasentwicklungsapparat.* Bei dem *Gasentwicklungsapp.*, der eine Verbesserung des KIPPSchen App. darstellt, tropft die S. aus einem Vorratsgefäß auf den festen Körper, die verbrauchte S. läuft in ein Sammelgefäß ab. Der App. wird von der Firma STÖHLEIN & Co., Düsseldorf, hergestellt. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 388. 21/9. [25/8.]) JUNG.

O. Lubarsch, *Ein Reversionsnitrometer.* Der in Anlehnung an LUNGES Nitrometer hergestellte App., der von LEPPIN und MASCHE, Berlin SO., Engelufer 17, bezogen werden kann, hat einen um einen Glasschliff drehbaren Rezipienten; diese Einrichtung erleichtert das Zusammenbringen der mit H_2SO_4 gemischten Substanz mit dem Hg. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 28. 198—200. Juli. Berlin. FRIEDRICHS-Realgymnasium.) FRANZ.

W. R. Bloor, *Ein einfaches Verfahren zur Umwandlung des Duboscq'schen Colorimeters in ein Nephelometer*. Durch Abbildungen erläuterte Beschreibung von Zusatzteilen zu dem DUBOSCQ'schen Colorimeter, durch deren Einschaltung letzteres in ein Nephelometer verwandelt wird. (Journ. of Biol. Chem. 22. 145—49. August. Boston. HARVARD Medical School.) HENLE.

F. F. Bruijning, *Ein einfacher und unzerbrechlicher Vakuumexsiccator*. Der App. wird aus einem Stück Wasserleitungsrohr angefertigt. Man schleift die Schnittflächen des Zylinders sorgfältig ab und bringt an der Zylinderwand einen Metall-, bezw. Glashahn an. Der Zylinder wird durch 2 dicke Spiegelglasplatten (einfetten!) abgeschlossen. (Chemisch Weekblad 12. 773—75. 28/8. [14/6.] Wageningen.) SCHÖNFELD.

Allgemeine und physikalische Chemie.

R. Marcelin, *Beitrag zum Studium der physiko-chemischen Kinetik*. Ausführliche zusammenfassende Wiedergabe schon früher veröffentlichter Arbeiten; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1419; 158. 116. 407; C. 1914. I. 515. 840. 1136. (Annales de Physique [9] 3. 120—84. Jan./Febr. 185—231. März/April.) BUGGE.

R. Costantin, *Über die osmotische Kompressibilität der Emulsionen und über den Einfluß der Nähe der Gefäßwände auf die Aktivität der Brownschen Bewegung*. Bezüglich des ersten Teils der Arbeit vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1171; C. 1914. II. 107, sowie PERRIN, C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1168; C. 1914. II. 106. — Auf Teilchen, die sich in der Nähe einer Gefäßwand befinden, läßt sich das STOKES'sche Gesetz nicht anwenden, das ein unbegrenztes viscoses Medium zur Voraussetzung hat. Daraus ergibt sich eine Verringerung der mittleren Weglänge eines Teilchens in einer bestimmten Zeit. Die Änderung der Weglänge mit dem Abstand des Teilchens von der Gefäßwand wurde untersucht. Bei den PERRIN'schen Verss. zur Berechnung der Konstante von AVOGADRO ist offenbar dieser Faktor nicht berücksichtigt worden. Nach den Verss. des Vfs. muß der Wert von $N/10^{23}$ anscheinend etwas kleiner angenommen werden. (Annales de Physique [9] 3. 101—20. Jan./Febr.) BUGGE.

H. Pélabon, *Eigenschaften der Thermoäulen Platin-Zinnselenide*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1897; C. 1914. II. 458.) Das Thermolement *Platin-Zinnselenid* besitzt eine EMK., die sehr regelmäßig mit der Temp. der erwärmten Berührungsstelle wächst. Bei Temp. oberhalb 600° nimmt die EMK. weniger rasch zu; beim F. des SnSe_2 (645°) besitzt sie einen Höchstwert. Ist das SnSe_2 fl., so nimmt die EMK. in dem Maße ab, wie die Temp. steigt. Ist die Temp. der k. Berührungsstelle 0°, so erhält man für die EMK. (in Volt) folgende Werte (die Temp. der erwärmten Berührungsstelle ist in Klammern beigefügt): 0,0274 (77°), 0,1222 (306°), 0,2083 (511°), 0,2451 (600°), 0,2589 (654°). Der Widerstand des Thermolements ist nicht groß. Eine Säule von 12 Elementen (Widerstand bei 25° 54 Ohm) gibt bei einer Temp.-Differenz von 500° zwischen den Berührungsstellen eine EMK. von 2 Volt. Die EMK. des Elementes *Platin | Zinnselenid* ist von derselben Größenordnung wie die des Elementes *Pt | SnSe₂*, aber von entgegengesetztem Vorzeichen. *SnSe* schmilzt bei 860° und oxydiert sich sehr leicht. (Annales de Physique [9] 3. 97—101. Jan./Febr.) BUGGE.

Erich Schneckenberg, *Elektrizität aus Brennstoff unmittelbar*. Vf. erörtert die Verf. zur unmittelbaren Erzeugung von *Elektrizität* auf Grund des elektro-

chemischen Gesetzes von FARADAY. Das Wesen des Problems wird dargelegt, die auf diese Weise überhaupt zu erreichende Spannung berechnet und der wirtschaftliche Vorzug des unmittelbaren Verf. auseinandergesetzt. Insbesondere wird die Konstruktion der Brennstoffelektrozitäterzeuger von NERNST u. von BAUER beschrieben. (Ztschr. f. Elektrochem. 22. 71—74. Juli. 106—9. Aug./Sept. Berlin-Charlottenburg.)

BUGGE.

S. C. Lind, *Die Umwandlung strahlender Energie in chemische Energie*. (Vgl. Le Radium 10. 174; C. 1913. II. 566.) Vf. hat früher gezeigt, daß bei Gasrkk. die Zahl (N) der Ionenpaare, die unter dem Einfluß von α -Strahlen erzeugt werden, annähernd gleich der Zahl (M) der in Rk. tretenden Moleküle ist. Da der Ausdruck „Anwendung der FARADAYschen Gesetze auf Gasrkk.“ zu Verwechslungen Anlaß geben kann (besonders in dem Falle der von der elektrischen Entladung hervorgerufenen Rkk., wo der gemessene Strom nicht direkt den chemischen Wrkkg. entsprechen kann), schlägt Vf. vor, von einer „ionochemischen Äquivalenz“ zu reden. Der theoretische Höchstbetrag *Ozon*, den 1 g Radium, wenn es sich im Gleichgewicht befindet, in der Stunde erzeugen kann, beträgt 0,72 g. Die WARBURGschen Hypothesen, die Vf. kritisiert, ergeben einen zu niedrigen Wert. Vf. gibt ferner eine Methode an, welche die Berechnung des Umwandlungsverhältnisses von chemischer zu strahlender Energie gestattet. Ist i die strahlende Energie, die bei Erzeugung eines Ionenpaares verausgabt wird ($5,5 \times 10^{-11}$ Erg für Luft und annähernd auch für andere Gase), $a = N/M$ die Zahl der Ionen, die mit der chemischen Umwandlung eines einzigen Mol. bei der betreffenden Rk. verbunden ist, und q die entsprechende Reaktionswärme, so ist der Umwandlungsfaktor $R = q/ai = Q/aI$ (worin Q und I die auf 1 g-Mol. bezogene Reaktionswärme und Strahlungsenergie darstellen ($Q/q = I/i = 6 \times 10^{23}$)). Die „Ausnutzung“ der strahlenden Energie bei der Umwandlung in chemische Energie wurde für eine Anzahl endothermer Rkk. zu rund 2% gefunden. Bei exothermen Rkk. ergab sich für das Verhältnis von chemischer Energie zu strahlender Energie ein Wert von annähernd gleicher Größenordnung. (Le Radium 11. 108—11. April [15/5.] 1914. Michigan. Univ. Chem.-phys. Lab.)

BUGGE.

A. Debierne, *Untersuchungen über die radioaktiven Emanationen*. Vf. erörtert die wichtigsten Ergebnisse der bisher ausgeführten Unterss. über die *Radiumemanation* und gibt dann einen ausführlichen Bericht über eigene Unterss. Über den zweiten Teil der Veröffentlichung wurde schon früher referiert; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1264; C. 1909. II. 111). (Annales de Physique [9] 3. 18—61. Jan./Febr.)

BUGGE.

A. Debierne, *Untersuchungen über das Atomgewicht der radioaktiven Emanationen*. Im wesentlichen schon früher referiert; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1740; C. 1910. II. 547. (Annales de Physique [9] 3. 62—96. Jan./Febr.)

BUGGE.

G. Bruhat, *Experimentelle und theoretische Untersuchungen über die Körper mit anormaler Dispersion des molekularen Rotationsvermögens*. Vf. beschreibt ausführlich die Methoden u. Apparate zur genauen Messung des Zirkulardichroismus und der anormalen Rotationsdispersion gewisser Salze (*Nickel-* und *Uranyl-salze*) und einer organischen Substanz, des *Diphenylbromylimidoxanthids* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 248; C. 1911. II. 1008). Aus seinen Unterss. geht hervor, daß der Zirkulardichroismus u. die anormale Rotationsdispersion allgemeine Eigenschaften aktiver isotroper Medien sind, die eine selektive Absorption aufweisen. Der zweite Teil beschäftigt sich mit der Theorie der beobachteten Erscheinungen. Unter Zu-

grundelegung der Anschauungen von DRUDE wird die NATANSONSche Beziehung zwischen den Vorzeichen der Dispersionsanomalie der Drehung und des Zirkulardichroismus abgeleitet und eine einfache Beziehung zwischen den beiden Größen aufgestellt. Nach dieser Theorie muß für dieselben Substanzen und Wellenlängen, bei denen anormale Rotationsdispersion und zirkularer Dichroismus zu beobachten sind, auch eine Anomalie der Dispersion des Brechungsvermögens bestehen, was das Experiment auch bestätigt. Der Betrag dieser Anomalie ist durch ein einfaches Gesetz mit dem Höchstwert des Auslöschungsindex verknüpft, was ebenfalls experimentell erhärtet werden konnte, soweit die Größe der Anomalie eine Beobachtung zuließ. Die anormale Rotationsdispersion von Weinsäurelsg. ist nicht von zirkularem Dichroismus begleitet u. daher auf chemische Ursachen zurückzuführen. Offenbar liegen zwei miteinander im Gleichgewicht befindliche aktive Verbb. vor, von denen die eine ein Polymeres der Weinsäure darstellt. Das Verhältnis beider Verbb. richtet sich nach der Natur des Lösungsmittels, nach der Konzentration und der Temp. (Annales de Physique [9] 3. 232—82. März/April. 417—89. Mai/Juni.) BUGGE.

Anorganische Chemie.

Léon und Eugène Bloch, *Über ein neues Absorptionsspektrum des Sauerstoffs im äußersten Ultraviolett.* (Le Radium 11. 97—100. April [27/4.] 1914. — C. 1914. II. 115.) BUGGE.

L. Dunoyer und R. W. Wood, *Photometrische Untersuchungen über die Oberflächenresonanz des Natriumdampfes für die D-Linien.* (Le Radium 11. 111—18. April 1914. Paris. Sorbonne. Lab. BOUTY. — C. 1914. II. 456.) BUGGE.

R. W. Wood und L. Dunoyer, *Über die getrennte Erregung der D-Linien des Natriums durch optische Resonanz.* (Le Radium 11. 119—23. April 1914. Paris. Sorbonne. Lab. BOUTY. — C. 1914. II. 456.) BUGGE.

Alfred Hoenig, *Beiträge zur Reduktion der Ferrisalzlösungen und Titration der reduzierten Lösungen mit Kaliumpermanganat.* Verss. über die Anwendung von Elektrolytzink haben ergeben, daß es, obwohl es frei von Carbiden ist, infolge seines Gehaltes an Eisen, Blei etc. ungeeignet zur Reduktion der Ferrisalze ist, ebenso ist Magnesium nicht zu empfehlen, da vor allem der Gehalt des Magnesiums an Carbiden bei der Fe-Best. mit KMnO_4 zu hohe Resultate ergibt. Die Reduktion mit Aluminium geht rascher vor sich als mit Zink, weist aber zwei Nachteile auf, erstens enthält es Eisen, und zweitens besitzt es die Eigenschaft, Eisen an der Oberfläche abzuschneiden. Verss., metallisches Silber bei der maßanalytischen Best. von Eisen zur Reduktion der Ferrisalzlsgg. anzuwenden, hatten das Ergebnis, daß die Reduktion in schwefelsaurer Lsg. nicht vollständig wird, daß dagegen die Reduktion in stark salzsaurer Lsg. zum Ziele führt, wenn man während des Kochens mit sd. h. W. verd. Verdünnt man nicht und läßt abkühlen, so kommt nach kurzer Zeit die gelbe Farbe des Ferrions wieder zum Vorschein, es findet Reoxydation statt, dadurch, daß Silberchlorid in konz. HCl teilweise l. ist. Die mäßig saure Ferrichloridlsg. wird in einem Meßkolben mit 3—4 g Silberpulver oder Elektrolytsilber versetzt, zum Sieden erhitzt, bis die Fl. farblos wird, hierauf verd. man mit sd. h. W., läßt abkühlen und absitzen. Ein aliquoter Teil wird in einem Titrierkolben, in welchem man vorher 100 ccm W. u. 25 ccm der Mangansulfatphosphorsäurelsg. mit 1—2 Tropfen KMnO_4 -Lsg. vorgefärbt hat, pipettiert und mit KMnO_4 bis zur auftretenden Rosafärbung titriert. Um das nicht oxydierte Ag aus den

Rückständen zu gewinnen, wird das Silberchlorid mit verd. Ammoniak vorgewaschen.

Weitere Verss. über die Reduktion einer Eisenoxydlsg. durch *Einleiten von H bei Ggw. eines Katalysators* führten zu dem Ergebnis, daß Palladiumblech als Kontaksubstanz zu langsam wirkt, und daß Palladiumchlorürlsg. ebenfalls ungeeignet ist. Unterss. über die Verwendung von *Zinnchlorür* zur Reduktion führten zur folgenden Methode, bei der das überschüssige Zinnchlorür durch Kochen mit Schwefel unschädlich gemacht wird. Etwa 50 ccm der zu untersuchenden Ferrisalzlsg., die mindestens 10 ccm konz. HCl auf je 50 ccm der Lsg. enthalten muß, erhitzt man unter tropfenweisem Zusatz von Zinnchlorürlsg., bis die Fl. farblos wird, läßt erkalten, setzt 2 g Schwefelblumen zu, leitet CO₂ ein, kocht 1—2 Stdn. unter Ergänzung des verdampfenden W., kühlt auf Normaltemp. ab, füllt zur Marke auf, schüttelt durch, pipettiert einen aliquoten Teil in einen Titrierkolben, der mit 100 ccm W., 25 ccm Mangansulfatphosphorsäurelsg. und 1—2 Tropfen KMnO₄-Lsg. beschickt ist, und titriert mit KMnO₄-Lsg. bis zur auftretenden Rosafärbung. Aus einer Tabelle ist die gute Übereinstimmung mehrerer Methoden ersichtlich. (Ztschr. f. anal. Ch. 54. 441—57. 31/8. Lab. f. anorg., physik. und analyt. Chem. der K. K. Dtsch. FRANZ-JOSEPH-Techn. Hochschule. Brünn.) JUNG.

J. Hoffmann, *Über Eisen- und Manganborprodukte*. Der Vf. hat die Einw. verschiedener Reagenzien auf technisches Ferro- u. Manganbor untersucht. (Chem. Ind. 38. 338—40. August. Wien.) JUNG.

A. Debieerne, *Untersuchungen über den Niederschlag der induzierten Radioaktivität des Radiums*. (Annales de Physique [9] 4. 27—61. Juli/Aug. — C. 1909. I. 1970.) BUGGE.

H. M. Plum, *Die Extraktion und die Trennung der radioaktiven Bestandteile des Carnotits*. Coloradocarnotit ist eingehend untersucht; es liegt ein Gemisch von Carnotit mit einem Vanadinferrosilicat vor. Es werden Verss. beschrieben, das in zwl. Form vorhandene *Vanadin* zu entfernen, am besten gelingt dies durch Behandlung mit Soda. 1 kg der Carnotitkonzentrate wird mehrere Stunden mit 2 l einer 400 g wasserfreie Soda enthaltenden Lsg. gekocht. Das Filtrat ergibt 88,1 g *Uranylatriumcarbonat*, UO₂CO₃·2Na₂CO₃, was 88% des gesamten vorhandenen Urans entspricht. Eine zweite Sodabehandlung ergibt nur noch 2,8% Uran. Der Rückstand wird mit 400 ccm HCl im Liter W. 8 Stdn. gekocht. Das aus dem Filtrat abgetrennte Bariumradiumsulfat wiegt 7,36 g. Der Rückstand wird dann mit 200 ccm HNO₃ im Liter W. einen Tag gekocht, wodurch noch 0,453 g Bariumradiumsulfat erhalten werden. Die gesamte Radiumausbeute beträgt 89,8%. Ausfällungen des Bariumsulfats ergeben noch 2,7% Radium. Das Bleisulfat, von dem Wismut getrennt, enthält das *Radiumblei*, das Gewicht beträgt 0,49 g. Das mit Bi ausgefällte *Polonium*, welches auf Cu niedergeschlagen wird, beträgt 50,1% der gesamten Menge, die berechnet ist. Durch H₂SO₄-Behandlung wird das *Ionium* in 61%ig. Ausbeute gewonnen. Zum Schluß wird *Aktinium* bestimmt. Messungen des Rückstandes ergaben, daß nur noch 4,2% Radium in demselben vorhanden sind. Die Einzelheiten der Trennung der vorhandenen radioaktiven Bestandteile sind im Original einzusehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1797—1816. August. [6/5.] Univ. of Chicago. Kent Chem. Lab.) STEINHORST.

Edgar F. Smith und Walter K. van Haagen, *I. Bemerkungen über Natriumnio-bate. II. Atomgewicht des Niobiums*. 7Na₂O·6Nb₂O₅·31H₂O kristallisiert in Form von Nadeln oder schlanken Nadeln, selbst in h. W. wl. Durch Erhitzen

wird die Verb. gelb, beim Abkühlen kommt die weiße Farbe wieder zur Erscheinung. $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert in kurzen, dicken, triklinen Krystallen. Leichter l. als das (7:6)-Salz. Das (7:6)-Salz ist in das (1:1)-Salz umwandelbar und vice versa: $7\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons 6(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5) + \text{Na}_2\text{O}$. (Vgl. BEDFORD, Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1216; C. 1905. II. 1717 und BALKE und SMITH, Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1644; C. 1909. I. 431.) Das aus dem Verhältnis $\text{NaNbO}_3 : \text{NaCl}$ bestimmte At.-Gew. des Niobiums ist zu 93,13 gefunden, niedriger als der internationale Wert 93,50. Die Einzelheiten der Best. sind aus dem Original ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1783—97. August. [8/6.] Philadelphia. Univ. of Pennsylvania. JOHN HARRISON's Lab. of Chem.) STEINHORST.

Organische Chemie.

G. A. Burrell und I. W. Robertson, *Der Dampfdruck von Äthan und Äthylen bei Temperaturen unter ihren normalen Siedepunkten*. Der Dampfdruck von Äthan variiert von 760 mm bei $-89,3^\circ$ bis 1 mm bei $-159,8^\circ$, der für Äthylen von 760 mm bei $-103,9^\circ$ bis 4 mm bei $-159,9^\circ$. Die Verwendung des HENNINGSCHEBEN Bades (Ztschr. f. Instrumentenkunde 33. 33) ist beschrieben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1893—1902. August. [3/6.] Pittsburgh, Pa. Bureau of Mines. Chem. Lab.) STEINHORST.

F. Bidet, *Einwirkung von Ammoniakgas auf die Chlorhydrate der primären Amine*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1901. II. 577; 1905. II. 611; 1912. II. 1273; 1913. I. 1003; II. 345.) Nachzutragen ist folgendes. Die Rk. zwischen NH_3 -Gas und den Chlorhydraten der primären Amine, in festem, wasserfreiem Zustande ist begrenzt durch die umgekehrte Rk. Diese Grenze, welche durch den Druck des ungebundenen NH_3 -Gases verursacht wird, wächst beim *i*-Isoamylamin und Äthylamin sehr langsam, beim *n*-Amylamin und Äthylendiamin ziemlich rasch mit der Temp. Die Gleichgewichtsdrucke sind unterhalb 50° stets niedriger als eine Atmosphäre. Bei 0° sind sie beim Isoamylamin, Äthylamin und Äthylendiamin von gleicher Größenordnung (zwischen $\frac{1}{6}$ und $\frac{3}{6}$ Atmosphären), während sie beim *n*-Amylamin bedeutend kleiner ($\frac{1}{12}$ Atmosphäre) sind. Alle studierten Systeme zeigen bei konstanter Temp. mehrere feste Dampfdrucke, welche von der NH_3 -Menge abhängen und die Ggw. einer gleichen Anzahl von bestimmten Verb. anzeigen. Die Rk. wird also in ihrer Gesamtheit durch die Abstufung mehrerer, voneinander verschiedener Gleichgewichte charakterisiert; dieselben zeigen, graphisch wiedergegeben, bei konstanter Temp. eine treppenartige Kurve.

Die einer jeden Stufe dieser Kurven entsprechenden bestimmten Verb. sind basische Chlorhydrate des primären Amins von der allgemeinen Formel: $(\text{R} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_q \cdot (\text{R} \cdot \text{NH}_2)_p$. Das Verhältnis p/q ist ein einfaches und für das Isoamylamin und Äthylendiamin bestimmt worden. Die einfachen primären Amine verhalten sich gegenüber dem Einfluß der Schwankungen der NH_3 -Menge wie das Äthylendiamin. Daher übt die Anzahl der NH_2 -Gruppen keinen merklichen Einfluß auf die Resultate aus.

Der Vergleich der beiden isomeren Amine, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, läßt deutlich den starken Einfluß der Konstitution auf die Reaktionsgrenze und infolgedessen auf die Zus. der intermediären basischen Chlorhydrate erkennen. Die Verb. des *n*-Amylamins sind bei 50° unter Abspaltung der Base dissoziiert, während bei den Verb. des Isoamylamins bei 50° eine derartige Zers. nicht eintritt. Die Geschwindigkeiten der umgekehrten Rkk.

sind in allen Fällen größer als diejenigen der direkten Rkk. Die letzteren nehmen mit steigendem Mol.-Gew. der Amine ab. Die für die Erreichung des Gleichgewichtes bei 0° notwendige Zeit schwankt zwischen einer ($\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$) und 18 ($\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{NH}_2$) Stdn. Für die beiden isomeren Amylamine zeigen die Kurven der anfänglichen Geschwindigkeiten bei 0° verschiedene Formen, die zur Erreichung des Gleichgewichtes erforderliche Zeit ist jedoch nahezu konstant. Die passiven Widerstände treten häufig, vor allem aber bei den Systemen der direkten Rkk. in Mitwirkung. Das einzige wirksame Mittel, diese Widerstände zu zerstören, besteht darin, die Temp. einige Minuten lang auf 40° zu steigern. (Ann. Chim. [9] 2. 132 bis 188. August 1914.)

DÜSTERBEHN.

C. Loring Jackson und F. C. Whitmore, *Eine Studie über die Reaktionen des Natriummalonsäureesters*. Teil II (Teil I S. 590). Alle Verbb., die mit Natriummalonsäureester den Ersatz des Halogens durch H ergeben, enthalten stark negative Radikale; es werden substituierte Malonsäureester gebildet, die weniger negative Radikale enthalten. Der Ersatz durch H tritt mit den weniger negativen Halogenen Br, J und CN ein. In den wenigen Fällen, in welchen Chlor durch H ersetzt wird, ist es entweder von einem außergewöhnlichen negativen Radikal begleitet oder aber es kann die Rk. mehr oder weniger einwandfrei durch die Annahme anderer Bedingungen erklärt werden. Die Theorie bietet genügend Erklärung für beide Klassen von Rkk. Komplexe organische Prozesse werden erklärt, die ohne diese Theorie (vgl. Teil I) ziemlich unklar wären. Der mögliche Einwurf, daß an der Aufspaltung zwei Kohlenstoffatome nicht so leicht teilnehmen, als die Zers. der Additionsverb., die zu dem H-Ersatz führt, vor sich geht, ist durch den Vergleich mit Chloral und Hexabromdiacetyl widerlegt. Dem Einwurf, daß die parallelen Rkk. mit Natriumalkoholaten nicht durch die Theorie erklärt werden, ist durch Experimente begegnet, die ergeben, daß die beiden Klassen von Rkk. nicht parallel sind.

Experimenteller Teil. *Einw. von Phenylsulfochlorid auf Natriummalonsäureester*. Das Reaktionsprod. der aus 3,5 g Na erhaltenen Menge Na-Äthylat und 28 ccm Malonsäureester in mehreren Vol. Ä. wird mit Phenylsulfochlorid behandelt. Man läßt 10 Tage stehen (kalt) und gibt langsam Na-Äthylat (erhalten aus 3,5 g Na) hinzu, bis der Geruch des Sulfochlorids verschwunden ist. Der Nd. wird mit wenig Ä. gewaschen, aus dem Ä. erhält man lange, weiße Nadeln vom F. 75° (unkorr.), die als *Äthantetracarboxylsäureester* identifiziert sind. Der in Ä. unl. Anteil wird einige Zeit mit absol. A. gekocht, das Filtrat ergibt durch Abkühlen weiße, mkr., rechtwinklige Platten; die durch Einengen erhaltenen Krystalle haben ein anderes Aussehen. Die in k. A. nahezu unl. Platten ergeben in W. mit HCl *Phenylsulfinsäure*, F. aus W. 83° (unkorr.). Die S., sowie das Na-Salz ergeben ein charakteristisches, weißes, flockiges Ag-Salz, l. in HNO_3 und NH_4OH . Das in k. absol. A. l. Salz ist das *Na-Salz des Phenylsulfomalonsäureesters*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CNA}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$. — Durch Einw. von Chlormalonsäureester auf Natriumphenylsulfinat in absol. Methylalkohol wird sofort NaCl ausgeschieden. Aus dem mit NaOH alkal. gemachten Filtrat scheiden sich weiße Krystalle aus, die aus dem Na-Salz des *Phenylsulfomalonsäureesters* bestehen. Demnach sind *Phenylsulfomalonsäureester* und NaCl die Reaktionsprod. — 1-Brom-2,4-dinitrobenzol (F. 71° unkor.) wird in das 2,4-Dinitrophenyldisulfid (F. 285°) umgewandelt, aus welchem durch Bromieren in CCl_4 *1-Brommercapto-2,4-dinitrobenzol* resultiert. Bei der Einw. von 1 Mol. dieser Verb. auf 2 Mol. Natriummalonsäureäthylester in Bzl. erhält man aus der Lsg. *1-Mercapto-2,4-dinitrobenzol* vom F. 131°. Der bei der Rk. gebildete Nd. konnte nicht identifiziert werden. — *Benzoyljodid* und *Natriummalonsäureester* ergeben als Hauptprod. *Benzoylmalonsäureester* und wahrscheinlich Benzaldehyd. —

Bei der Einw. von *p*-Nitrobenzoylchlorid auf Natriummalonsäureester resultiert *p*-Nitrobenzoylmalonsäureester, $C_6H_4NO_2COCH(COOC_2H_5)_2$. Aus h. Methylalkohol weiße Nadeln vom F. 93° (unkorr.). Ll. in A., Ä., Chlf. und Aceton, wl. in k. Methylalkohol und Essigäther, ll. in h. Essigäther, unl. in W.

Bromäthantricarboxylsäureester gibt mit Natriummalonsäureäthylester in Ä. + Bzl. ein Gemisch von *Äthantetracarboxylsäure*, *Methantricarboxylsäure* und als Hauptprod. *Äthantetracarboxylsäureester*. — α -Bromdiphenylpropiophenon ergibt mit Natriummalonsäureäthylester das Keton *Diphenylpropiophenon*, $(C_6H_5)_2CHCH_2COC_6H_5$, vom F. 93° (unkorr.) und *Äthantetracarboxylsäureester*. Die von BISCHOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1510) angestellten Verss. sind wiederholt. *Brommethylmalonsäureäthylester* ergibt mit Natriummalonsäureester, bezw. Natriummethylmalonsäureester *Äthantetracarboxylsäureester*. Das Vorhandensein von Äthylen-tetracarboxylsäureester konnte nicht erwiesen werden. Bei der Einw. von Pikrylchlorid auf Natriummethylmalonsäureester ist der bei 78—79° schmelzende, gelbe *Trinitrophenylmethylmalonsäureäthylester* (explosiv) erhalten. Bei der Einw. von Nitro- und Dinitrobenzyljodid, der entsprechenden Sulfoeyanate, Trijodresorcin und Tetrabromorthochinon auf Natriummalonsäureester entstehen nicht identifizierbare Öle. Dijodacetylen tritt nicht in Rk.

p-Nitrobenzylsulfoeyanat, $C_6H_4NO_2CH_2SCN$. B. durch Mischen von *p*-Nitrobenzylchlorid und Kaliumsulfoeyanat in Aceton. Aus h. A., F. 85—86° (unkorr.), schwach gelbe, lange Nadeln oder schlanke Prismen. Ll. in Aceton, Chlf. und Essigäther, l. in Bzl., wl. in k., l. in h. A., Methylalkohol oder Ä., l. in k., sl. in b. Eg., fast unl. in k., l. in h. CCl_4 , wl. in CS_2 , unl. in k., wl. in h. PAe., unl. in W. — Analog ist das *2,4-Dinitrobenzylsulfoeyanat*, $C_6H_3(NO_2)_2CH_2SCN$, herstellbar. Hellgelbe, kurze Prismen, F. 86—87° (unkorr.). Sl. in Aceton, Chlf. und Essigäther, l. in Bzl., wl. in k., l. in h. A., Methylalkohol und Eg., wl. in Ä. und CS_2 , fast unl. in k., wl. in h. CCl_4 , unl. in PAe. und W. Beide Verb. wirken hautreizend, vielleicht giftig. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1915—34. August. [17/6] Cambridge, Mass. HARVARD Univ. Chem. Lab.) STEINHORST.

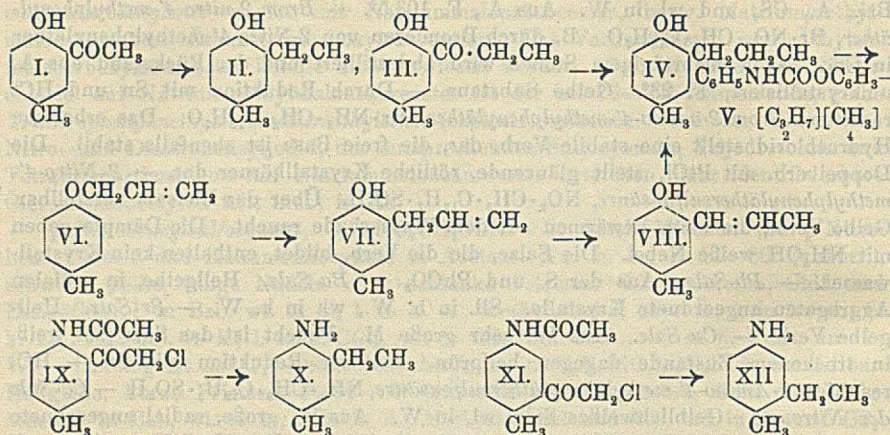
O. Hauser und H. Herzfeld, Über die Hydrocellulose. Die Vf. machten die Beobachtung, daß die *Hydrocellulose* bei andauerndem Auswaschen an die Waschflüssigkeit langsam reduzierende Substanz abgibt und an Gewicht verliert, ferner, daß die *Hydrocellulose* bei andauerndem Extrahieren mit Wasserdampf ihr Reduktionsvermögen allmählich verliert, während die Extraktionsflüssigkeit immer steigendes Reduktionsvermögen zeigt. Die Abnahme des Reduktionsvermögens nimmt einen ganz ähnlichen Verlauf, wie es nach den Gesetzen der Adsorptionsverb. zu erwarten ist, Anfänglich wird ein verhältnismäßig rascher Abstieg erzielt, der aber bei weiterer Rk. immer mehr abnimmt, bis eine Restcellulose übrig bleibt, die schwach reduziert und sich — bei zeitlich begrenztem Auskochen — anscheinend nicht mehr verändert. Daraus läßt sich schließen, daß die *Hydrocellulose* bestimmt uneinheitlich ist, und daß sie aus einem Adsorbens und einem adsorbierten, durch die Einw. der S. entstandenem Bestandteil zusammengesetzt ist, ferner, daß es sich um Adsorptionsverb. von teilweise abgebauter Cellulose mit unveränderter Baumwollcellulose handelt. Die Übereinstimmung des Adsorptionssubstrates mit Baumwollcellulose konnte durch optische Unterss. bestätigt werden. Es wurde festgestellt, daß sich unter den adsorbierten Bestandteilen reichliche Mengen von Substanzen befinden, die FEHLINGSche Lsg. reduzieren, darunter konnte d-Glucose durch ihr Osazon charakterisiert werden. Es ist zu vermuten, daß auch Dextrine darunter vertreten sind. (Chem.-Ztg. 39. 689—90. 11/9. Technolog. Inst. Univ. Berlin.) JUNG.

Alfred N. Cook und Frank F. Sherwood, *Derivate des Phenyläthers*. *2-Nitro-4'-methylphenyläther*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. B. durch Erwärmen von o-Bromnitrobenzol mit etwas mehr als der theoretischen Menge Kaliumkresolat auf 125°. Nach dem Aufhören der Rk. wird allmählich auf 160° erwärmt. Das verwendete Kaliumkresolat wird ohne W. durch Erwärmen von KOH und p-Kresol auf dem Wasserbade gewonnen. Die Nitroverb. wird durch mehrfache Dest. im Vakuum, sowie mehrfache Krystallisation aus A. gereinigt. Kp._{16} 210°, F. 49° (vgl. COOK, HILLYER, Amer. Chem. Journ. 24. 525; C. 1901. I. 219). — *Hexanitromethylphenyläther*, $(\text{NO}_2)_6\text{CH}_3 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}$. B. durch Erwärmen der Muttersubstanz mit konz. HNO_3 auf dem Wasserbade; die Rk. verläuft langsam. Sll. in h. A., wl. in k. A. L. in Bzl., Ä., CS_2 und wl. in W. Aus A., F. 103,5°. — *Brom-2-nitro-4'-methylphenyläther*, $\text{Br} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}$. B. durch Bromieren von 2-Nitro-4'-methylphenyläther in CS_2 . Nach mehrstädigem Stehen wird abdestilliert und der Rückstand aus A. umkrystallisiert, F. 23°. Gelbe Substanz. — Durch Reduktion mit Sn und HCl resultiert *Brom-2-amino-4'-methylphenyläther*, $\text{Br} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}$. Das erhaltene Hydrochlorid stellt eine stabile Verb. dar, die freie Base ist ebenfalls stabil. Die Doppelverb. mit PtCl_4 stellt glänzende, rötliche Krystallkörner dar. — *2-Nitro-4'-methylphenyläthersulfonsäure*, $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{H}$. Über das Bleisalz herstellbar. Gelbe Verb., die beim Erwärmen auf dem Wasserbade raucht. Die Dämpfe geben mit NH_4OH weiße Nebel. Die Salze, die die Verb. bildet, enthalten kein Krystallwasser. — *Pb-Salz*. Aus der S. und PbCO_3 . — *Ba-Salz*. Hellgelbe, in radialen Aggregaten angeordnete Krystalle. Sll. in h. W., wl. in k. W. — *Sr-Salz*. Hellgelbe Verb. — *Cu-Salz*. Aus W. sehr große M. Feucht ist das Salz fast weiß, in trockenem Zustande dagegen hellgrün. Bei der Reduktion mit Sn + HCl resultiert *2-Amino-4'-methylphenyläthersulfonsäure*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{H}$. — *Cd-Salz der Nitroverb.* Gelblichweißes Salz, wl. in W. Aus W. große, radial angeordnete Aggregate. — *Na-Salz*. Hellgelbes, in W. sll. Salz. — Das Na-Salz ergibt durch Einw. von überschüssigem Phosphorpentachlorid *2-Nitro-4'-methylphenyläthersulfonchlorid*, $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$. Gegen W. und A. stabil. L. in A., Bzl. und anderen organischen Lösungsmitteln. Aus A. hellgelbe Platten vom F. 69° (unkorr.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1835—39. August. [9/6.] Vermillion. Univ. of South Dakota. Chem. Lab.)

STEINHORST.

Arthur J. Hill und Louis E. Graf, *Phenole*. Teil III. *Die Herstellung einiger neuer substituierter Kresole*. (Teil II: JOHNSON, KOHMANN, Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1259; C. 1914. II. 400.) Zwei *Propylkresole* sind bisher beschrieben: *2-Oxy-4-propyl-1-methylbenzol* von BAYRAC (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 13. 896) und *3-Oxy-2-n-propyl-1-methylbenzol* von MAZZARA (Gazz. chim. ital. 12. 167). Zu erwähnen ist die Synthese des Methyläthers des 2-Propyl-4-methylphenols von KLAGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3994; C. 1904. II. 1639). Das freie Phenol ist von den Vf. hergestellt. Die Literatur über die äthylsubstituierten Kresole ist ebenfalls zusammengestellt. Hergestellt sind 2-Äthyl-4-methylphenol (II.) u. 2-Propyl-4-methylphenol (IV.) durch Reduktion von 2-Oxy-5-methylacetophenon (I.), bezw. 2-Oxy-5-methylpropiophenon (III.). Diese Ketone sind von BETTERIDGE (Dissertation, Breslau 1898 und AUWERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3891; 47. 3318; LIEBIGS Ann. 364. 164; C. 1904. I. 93; 1915. I. 206; 1909. I. 917) durch Einw. von AlCl_3 und Acetyl-, bezw. Propionylchlorid auf den Methyläther des p-Kresols in CS_2 -Lsg. hergestellt. Zur Ermittlung der Stellung der Acylgruppen ist folgendermaßen verfahren: p-Kresol wird in den Allyläther (VI.) verwandelt und nach CLAISEN (LIEBIGS Ann. 401. 44; C. 1913. II. 1859) durch Erwärmen in 2-Allyl-4-methylphenol (VII.) umgewandelt. Durch Erwärmen mit wss. Alkali resultiert das entsprechende Propenylderivat (VIII.). Diese Verb. ist mit Na und A. leicht

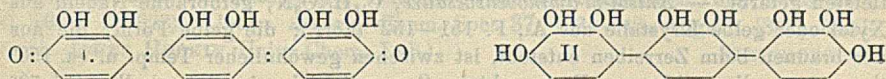
zu 2-Propyl-4-methylphenol (IV.) reduzierbar, identisch mit dem Prod. aus 2-Oxy-5-methylacetophenon. Die Propionylgruppe in 2-Oxy-5-methylacetophenon steht daher in bezug auf die Oxygruppe in ortho-Stellung, woraus für 2-Oxy-5-methylacetophenon(1) eine analoge Konstitution folgt. Mit Hilfe von Zinkamalgam gelang auch die Reduktion von 3-Acetylamido-6-methylchloracetophenon (XI.) und 2-Acetylamido-5-methylchloracetophenon (IX.) zu 3-Äthyl-4-methylanilin (XII.) und 2-Äthyl-4-methylanilin (X.). Wodurch die Konstitution der Chloracetophenone von KUNCKELL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2646; C. 1900. II. 962) und des 2-Äthyl-4-methylanilins von WILLGERODT und BRAND (Journ. f. prakt. Ch. [2] 69. 436; C. 1904. II. 589) erwiesen ist.



Experimenteller Teil. 2-Oxy-5-methylacetophenon, $C_9H_{10}O_2$ (I). 53 ccm Acetylchlorid werden langsam zu einer Lösung von 30 g des Methyläthers des p-Kresols in 200 ccm trockenem PAe. gegeben. Als Katalysator dienen 25 g $AlCl_3$. 30 Stdn. wird auf dem Dampfbade erwärmt. Kp. 237—247°, F. 50°, aus 80% A. hellgelbe Nadeln. — 2-Äthyl-4-methylphenol, $C_9H_{12}O$ (II). B. durch Reduktion von 37 g der vorstehenden Verb. mit 300 ccm HCl u. 120 g Zinkamalgam. 18 Stunden wird auf dem Sandbade gekocht. Kp. 216—218°. — Phenylurethan, $C_{18}H_{17}O_2N = C_6H_5NHCOCOC_6H_5(C_2H_5)_2(CH_3)^4$. Aus A. farblose, viereckige Platten vom F. 101°. L. in Bzl., A. u. Ä., wl. in PAe. — 2-Oxy-5-methylpropionphenon (III). B. aus 75 g des Methyläthers des p-Kresols in 250 ccm PAe. u. 72 g $AlCl_3$ durch langsame Zugabe von 55 g Propionylchlorid. 30 Stdn. wird auf dem Dampfbade erwärmt. Kp.₄₀ 153°, F. 2°. Identisch mit BETTERIDGES (l. c.) o-Propionyl-p-kresol. Durch Reduktion von 32 g der vorstehenden Verb. mit 150 g Zinkamalgam und 250 ccm HCl (18 Stdn. gekocht) resultiert 2-Propyl-4-methylphenol, $C_{10}H_{14}O$ (IV). Hellgelbes Öl, Kp.₂₇ 128—130°. Die gleiche Verb. resultiert durch Reduktion von 2-Propenyl-4-methylphenol (VIII.) (33 g) mit metallischem Na (38 g) in absol. A. (300 ccm). Beide Verb. geben die gleichen Phenylurethane, $C_{17}H_{19}O_2N = (V)$ vom F. 99°. Aus A. kleine Nadeln. L. in A., Ä. u. Bzl., wl. in Lg. — Phenylurethan des 2-Allyl-4-methylphenols (VII.), $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5NHCOCOC_6H_5(C_2H_5)_2(CH_3)^4$. Dünne Nadeln vom F. 68°. Sl. in A., PAe. und Bzl. — 3-Äthyl-4-methylanilin, $C_9H_{12}N$ (XII). B. durch Reduktion von 19 g 3-Acetylamido-6-methylchloracetophenon (XI.) mit 70 g Zinkamalgam und 300 ccm HCl (16 Stdn. erhitzt). Da die Base nicht stabil ist, wird dieselbe ins schwefelsaure Salz, $(C_9H_{13}N)_2 \cdot H_2SO_4$, umgewandelt. Aus verd. A. charakteristische Platten vom F. 178°. L. in A. und Ä. — 2-Äthyl-4-methylanilin, $C_9H_{13}N = (X)$. B. analog der vorstehenden Verb. aus

2-Acetylamido-5-methylchloracetophenon (IX). Kp. 217—220°. Das schwefelsaure Salz, $(C_9H_{13}N)_2 \cdot H_2SO_4$, bildet aus A. charakteristische Platten vom F. 241°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1839—46. August. [8/6.] New Haven. Conn. Sheffield. Chem. of Yale Univ.) STEINHORST.

Maximilian Nierenstein, *Ein Oxydationsprodukt des Pyrogallols* (vgl. LIEBIGS Ann. 394. 249; C. 1913. I. 806). 2,3,2',3',2'',3''-Hexaoxytriphenochinon, $C_{18}H_{12}O_6$ (I), aus 10 g Pyrogallol in 100 ccm 2-n. KOH beim Durchleiten von Luft in 2 bis 3 Stdn. bis zum Verschwinden der Rk. des Pyrogallols mit $FeCl_3$, gelbe Nadeln aus CCl_4 , F. 274—275° (Zers.), etwas flüchtig, wird in alkal. Lsg. schwarz, reduziert $AgNO_3$ und FEHLINGSche Lsg., gibt mit $FeCl_3$ eine rein grüne Färbung; die Konstitution steht noch nicht sicher fest. — *Phenylhydrazon*, $C_{30}H_{24}O_6N_4 = C_{18}H_6(OH)_6 : (N \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$, braune Nadeln aus A., F. ca. 304—308° (Zers.). — *p-Bromphenylhydrazon*, $C_{30}H_{22}O_6N_4Br_2$, rote Nadeln aus Eg., F. ca. 312—314° (Zers.). — 2,3,2',3',4',2'',3'',4''-Octaoxy-1,4-diphenylbenzol, $C_{18}H_{14}O_8$ (II), aus 2 g 2,3,2',3',2'',3''-Hexaoxytriphenochinon in 150 ccm Eg. und 25 g Zn-Staub bei 5-stünd. Erhitzen



und darauffolgender Hydrolyse, Nadeln mit 1 H_2O , F. 329—333° (Zers.), schm. wasserfrei bei 300—320° nach dem Dunkelwerden bei ca. 250—270°; die blaue Färbung mit $FeCl_3$ geht schnell in eine grünblaue über; bei der Oxydation entsteht ein rotes, dem *Purpurogallin* durchaus ähnliches Prod.; bei der Dest. mit Zn-Staub entsteht 1,4-Diphenylbenzol, Krystalle aus A., F. 209,5° (korr.). — *Octaacetylderivat*, $C_{34}H_{30}O_{16} = C_{18}H_6O_8(C_2H_3O)_8$, mit sd. Acetanhydrid dargestellt, Nadeln aus A., F. 262—264°. — *Octa-p-nitrobenzoylderivat*, $C_{74}H_{58}O_{32}N_8 = C_{18}H_6O_8(CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_8$, mit Alkali und p-Nitrobenzoylchlorid im H-Strom dargestellt, Würfel aus A., F. 250—252°. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1217—20. August. [1/7.] Bristol. Univ. Chem. Abt. Biochem. Lab.) FRANZ.

Alfred Senier und Robert Benjamin Forster, *Studien über Phototropie und Thermotropie*. Teil VII. *Durch Zerreiben und Bestrahlen entstandene polymorphe Anisalarylamine*. (Teil VI.: S. 126). Unter den p-Methoxybenzalarylaminen wurde kein Beispiel von Phototropie gefunden, doch werden die meisten bei langer Bestrahlung in polymorphe Formen verwandelt; die meisten sind auch thermotrop. Durch Zerreiben wird nur eins umgeformt, Triboluminescenz fehlt ganz. — *Anisalanilin*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, farblose Nadeln aus PAe., F. 58—59° (korr.), gegen Wärme und Licht beständig. — *Anisal-m-toluidin*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, und *Anisal-p-toluidin*, farblose Nadeln aus PAe., F. 92—93° (korr.), verhalten sich ebenso. — *Anisal-o-4-xyloidin*, $C_{16}H_{17}ON = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, farblose Nadeln aus PAe., F. 74—75° (korr.), wird beim Aufbewahren gelblich, ist bei tieferen Temp. thermotrop. — *Anisal-m-4-xyloidin*, $C_{16}H_{17}ON$, gelbliche Tafeln aus A., F. 65—66° (korr.), ist zwischen 65° und tieferen Temp. thermotrop. — *Anisal-p-xyloidin*, $C_{16}H_{17}ON$, gelbbraune Prismen aus PAe., F. 68—69° (korr.), bei tieferen Temp. thermotrop, wird bei langer Bestrahlung in eine etwas tiefer gefärbte Form verwandelt. — *Anisal-ψ-cumidin*, $C_{17}H_{19}ON = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, gelbliche Prismen aus CCl_4 , F. 66° (korr.), zwischen 65° und tieferen Temp. thermotrop. — *Anisal-o-chloranilin*, $C_{14}H_{12}ONCl = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4Cl$, fast farblose Nadeln aus A., F. 61° (korr.), thermotrop zwischen 60° und tieferen Temp. — *Anisal-m-chloranilin*, $C_{14}H_{12}ONCl$, gelbbraune Prismen aus PAe., F. 54° (korr.), bei tieferen Temp. thermotrop, lange Bestrahlung erzeugt

eine etwas tiefer gefärbte Form. — *Anisal-p-chloranilin*, $C_{14}H_{12}ONCl$, farblose Tafeln aus PAe., F. 93–94° (korr.), beständig gegen Wärme u. Licht. — *Anisal-m-bromanilin*, $C_{14}H_{12}ONBr$, farblose Nadeln aus PAe., F. 61–62° (korr.), bei langer Bestrahlung entsteht eine blaß gelbbraune Form. — *Anisal-p-bromanilin*, $C_{14}H_{12}ONBr$, sehr schwach gelbe Nadeln aus CCl_4 , F. 120° (korr.), wird beim Aufbewahren etwas dunkler, thermotrop zwischen gewöhnlicher Temp. und 118°, im Sonnenlicht entsteht eine tief kanariengelbe Form.

Anisal-o-aminophenol, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$, braungelbe Nadeln aus PAe., F. 89°, fluoresciert in Lsg., thermotrop zwischen 85° und tieferen Temp., im Sonnenlicht entsteht eine etwas tiefer gefärbte Form. — *Anisal-p-aminophenol*, braune Nadeln aus Xylol, F. 188°, zwischen gewöhnlicher Temp. und ca. 185° thermotrop. — *Anisal-p-anisidin*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, farblose Nadeln aus CCl_4 , F. 146–147° (korr.), thermotrop zwischen gewöhnlicher Temp. u. ca. 145°, im Sonnenlicht entsteht eine sehr blaß gelbbraune Form. — *Anisal-o-aminobenzoessäure*, $C_{15}H_{13}O_3N = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$; gelbe Nadeln aus Xylol, F. 145° (korr.), thermotrop zwischen gewöhnlicher Temp. und ca. 145°, bei 120° am tiefsten gefärbt. — *Anisal-m-aminobenzoessäure*, $C_{15}H_{13}O_3N$, gelbbraune Nadeln aus Xylol oder gelbe Krystalle aus A., F. 151–152° (korr.); die gelbe Form, die aus der braunen beim Zerreiben entsteht, ist zwischen gewöhnlicher Temp. u. ca. 150° thermotrop; die gelbbraune Form geht im Sonnenlicht in eine braungelbe, bei 70° in die gelbe Form über. — *Anisal-p-aminobenzoessäure*, $C_{15}H_{13}O_3N$, gelbliche Nadeln aus A., F. 196–197° (korr.), thermotrop zwischen gewöhnlicher Temp. u. ca. 195°. — *Dianisalbenzidin*, $C_{28}H_{24}O_2N_2 = (C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)_2$, gelbe Tafeln aus Nitrobenzol, F. 257–258° (korr.), wl., zwischen tiefen Temp. und ca. 250° thermotrop, Sonnenlicht erzeugt eine etwas tiefer gefärbte Form. — *Anisal- α -naphthylamin*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_{10}H_7$, gelbliche Tafeln aus PAe., F. 100–101°, thermotrop zwischen tiefen Temp. und ca. 100°, im Sonnenlicht entsteht eine dunklere Form. — *Anisal- β -naphthylamin*, gelbliche Tafeln aus PAe., F. 99° (korr.), thermotrop zwischen tiefen Temp. und ca. 95°, im Sonnenlicht entsteht eine etwas dunklere Form. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1168–73. August. [10/7.] Galway. Univ. College.)

FRANZ.

L. S. Pratt und E. Emmet Reid, *Studien über die Veresterung. Die Veresterung von Benzoessäure durch Mercaptane*. Aus den angestellten Verss. folgt, daß sich die *Mercaptane* bei der *Veresterung* völlig analog den *Alkoholen* verhalten. Die erhaltenen Grenzwerte folgen im allgemeinen den für *Alkohole* erhaltenen Werten, doch sind dieselben viel niedriger. Bei umkehrbaren Rkk. ist die Menge des in einer bestimmten Zeit gebildeten Esters (*Benzoessäure*) (*Mercaptan*) k u. die Menge des in der gleichen Zeit zersetzten Esters (*W.*) (*Ester*) k' . (Die Ausdrücke in den Klammern bedeuten Konzentrationen.) Da diese entgegengesetzten Geschwindigkeiten beim Gleichgewichtszustand gleich sind, so ist:

$$\frac{(\text{Benzoessäure}) (\text{Mercaptan})}{(\text{Wasser}) (\text{Ester})} = \frac{k'}{k} = r.$$

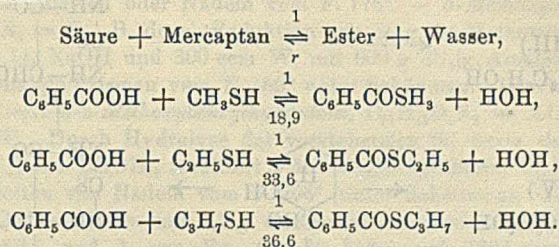
Für gleiche Konzentrationen von S. u. Mercaptan beim Gleichgewichtszustand:

$$\frac{\text{Menge des nicht veresterten Gemisches}}{\text{Menge des veresterten Gemisches}} = \frac{\sqrt{k'}}{\sqrt{k}} = \frac{\sqrt{r}}{1},$$

$$\text{oder: } \frac{\text{Menge des veresterten Gemisches}}{1} = \frac{100}{\sqrt{r} + 1} \cdot 2,$$

woraus der Prozentgehalt des Gemisches äquivalenter Mengen, verestert bis zum

Grenzzustände folgt zu $\frac{100}{\sqrt{r} + 1}$. Die Rkk. zwischen *Methyl-, Äthyl- und Propylmercaptan* u. *Benzoesäure*, sowie den Thioestern und W. bei 220° verlaufen nach folgenden Formeln:

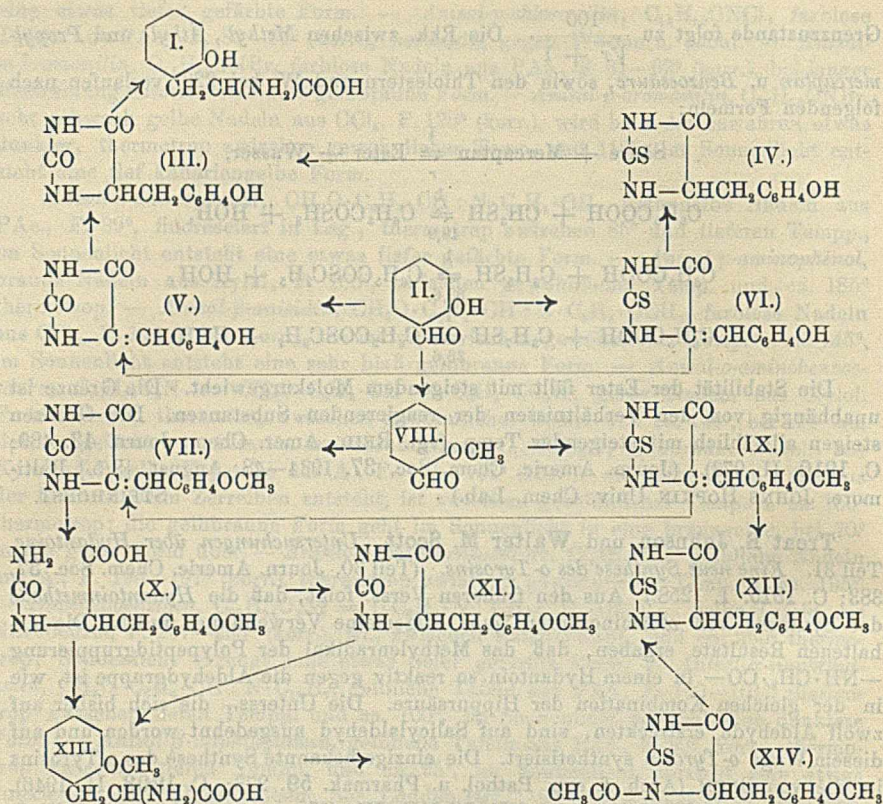


Die Stabilität der Ester fällt mit steigendem Molekulargewicht. Die Grenze ist unabhängig von den Verhältnissen der reagierenden Substanzen. Die Grenzen steigen allmählich mit steigender Temp. (vgl. REID, Amer. Chem. Journ. 43. 489; C. 1910. II. 973). (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1934—48. August. [8/5.] Baltimore. JOHNS HOPKIN Univ. Chem. Lab.) STEINHORST.

Treat B. Johnson und Walter M. Scott, *Untersuchungen über Hydantoin*. Teil 31. *Eine neue Synthese des o-Tyrosins*. (Teil 30, Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 383; C. 1915. I. 1258.) Aus den früheren Verss. folgt, daß die *Hydantoinmethode* der Synthese von α -Aminosäuren ganz allgemeine Verwendung findet. Die erhaltenen Resultate ergaben, daß das Methylenradikal der Polypeptidgruppierung $-\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}-$ in einem Hydantoin so reaktiv gegen die Aldehydgruppe ist, wie in der gleichen Kombination der Hippursäure. Die Unterss., die sich bisher auf zwölf Aldehyde erstreckten, sind auf Salicylaldehyd ausgedehnt worden und auf diesem Wege *o-Tyrosin* synthetisiert. Die einzige bekannte Synthese des *o-Tyrosins* ist die von BLUM (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 273; C. 1908. II. 1946). Vf. gehen vom 2-Thiohydantoin, $\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$, aus, welches mit Salicyl-

aldehyd glatt 2-Thio-4-oxybenzalhydantoin (VI.) gibt, woraus durch Entsulfurierung 4-Oxybenzalhydantoin (V.) entsteht. Durch Reduktion der Thioverb. resultiert 2-Thio-4-oxybenzylhydantoin (IV.), woraus das Hydantoin des *o-Tyrosins* (III.) entsteht, identisch mit dem Reduktionsprod. von Oxybenzalhydantoin. *o-Tyrosin* resultiert durch Einw. von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ aus dem Hydantoin. In analoger Weise verläuft die Kondensation des Methyläthers des Salicylaldehyds mit 2-Thiohydantoin zum Methyläther des *o-Tyrosins* (*o*-Methoxyphenylalanin) (XIII.). Die *o*-Methoxybenzylhydantoinensäure (X.) gibt nach JOHNSON und NICOLET (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1973; C. 1912. I. 1104) 2-Thio-3-acetyl-4-methoxybenzylhydantoin (XIV.), durch Hydrolyse entsteht 2-Thio-4-methoxybenzylhydantoin (XII.).

Experimenteller Teil. Das verwendete 2-Thiohydantoin ist nach JOHNSON u. NICOLET (l. c.) aus Hippursäure u. Ammoniumthiocyanat in Essigsäureanhydrid hergestellt. — 2-Thio-4-oxybenzalhydantoin, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{S} = \text{VI}$. 30 g Thiohydantoin, 37,5 g Salicylaldehyd, 90 g geschmolzenes Natriumacetat und 230 ccm Eg. werden 4 Stdn. auf 140—150° erhitzt. Durch Eingießen in W. isoliert. Aus h. Eg. kleine Büschel radial angeordneter Nadeln vom F. 248°. — 4-oxybenzalhydantoin, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 = \text{V}$. 50 g des vorst. Thiohydantoin werden mit 150 g Monochlor-essigsäure und 400 ccm W. 2 Stdn. auf 140—150° erhitzt. Aus A., in welchem es wl. ist, kurze Nadeln vom F. 271° (unter Zers.). Verss., die gleiche Verb. durch Kondensation von Hydantoin mit Salicylaldehyd zu erhalten, führten zu keinem Ergebnis. Das verschiedene Verhalten von Hydantoin u. Thiohydantoin gegen Alde-



hyde ist schon früher öfter konstatiert worden. — *2-Thio-4-o-oxybenzylhydantoin*, $C_{10}H_{10}O_2N_2S$ = IV. 4 g des Thiobenzalhydantoin werden in 45 ccm eines Gemisches gleicher Teile W. u. 10%ig. NaOH mit 150 g 3%ig. Natriumamalgam bei 75° reduziert. Die rote Färbung des Gemisches verschwindet allmählich. Aus W. Rosetten von Nadeln vom F. 107°. Durch Entschwefeln dieser Verb. (3,5 g) mit 10 g W. u. 3 g Monochloressigsäure (3 Stdn. bei 130°) resultiert *o*-Tyrosinhydantoin, $C_{10}H_{10}O_2N_2$ = III. Aus W. Büschel dicker, prismatischer Krystalle vom F. 205 bis 206°. Die gleiche Verb. resultiert durch Reduktion von 4-o-Oxybenzalhydantoin mit Natriumamalgam. — Durch Hydrolyse des *o*-Tyrosinhydantoin mit konz. $Ba(OH)_2$ (7 g Hydantoin werden 48 Stdn. hydrolysiert) resultiert *o*-Tyrosin, $C_9H_{11}O_2N$ = I. Durch Lösen in h. W. und Verdunstung desselben im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 resultiert die Verb. in Form farbloser Krystalle. Bei 232–233° tritt Zers. bei langsamem Erwärmen unter Schäumen ein. Das gebildete Öl erstarrt wieder und schm. erst wieder bei 270° völlig. BLUM (l. c.) gibt den F. zu 249 bis 250° an. Vf. fanden bei schnellem Erhitzen den Zers.-Punkt zwischen 247 u. 250°. — Das *Hydrochlorid des o-Tyrosins*, $C_9H_{12}C_3NCl$, bildet prismatische Krystalle vom Zers.-Punkt 180°.

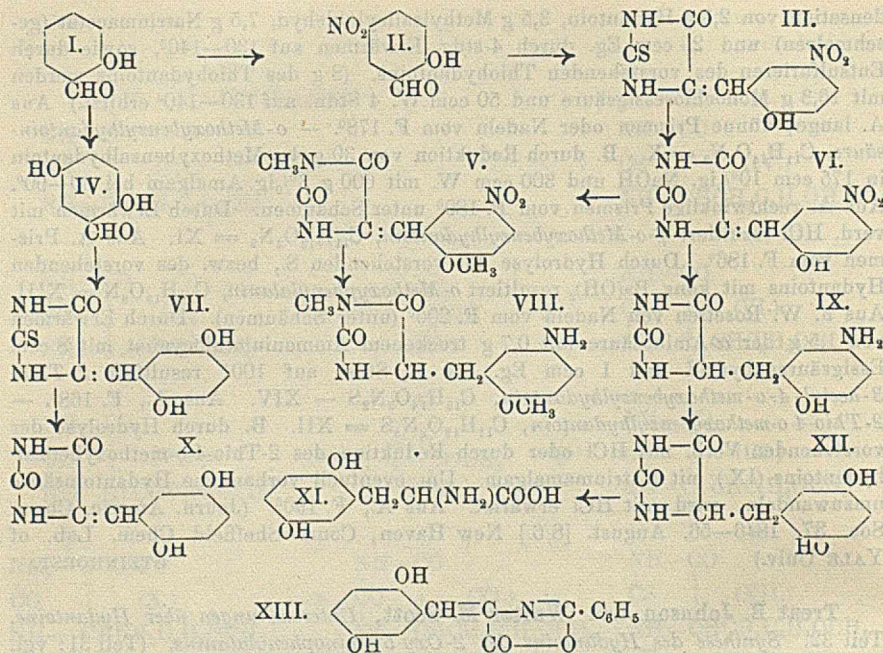
Methylsalicylaldehyd (VIII) ist nach VOSWINCKEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2024) hergestellt, Kp. 236–240°. — *2-Thio-4-o-methoxybenzalhydantoin*, $C_{11}H_{10}O_2N_2S$ = IX. 10,3 g Thiohydantoin, 10 g Methylsalicylaldehyd, 30 g Natriumacetat (geschmolzen) und 75 ccm Eg. werden 6 Stdn. auf 140–150° erhitzt. Aus A. Nadeln vom F. 227°. — *4-o-Methoxybenzalhydantoin*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$ = VII. B. durch Kon-

densation von 2,5 g Hydantoin, 3,5 g Methylsalicylaldehyd, 7,5 g Natriumacetat (geschmolzen) und 25 ccm Eg. durch 4-stdg. Erwärmen auf 130—140°, sowie durch Entsulfurieren des vorstehenden Thiohydantoins. (8 g des Thiohydantoins werden mit 16,3 g Monochloressigsäure und 50 ccm W. 4 Stdn. auf 130—140° erhitzt.) Aus A. lange, dünne Prismen oder Nadeln vom F. 178°. — *o*-Methoxybenzylhydantoin-säure, $C_{11}H_{14}O_4N_2 = X$. B. durch Reduktion von 30 g 4-*o*-Methoxybenzalhydantoin in 175 ccm 10%ig. NaOH und 300 ccm W. mit 600 g 3%ig. Amalgam bei 80—90°. Aus A. rechtwinklige Prismen vom F. 189° unter Schäumen. Durch Erwärmen mit verd. HCl resultiert 4-*o*-Methoxybenzylhydantoin, $C_{11}H_{12}O_3N_2 = XI$. Aus A. Prismen vom F. 186°. Durch Hydrolyse der vorstehenden S., bezw. des vorstehenden Hydantoins mit konz. Ba(OH)₂ resultiert *o*-Methoxyphenylalanin, $C_{10}H_{13}O_3N = XIII$. Aus h. W. Rosetten von Nadeln vom F. 206° (unter Schäumen). Durch Erwärmen von 1,5 g der α -Aminosäure mit 0,7 g trockenem Ammoniumthiocyanat mit 8 ccm Essigsäureanhydrid und 1 ccm Eg. für $\frac{1}{2}$ Stde. auf 100° resultiert 2-Thio-3-acetyl-4-*o*-methoxybenzylhydantoin, $C_{13}H_{14}O_3N_2S = XIV$. Aus A., F. 168°. — 2-Thio-4-*o*-methoxybenzylhydantoin, $C_{11}H_{12}O_2N_2S = XII$. B. durch Hydrolyse der vorstehenden Verb. mit HCl oder durch Reduktion des 2-Thio-4-*o*-methoxybenzalhydantoins (IX.) mit Natriumamalgam. Um eventuell vorhandene Hydantoin-säure umzuwandeln, wird mit HCl erwärmt. Aus A., F. 190°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1846—56. August. [8/6.] New Haven, Conn. Sheffield Chem. Lab. of YALE Univ.)

Treat B. Johnson und Walter M. Scott, *Untersuchungen über Hydantoin*. Teil 32. *Synthese des Hydantoins des 2-Oxy-5-aminophenylalanins*. (Teil 31: vgl. vorst. Ref.) Die Hydantoin-derivate der Aminophenylalaninderivate dürften für die Synthese von α -Aminosäuren von biochemischem Interesse wichtig sein. Das einzige bekannte Aminohydantoin-derivat des Phenylalanins, bezw. Tyrosins ist das Hydantoin des 3-Aminotyrosins (JOHNSON, BENGIS, Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1061; C. 1912. II. 1533) und dessen Methyläther. Isomer mit diesem Hydantoin ist das Hydantoin des 2-Oxy-5-aminophenylalanins (IX.). Zur Synthese geht man aus vom 2-Oxy-5-nitrobenzaldehyd (VI.), welcher mit 2-Thiohydantoin 2-Thio-4-(2-oxo-5-nitrobenzal)-hydantoin (III.) ergibt. Durch Entsulfurieren resultiert das entsprechende Hydantoin (VI.), aus welchem durch Reduktion das Aminohydantoin (IX.) erhalten wird, über die Diazoverb. wird das Hydantoin des 2,5-Dioxyphenylalanins (XII.) erhalten. Verss., die α -Aminosäure: 2,5-Dioxyphenylalanin (Hydrochinonalanin) (XI.) herzustellen, sind fehlgeschlagen. Diese S. dürfte von besonderem biochemischen Interesse sein, möglicherweise ist dieselbe das Zwischenprod. der B. der Homogentisinsäure aus Tyrosin und Phenylalanin beim Alkaptonuriker (vgl. NEUBAUER (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 95. 211; C. 1909. II. 50.) Verss., die S. über den Dimethyläther zu synthetisieren, sind im Gange.

In analoger Weise resultiert aus 2-Thiohydantoin und Gentsinaldehyd u. Entsulfurieren des entstandenen Thiohydantoins 4(2,5-dioxybenzal)-hydantoin (X.). Verss., die Verb. zu dem 2,5-Dioxyphenylalanin (XII.) zu reduzieren, sind fehlgeschlagen. Das analog konstituierte Azolacton (XIII.) von NEUBAUER u. FLATOW (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 383; C. 1907. II. 900) stellt gleichfalls eine un stabile Verb. dar.

Experimenteller Teil. 2-Thio-4(2,5-Dioxybenzal)-hydantoin, $C_{10}H_8O_3N_2S = VII$. B. durch Kondensation von Gentsinaldehyd, hergestellt nach NEUBAUER u. FLATOW (l. c.) mit 2-Thiohydantoin in Eg. in Ggw. von geschmolzenem Natriumacetat (2 Stdn. bei 130—140°). Aus verd. Eg. prismatische Krystalle, Zers. tritt bei etwa 270° ein. — Durch Entsulfurieren resultiert 4(2,5-Dioxybenzal)-hydantoin, $C_{10}H_8O_4N_2 = X$. Die Verb. wird durch mehrfaches Waschen mit h. verd. Eg.

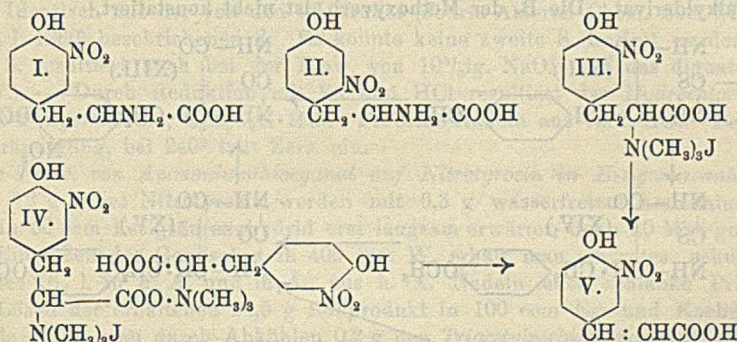


gereinigt. Zers.-Punkt über 300°. Die Verb. ist in alkal. Lsg. äußerst unbeständig. — 2-Thio-4(2-oxy-5-nitrobenzal)-hydantoin, C₁₀H₇O₄N₃S = III. B. durch Kondensation von Nitrosalicylaldehyd (15 g) mit 2-Thiohydantoin (9,7 g) bei Ggw. von 29 g geschmolzenem Natriumacetat in 95 ccm Eg. (4 Stdn. auf 140° erhitzt). Unl. in A., Bzl., Eg. und verd. Eg. Durch Waschen mit verd. Eg. wird die Verb. gereinigt; bis 300° tritt kein Schmelzen ein. — Durch Entsulforieren resultiert 4(2-Oxy-5-nitrobenzal)-hydantoin, C₁₀H₇O₅N₃ = VI. Aus h. A., in welchem es wl. ist, Rosetten von Nadeln, F. 286°. — Durch Reduktion dieses Hydantoin mit Sn + HCl resultiert das Hydrochlorid des 4(2-Oxy-5-aminobenzyl)-hydantoin, C₁₀H₁₁O₃N₃Cl = IX. Aus HCl farblose kleine Krystalle, die sich bei 242–243° unter Aufschäumen zersetzen, es verbleibt eine bei 90° nicht schmelzende feste Substanz. — Durch Diazotieren des Aminohydantoinhydrochlorids resultiert ein Diazoniumsalz von hellgrüner Farbe, welches beim Erwärmen auf ca. 60° 4(2,5-Dioxybenzyl)-hydantoin, C₁₀H₁₀O₄N₂ = XII. gibt Das Hydantoin gibt mit HCl u. H₂SO₄ charakteristische purpurrote Lsgg. Die in A. unl. Verb. gibt beim Erwärmen bei ca. 170° teilweise Zers., bei 290° tritt kein Schmelzen ein. Beim Erwärmen mit Ba(OH)₂ oder 30%ig. H₂SO₄ tritt völlige Zers. ein. — 1-Methyl-4(2-methoxy-5-nitrobenzal)-hydantoin, C₁₂H₁₁O₅N₃ = V. B. durch Methylieren von 4(2-Oxy-5-nitrobenzal)-hydantoin (VI) mit Methyljodid in Na-Methylatlg. Aus verd. Eg, F. 265° unter Schäumen. — Durch Reduktion mit Sn + HCl resultiert das Hydrochlorid des 1-Methyl-4(2-methoxy-5-aminobenzyl)-hydantoin, C₁₂H₁₆O₃N₃Cl = VIII. Krystallpulver, welches sich über 175° allmählich zersetzt. Mit MILLONs Reagens tritt keine Rotfärbung ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1856–63. August. [11/6.] New Haven, Conn. Sheffield Chem. Lab. of YALE Univ.)

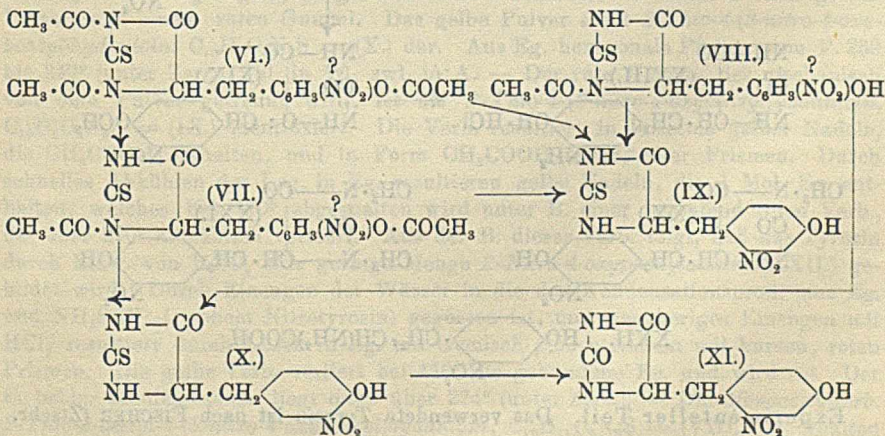
STEINHORST.

Treat B. Johnson und Edward F. Kohmann, *Studien über nitrierte Proteine.* Teil I. Die Bestimmung der Struktur des Nitrotyrosins. In der Einleitung ist die

Literatur über die Einwirkungsprodd. von HNO_3 auf *Proteine* zusammengestellt. Phenylalanin ergibt nach ERLÉNMEYER u. LIPP (LIEBIGS Ann. 219. 166) das entsprechende p-Nitroderivat. Die Einw. von HNO_3 auf Tryptophan und Peptidkombinationen, die Phenylalanin, Tyrosin und Tryptophan enthalten, ist bisher nicht untersucht. Durch Einw. von HNO_3 auf *Tyrosin* entsteht *Nitrotyrosin*, dessen Konstitution bis jetzt nicht erwiesen war (vgl. WARREN DE LA RUE, LIEBIGS Ann. 64. 35; STRECKER, LIEBIGS Ann. 73. 74; STAEDLER, LIEBIGS Ann. 116. 77). Das entsprechende *Aminotyrosin* haben ABDERHALDEN und MASSINI (Ztschr. f. physiol. Ch. 66. 140; 67. 404; C. 1910. II. 585), sowie NEUBERG (OPPENHEIMERS Handbuch der Biochemie 4. II. 363) eingehender untersucht. Für die Annahme, daß ein o-Derivat vorliegt ist kein Beweis erbracht. Auch JOHNSON und BENGIS (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1054; C. 1912. II. 1532) schreiben der Verb. die Konstitution eines 3-Nitroderivates zu. FUNK (Journ. Chem. Soc. London 101. 1004; C. 1912. II. 823) glaubt, daß ein Gemisch zweier isomerer Prodd. vorliegt, was durch die Unterss. der Vf. bestätigt wird, 2-Nitrotyrosin (II.) wird allerdings nur in geringer Menge gebildet, nicht nach FUNKS Annahme als Hauptprod. Durch Methylierung von Nitrotyrosin mit CH_3J werden ein Gemisch von in der Hauptsache normalem quaternären Salz (III.) neben wenig einer Verb. der Zus. (IV.) gebildet. Beide Salze geben mit konz. NaOH gekocht 3-Nitro-4-oxyzimtsäure (V.).

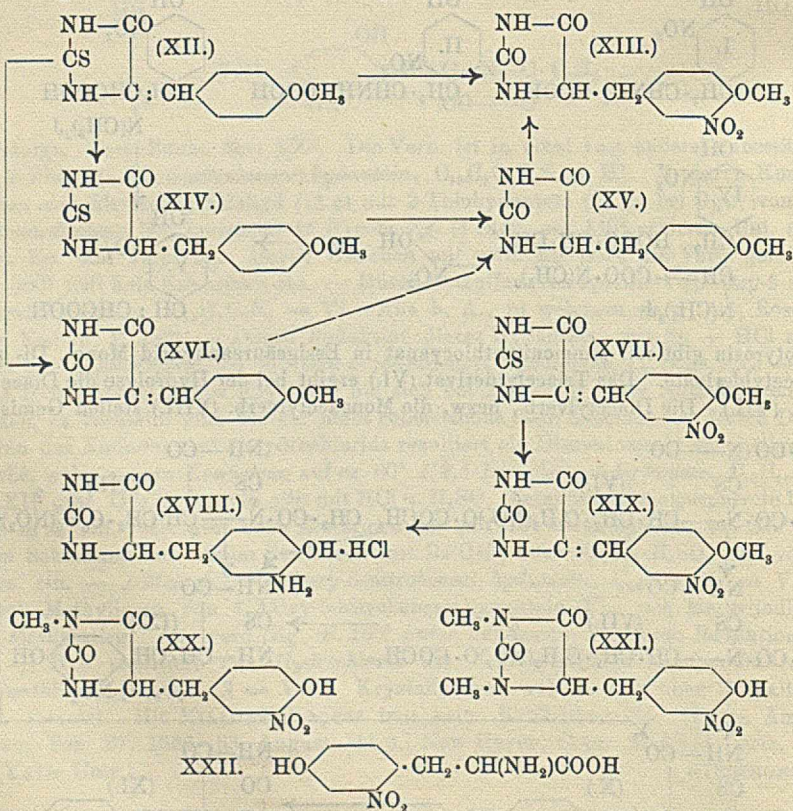


Nitrotyrosin gibt mit Ammoniumthiocyanat in Essigsäureanhydrid Mono-, Di- und Triacetylderivate. Das Triacetylderivat (VI.) ergibt bei der Hydrolyse die Diacetylverb. (VII.). Die Diacetylverb., bezw. die Monoacetylverb. (VIII.) stellen Gemische



dar, die bei der Hydrolyse mit HCl die isomeren Thiohydantoine 2-Thio-4-(2-nitro-4-oxybenzyl)hydantoin (IX.) u. 2-Thio-4-(3-nitro-4-oxybenzyl)hydantoin (X.) ergeben. Das Hydantoin (X.) ist als Hauptprod. erhalten, woraus folgt, daß dem Nitrotyrosin, von welchem ausgegangen ist, die Konstitution I. zukommt. Das Nitrotyrosin stellt demnach eine Verb. dar, in welcher NO_2 in o-Stellung zum (OH) steht.

Die Struktur des Thiohydantoin (X.) ist folgendermaßen erwiesen: 2-Thiohydantoin ist mit Anisaldehyd zu 2-Thio-4-anisaldehydantoin (XII.) kondensiert. Die Umwandlung in das 4-Anisylhydantoin (XV.) erfolgt entweder erst durch Reduktion u. nachheriges Entsulferen oder in umgekehrter Weise. Durch Einw. von HNO_3 resultiert 4-(3-Nitro-4-methoxybenzyl)hydantoin (XIII.), durch Entmethylieren wird das gleiche Hydantoin (XI.) gebildet, welches durch Entsulferen von 2-Thio-4-(3-nitro-4-oxybenzyl)hydantoin (X.) entsteht. Durch Reduktion resultiert das Aminohydantoin (XVIII.) in Form des Hydrochlorids identisch mit der Verb., die durch Entsulferen und nachheriges Reduzieren von 2-Thio-4-nitroanisaldehydantoin (XVII.), hergestellt durch Kondensation von 2-Thio-3-benzoylhydantoin (JOHNSON, NICOLET (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1913; C. 1903. I. 1104) mit 3-Nitroanisaldehyd, erhalten wird. Das Hydantoin und 2-Thiohydantoin des 2-Nitrotyrosins sind nicht synthetisiert worden. Bei der Alkylierung ergibt 3-Nitrotyrosin mit molekularen Mengen an CH_3J das Monoalkylderivat (XX.) mit überschüssigem CH_3J das Dialkylderivat. Die B. der Methoxyverb. ist nicht konstatiert.



Experimenteller Teil. Das verwendete Tyrosin ist nach FISCHER (Ztschr.

f. physiol. Ch. 33. 181; C. 1901. II. 694) aus Seide durch Hydrolyse hergestellt. Es sind Abfallprodd. der Seidenindustrie vom Kämmen, die aus kurzen Fasern fast völlig reinen Fibroins bestehen, verwendet. Die Tyrosinausbeute beträgt 7–8%, durch Waschen mit Eg. wird eventuell vorhandenes Leucin entfernt, sodann wird aus W. umkrystallisiert. *Nitrotyrosin* ist nach STAEDLER (l. c.) hergestellt. Zu einer Suspension von 16 g Tyrosin in 85 cem W. gibt man langsam in der Kälte 43 g HNO_3 (D. 1,42). Nach 12-stünd. Stehen wird das gebildete Nitrat abfiltriert u. mit NH_3 zersetzt. — Das quaternäre Salz: *Trimethylammoniumjodid des o-Nitrotyrosins*, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_2\text{J}\cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{III}$. B. aus 75 g rohem Nitrotyrosin in 150 cem Methylalkohol, die 7 g KOH enthalten, und 34 g Methyljodid. 18–19 Stdn. wird gelinde erwärmt. Radial angeordnete Büschel gelber Nadeln aus A., F. 119°, Zers.-Punkt 121°. Die Verb. gibt den MILLONschen Test. — Als Nebenprod. entsteht das *diquaternäre Salz* $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4\text{J} = \text{IV}$. Durch fraktionierte Krystallisation von der vorstehenden Verb. trennbar. Aus h. 95%ig. A. Büschel dicker Prismen vom F. 220–221° unter Zers. Die Verb. krystallisiert sehr langsam aus. — Durch Einw. von 10%ig. Alkali auf das quaternäre Salz (III.) resultiert *3-Nitro-4-oxyzimtsäure*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_5\text{N} = \text{V}$. Das erhaltene rote Na-Salz ist in W. sl., in A. unl. Die freie S. ist in k. W. unl., aus h. W. lange, farblose Nadeln. L. in A., woraus gelbe in Bündeln angeordnete Krystalle erhalten werden, F. 223° (unter Zers.). Identisch mit der von den Vff. früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 162; C. 1915. I. 1260) beschriebenen S. Es konnte keine zweite S. isoliert werden. Die gleiche S. resultiert auch bei der Einw. von 10%ig. NaOH auf das diquaternäre Salz (IV.). — Durch Reduktion mit Sn und HCl resultiert das *Hydrochlorid der 3-Amino-4-oxyzimtsäure*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N}\cdot\text{HCl}$. Farblose Nadeln aus verd. HCl. Bei 225° tritt Veränderung, bei 240° tritt Zers. ein.

Die Einw. von Ammoniumthiocyanat auf Nitrotyrosin in Essigsäureanhydridlösung. 12 g rohes Nitrotyrosin werden mit 6,3 g wasserfreiem Ammoniumthiocyanat in 60 cem Essigsäureanhydrid erst langsam erwärmt, dann 20 Min. gekocht. Durch Eingießen des Gemisches in 400 cem W. erhält man ein rotes, schwer erstarrendes Öl, l. in h. A. und in Ä., aus h. A. Nadeln oder schlanke Prismen. Durch Lösen der erhaltenen 14,5 g Rohprodukt in 100 cem Eg. und Kochen mit Tierkohle erhält man durch Abkühlen 0,2 g der *Triacetylverbindung*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_3\text{S}\cdot\text{CH}_3\text{COOH} = \text{VI}$. Durch Einengen auf 20 cem erhält man die *Diacetylverb.*: *2-Thio-3-acetyl-4(3-nitro-4-acetoxybenzyl)hydantoin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3\text{S} = \text{VII}$. Aus Eg. gelbe, rechtwinklige Platten vom F. 173–175°. — Durch HCl-Hydrolyse der eingeengten, essigsäuren Filtrate resultiert ein Gemisch eines gelben Pulvers mit einem roten Gummi. Das gelbe Pulver stellt *2-Thio-4-(3-nitro-4-oxybenzyl)hydantoin*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3\text{S} = \text{X}$ dar. Aus Eg. hexagonale Platten vom F. 239 bis 242° (unter Zers.), unl. in W., swl. in A. — Der rote Gummi, der mechanisch von dem Pulver getrennt wird, ist als *2-Thio-4-(2-nitro-4-oxybenzyl)hydantoin*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3\text{S} = \text{IX}$ identifiziert. Die Verb. resultiert in Rosetten gelber Nadeln, die CH_3COOH enthalten, und in Form CH_3COOH -freier, roter Prismen. Durch schnelles Abkühlen der Lsg. in Eg. resultieren gelbe Nadeln, die 1 Mol. Eg. enthalten, welches bei 110° abgespalten wird unter B. einer leuchtend roten Verb., die über 270° allmählich verteert. Aus der B. dieser Verb. folgt, daß aus Tyrosin durch Einw. von HNO_3 eine geringe Menge *2-Nitro-4-oxyphenylalanin* (XXII.) gebildet wird. Durch Einengen der Wässer in die das Kondensationsprod. (aus Eg. und $\text{NH}_4\text{SCN} +$ rohem Nitrotyrosin) gegossen ist, und nachheriges Einengen mit HCl, resultiert durch Lösen in Eg. ein Gemisch gelber Nadeln mit kurzen, roten Prismen. Die gelbe Verb. verliert bei 110° die gebundene Eg. und wird rot. Der F. beider Modifikationen liegt dann über 274° (unter Zers.). — Die *Monoacetylverb.* *2-Thio-3-acetyl-4-(3-nitro-4-oxybenzyl)hydantoin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_3\text{S} = \text{VIII}$ ist erhalten

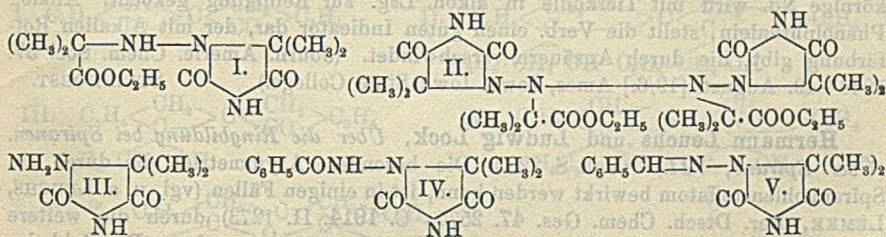
durch Kochen von 12,7 g rohem Nitrotyrosin, 6,5 g Ammoniumthiocyanat u. 64 ccm Essigsäureanhydrid für 20 Min. Durch Eingießen in W. erhält man ein bald erstarrendes Öl. Sll. in w. Ä., A. und Eg. Aus A. Büschel flacher Prismen vom F. 176—178°. Wird längere Zeit auf 176—177° erwärmt, so erstarrt die Verb. wieder u. schmilzt dann bei 187—188°. Durch HCl-Hydrolyse resultiert das Thiohydantoin (X.), aus Eg. gelbe Prismen vom F. 239—242° neben wenig des Thiohydantoins (IX.), letzteres ist wiederum in Form beider Modifikationen erhalten.

4-(3-Nitro-4-oxybenzyl)hydantoin, $C_{10}H_9O_5N_3$ = (XI). B. durch Entsulfurieren des 2-Thiohydantoins (X.). Aus Eg. gelbe Nadeln vom F. 225—226°. Die Verb. krystallisiert mit 1 Mol. Eg., welches bei 110° abgespalten wird. Das gleiche Hydantoin resultiert durch Entmethylierung des *4-(3-Nitro-4-methoxybenzyl)hydantoins* (XIII.) (JOHNSON, BENGIS, l. c.) mit HBr in Eg. unter Druck bei 100°. — *2-Thio-4-(3-nitro-4-methoxybenzyl)hydantoin*, $C_{11}H_9O_4N_3S$ = (XVII). B. durch zweieinhalbstündiges Erwärmen von 10 g 2-Thio-3-benzoylhydantoin (JOHNSON, BENGIS, l. c.) mit 8,2 g Nitroanisaldehyd in Ggw. von 16 g wasserfreiem Natriumacetat und 50 ccm Eg. Aus verd. Essigsäure flache Prismen. Aus verd. A. sternförmige Krystalle. Bei 255° tritt Zers. unter Schäumen ein. — *4-(3-Nitro-4-methoxybenzyl)hydantoin*, $C_{11}H_9O_5N_3$ (XIX). Die von JOHNSON und BENGIS (l. c.) beschriebene Verb. ist durch Entsulfurieren der vorstehenden Verb. erhalten. Aus Eg. schlanke, gelbe Prismen, die sich bei 278° teilweise zersetzen und bei 284° unter Schäumen völlige Zers. erleiden. Die Verb. krystallisiert mit 1 Mol. Eg. — *Hydrochlorid des 4-(3-Amino-4-oxybenzyl)hydantoins* = (XVIII). B. durch Reduktion der vorstehenden Verb. mit HJ + rotem Phosphor. Aus 20%ig. HCl. Kugeln schlanker Prismen. Zersetzungspunkt 285°, ohne W. krystallisierend. JOHNSON, BENGIS (l. c.) geben für die Verb. 1 Mol. Krystallwasser an. Die gleiche Verb. resultiert durch Reduktion des Hydantoins des o-Nitrotyrosins mit HJ + P. — *1-Methyl-4-(3-nitro-4-oxybenzyl)hydantoin*, $C_{11}H_{11}O_5N_3$ = (XX). B. durch Einw. der molekularen Menge Methyljodid auf 1 g des Hydantoins des o-Nitrotyrosins (XI) in Methylalkohol (30 ccm) bei Ggw. von KOH (0,22 g) durch 2-stünd. Erwärmen im Druckrohr auf 150—155°. Aus h. W. Ballen kleiner Prismen, F. 202°. Mit MILLONS Reagens ist Rotfärbung erhalten. — *1,3-Dimethyl-4-(3-nitro-4-oxybenzyl)hydantoin*, $C_{13}H_{13}O_5N_3$ = (XXI). B. durch 2-stünd. Kochen des Hydantoins des o-Nitrotyrosins (XI) mit 3 Mol. KOH und 4 Mol. CH_3J in Methylalkohol bei 155°. Aus verd. A. Ballen mikroskopischer Krystalle, F. 180—185°. Mit MILLONS Reagens wird eine positive Rk. erzielt. — *2-Thio-4-anisalhydantoin*, $C_{11}H_{10}O_2N_2S$ = (XII). Die von JOHNSON und O'BRUN (Journ. of Biol. Chem. 12. 205; C. 1912. II. 1206) zuerst hergestellte Verb. ist auch erhalten durch Kondensation von 2-Thio-3-benzoylhydantoin mit Anisaldehyd in Eg. bei Ggw. von Natriumacetat. Aus Eg., F. 260°. — *2-Thio-4-anisylhydantoin*, $C_{11}H_{12}O_2N_2S$ = (XIV). B. durch Reduktion des vorstehenden Anisalhydantoins mit Natriumamalgam in W. bei 75°. Aus Eg. Platten vom F. 215°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1863—84. August. [11/6.] New Haven. Conn. Sheffield. Chem. Lab. of YALE Univ.) STEINHORST.

J. R. Bailey und W. T. Read, *Die Verwendung von Cyansäure in essigsaurer Lösung, sowie in Gemischen von Eisessig mit anderen organischen Lösungsmitteln. Derivate des Isobuttersäureamino-5-dimethylhydantoins*. Aus den angestellten Verss. folgt, daß bei Rkk. mit Cyansäure Eg. als gutes Lösungsmittel Verwendung finden kann, event. verd. mit Chlf., Bzl. oder absol. A. — *Äthylester des 1-Isobuttersäure-amino-5-dimethylhydantoins*, $C_{11}H_{19}O_4N_3$ = I. Zu 35 g Äthylhazoisobutyrylrat (nach THELE u. HEUSER, LIEBIGS Ann. 290. 29 hergestellt) in 70 ccm Eg. werden während 45 Minuten 18 g NCOK unter 40° gegeben. Zum Schluß wird $\frac{1}{2}$ Stde. auf 60° gehalten. Durch Verdünnen auf die dreifache Menge und Neutralisieren

mit NH_4OH in der Kälte resultiert der Ester. Durch Extraktion mit Chlf. wird die Ausbeute erhöht. Aus Bzl. + PAe. und 50%ig. A. Platten, die rhombischen Prismen ähneln, F. 104—105°. In 50%ig. H_2SO_4 in der Wärme l. unter Zers. Bromwasser wird schnell, Permanganat langsam reduziert. In verminderter Ausbeute resultiert der Ester bei Verwendung von 30%ig. Essigsäure; Vers., die freie S., bezw. das entsprechende Nitril zu kondensieren, sind fehlgeschlagen. — Durch Oxydation mit Brom in verd. A. oder 50%ig. A. resultiert eine Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_8\text{N}_6$, die wahrscheinlich den *Äthylester des Bis-1-isobuttersäureamino-5-dimethylhydantoin*s (II.) darstellt. Das durch die Neutralisation mit NH_4OH erhaltene Öl ist in W. l. und gibt mit Na-Alkoholat eine weiße, krystallinische M., D. 1,0524. Über 110° im Vakuum tritt Zers. ein unter stetiger Gasentw. und unter Sublimation von schönen Krystallen, die wahrscheinlich Acetylharnstoff darstellen. — *Äthylester des Nitroso-1-isobuttersäureamino-5-dimethylhydantoin*s, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_4$. B. durch Einw. von $1\frac{1}{2}$ Mol. NaNO_2 auf den Hydantoinester in Eg. Durch Neutralisation mit $\text{NH}_4(\text{OH})$ wird die Verb. ausgefällt. Aus W. Blättchen dünner Platten von schwachgelber Farbe, F. 104°. Die Verb. gibt die LIEBERMANNsche Rk. — Durch Erwärmen mit konz. überschüssiger KOH resultiert *Nitroso-1-isobuttersäureamino-5-dimethylhydantoin*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_4$. L. in A., Essigäther, Ä. und W. Aus W. kleine, rhombische Platten, F. 165° (unter Zers.). — *1-Isobuttersäureamino-5-dimethylhydantoin*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$. B. durch Verseifung des Hydantoinesters (I.) mit konz. KOH. Ll. in A., Essigäther und h. W., wl. in Chlf. und Ä., swl. in Bzl. Aus W. lange, schlanke, prismatische Platten vom F. 192,5°. Über 200° tritt Zers. ein.

Durch Erwärmen des Hydantoinesters mit 50%ig. H_2SO_4 auf 110° für 4 Stdn. resultiert *1-Amino-5-dimethylhydantoin*, $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$ = III. Das Reaktionsgemisch wird in k. NH_4OH gegossen, zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Essig-



äther extrahiert. Ll. in W. u. in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von PAe. Aus Bzl. u. Essigäther lange, schlanke Prismen, F. 170°. Bromwasser, Permanganat und Quecksilberoxyd werden in der Kälte leicht reduziert. Das gebildete Oxydationsprod., wahrscheinlich ein Tetrazon, wird später untersucht. — *1-Benzoylamino-5-dimethylhydantoin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ = IV. B. durch Einw. von 1 Mol. Benzoylchlorid auf das Aminohydantoin in Essigätherlsg. Die eine Hälfte des Aminohydantoin gibt das Hydrochlorid. Nach Filtration des Hydrochlorids resultiert beim Eindampfen die Benzoylverb. Aus W., F. 241°. — *1-Benzalamino-5-dimethylhydantoin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$ = V. B. aus dem Aminohydantoin u. Benzaldehyd in wss. Lsg. Aus A. lange Nadeln, F. 191—192°. Ll. in Ä., Bzl. und Chlf. , fast unl. in W. Die gleiche Verb. resultiert durch Kondensation von Benzaldehydazinoisobuttersäure mit NCOK in Eg. In W. gelingt die Kondensation nicht. Zur Herst. der Benzaldehydazinoisobuttersäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}-\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$, werden 20 g Hydrazinsulfat in 50 cem W. mit 21,2 g K_2CO_3 in das saure Salz $(\text{NH}_2\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ umgewandelt. Unter Kühlen werden 17,8 g (1 Mol.) Aceton zugegeben und das gebildete Hydrason mit einer konz. Lsg. von 1 Mol. Na-Bisulfit behandelt. Nach 2 Stdn. werden 10 g NCOK zugegeben u. das gebildete Hydrazinisobutyro-

nitril, $\text{NH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$, mit konz. HCl in das Amid umgewandelt. Nach Eindampfen im Vakuum wird mit Benzaldehyd nach Zusatz von Natriumacetat behandelt. Von gebildetem Benzalazin wird durch Zusatz von verd. Ammoniak getrennt; letztere Verb. geht nicht in Lsg. — *Äthylsemicarbazinoisobutyrat*, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3 = \text{NH}_2\text{CONHNHC}(\text{CH}_3)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$. B. durch Einw. von 1,8 g NCOK auf 2,9 g Äthylhydrazinoisobutyrylhydrochlorid (THEILE, HEUSER, l. c.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1884—92. August. [12/6.] Austin. Univ. of Texas. Chem. Lab.)

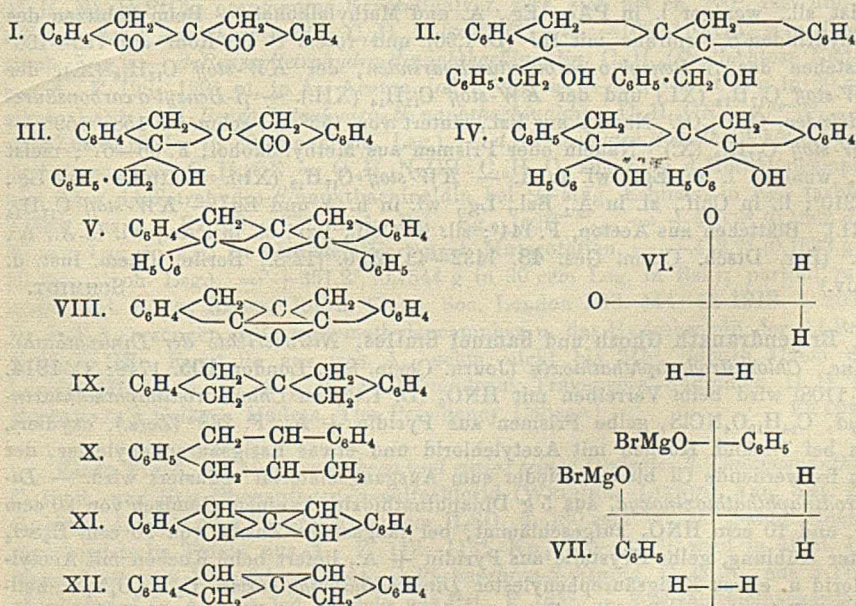
STEINHORST.

F. Bodroux, *Methode zur Darstellung der Kohlenwasserstoffe von der Formel $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{R}$, wo R einen aromatischen Kern bedeutet*. Trägt man in eine äth. Lsg. von überschüssigem $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ tropfenweise eine äth. Lsg. von Bromdiphenylmethan, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHBr}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, ein, so bildet sich *Triphenylmethan*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$, in einer Ausbeute von 86,8%. Weiße Prismen aus A., F. 93°, kristallisiert aus Bzl. in großen, durchscheinenden Prismen vom F. 76—77°, die Krystallbenzol enthalten und an der Luft rasch matt werden und verwittern. — In analoger Weise bildet *p*-Tolylmagnesiumbromid mit Bromdiphenylmethan *p*-Tolylidiphenylmethan, Prismen aus A., F. 72°, α -Naphthylmagnesiumbromid α -Naphthylidiphenylmethan, F. 134°, bezw. 149°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 131—33. [9/8.*]) DÜSTERBEHN.

Arthur W. Dox, *Phenolchinolinein, ein heterocyclisches Analogon des Phenolphthaleins*. *Chinolinsäureanhydrid*, hergestellt durch kurzes Kochen von Chinolinsäure mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid, hat den F. 134°. — *Phenolchinolinein*, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$, resultiert durch 10-stdg. Erwärmen von 10 g Chinolinsäureanhydrid, 20 g Phenol und 8 g H_2SO_4 (konz.) auf 120°. Das Gemisch wird bis zur Vertreibung des nicht in Rk. getretenen Phenols mit W. gekocht. Der gelbe, körnige Nd. wird mit Tierkohle in alkoh. Lsg. zur Reinigung gekocht. Analog Phenolphthalein, stellt die Verb. einen guten Indicator dar, der mit Alkalien Rotfärbung gibt, die durch Ansäuern verschwindet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1948—49. August. [19/6.] Ames, Iowa. Iowa State College.) STEINHORST.

Hermann Leuchs und Ludwig Lock, *Über die Ringbildung bei Spiranen*. (*Über Spirane, VII.*) (Vgl. S. 226.) Die besondere Asymmetrie, die durch ein Spirankohlenstoffatom bewirkt werden kann, ist in einigen Fällen (vgl. u. a. LEUCHS, LEMKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2575; C. 1914. II. 1273) durch die weitere Einführung asymm. Atome in das Molekül nachgewiesen worden. Die Zahl der stereoisomeren Formen erhöht sich unter einem derartigen Einfluß in bestimmter Weise. Das Verf. wollten die Vff. auf das molekülasymm. Bishydrindon- β,β -spiran (I.) anwenden, das in den Carbonylgruppen zwei geeignete Angriffspunkte enthält. Läßt man auf das Spiran 2 Mol. Benzylmagnesiumchlorid einwirken, so erhält man das *Bis- α -benzyl- α -oxyhydrinden- β,β -spiran* (II.), ohne daß weitere Isomere gebildet werden; daneben entstehen das *α -Oxy- α -benzylhydrindenhydrindon- β,β -spiran* (III.) u. ein einfaches Anhydrid des *Bis- α -benzyl- α -oxyhydrinden- β,β -spirans* (entsprechend Formel V.). Die Umsetzung des Spirans mit Phenylmagnesiumbromid liefert ebenfalls nur eine Form des ditertiären Alkohols, des *Bis- α -phenyl- α -oxyhydrinden- β,β -spirans* (IV.), neben wenig eines einfachen Anhydrids (V), das sich glatt aus dem ditertiären Alkohol durch Behandeln mit Acetylchlorid gewinnen läßt. Das Anhydrid des *Bis- α -benzyl- α -oxyhydrindenspirans* gleicht dem der phenylierten Verb. und kann ebenso dargestellt werden. Daher ist in ihnen entsprechend der Formel V. eine Sauerstoffbrücke anzunehmen; sie werden als *Bis- α -phenyl- und Bis- α -benzylhydrinden- β,β -spiran- α,α' -oxyd* bezeichnet. Daß bei der Synthese der ditertiären Alkohole in beiden Fällen nur eine Form entsteht, weist auf den starken Einfluß der räumlichen Verhältnisse hin. Die Konfiguration der unter den drei

möglichen Stereoisomeren bevorzugten Verb. leiten die Vff. in der folgenden Weise ab. Die beiden Ringebenen der Spirane stehen senkrecht aufeinander u. begrenzen, verlängert gedacht, vier Räume. Dies ergibt sich aus der Projektion VI., worin der Schnittpunkt das Spiranatom bedeute, und nur die Substituenten der Fünfringe eingezeichnet sind. Man sieht, daß die eintretenden Phenyl-(Benzyl-)reste am meisten Platz finden werden, wenn sie sich in die diagonalen Räume begeben. Die Reste BrMgO und weiter HO müssen sich dann in demselben Raume, und zwar, wie Projektion VII. zeigt, in großer Nähe befinden. Die leichte Anhydridbildung spricht dafür, daß dies tatsächlich so ist. Die Anordnung an den beiden asymm. Atomen ist die gleiche, also bei der Racemform d,d und l,l. Man kann sie von dem zweiten Stereoisomeren mit derselben Anordnung auf Grund der Nachbarschaft der typischen Hydroxylgruppen als *syn-d,d,l,l*-Form unterscheiden, während jene als *diag.-d,d,l,l*-Form zu benennen ist. Die dritte, die *d,l,l,d*-Form kann man als *vic.*-Verb. bezeichnen. Bezüglich der Stellung der eingetretenen Phenylreste kann man annehmen, daß ihre Ringebenen auf denen des Spirans, woran sie haften, senkrecht stehen. Wahrscheinlich ordnen sie sich zugleich zu den anderen Spiranringebenen parallel an, weil sie so am besten Platz finden. — Bei der Reduktion des Bishydrindonspirans mittels Zinkamalgam und HCl entsteht eine Verb. C₁₇H₁₄O, die als *α,α'-Dehydrobishydrinden-β,β-spiran-α,α'-oxyd* (VIII.) aufzufassen ist. Daneben entsteht das *Bishydrinden-β,β-spiran* (IX.) und ein *KW-stoff* C₁₇H₁₂ (XI.), der mit einem bei der Verwendung von HJ als Reduktionsmittel erhaltenen identisch ist. Dieses Mittel liefert als Hauptprod. neben wechselnden Mengen *β-Benzyl-o-carbonsäurehydrinden* einen mit dem Bishydrinden-β,β-spiran isomeren *KW-stoff* C₁₇H₁₆ (X.); daneben werden zwei *KW-stoffe* C₁₇H₁₂ (XI.) u. C₁₇H₁₄ (XII.) erhalten.



syn-Bis-α-benzyl-α-oxyhydrinden-β,β-spiran (II.). Aus Bishydrinden-β,β-spiran in h. Bzl. mittels Benzylmagnesiumchlorid in absolutem Ä. neben den *α-Oxy-α-benzylhydrindenhydrinden-β,β-spiran* und dem *syn-Bis-α-benzylhydrinden-β,β-spiran-α,α'-oxyd*. Man trennt durch fraktionierte Fällung der warmen Benzollsg.

des Rohprodukt mit PAe. Nadeln mit 3 Mol. Wasser (beim Umkrystallisieren aus A. und dann aus Bzl.), sintert von 159° an, schmilzt bei 167—169°; sll. in Aceton, ll. in Chlf., heißem Eg., zl. in Ä., in A. (1:20); löst sich in konz. H₂SO₄ zunächst mit gelber, schließlich mit roter Farbe. — *α-Oxy-α-benzylhydrindendehydrind-β,β-spiran* (III). Sechsseitige Blättchen aus A., sintert von 174° an, schm. bei 180—182°, ll. in Chlf., zl. in Bzl., Ä., Eg., l. in konz. H₂SO₄ mit grüner Farbe, die bald in Rot übergeht. — *syn-Bis-α-benzylhydrindendehydrind-β,β-spiran-α,α'-oxyd*, C₃₁H₂₆O. Beim Kochen des ditertiären Alkohols mit Acetylchlorid. Prismen, F. 87—89°; meist ll., wl. in h. A. und PAe., k. Eg., l. in konz. H₂SO₄ mit rotgelber Farbe. — *syn-Bis-α-phenyl-α-oxyhydrindendehydrind-β,β-spiran* (IV). Aus dem Bishydrindendehydrind-β,β-spiran in h. Bzl. mittels Phenylmagnesiumbromid in absol. Ä. neben dem Bisphenylhydrindendehydrind-β,β-spiranoxyd. Rechtwinklige Prismen mit 3 Mol. W. aus A., schm. bei 125—130°, erstarrt dann und verflüssigt sich wieder bei 162—164°; die aus Bzl. umkrystallisierte Substanz beginnt bei 130° zu sintern und schm. gegen 149° unter Gasentw.; ll. in Chlf., Ä., w. Eg. und Bzl., swl. in PAe.; l. in konz. H₂SO₄ mit rotgelber Farbe. — *syn-Bis-α-phenylhydrindendehydrind-β,β-spiran-α,α'-oxyd* (V.). Beim Kochen des ditertiären Alkohols mit Acetylchlorid. Sechsseitige Tafeln aus A., F. 95°; swl. in PAe., wl. in A. und Eg., sonst ll.; l. in konz. H₂SO₄ mit rotgelber Farbe. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat wird der ditertiäre Alkohol nicht verändert. — *α,α'-Dehydrobishydrindendehydrind-β,β-spiran-α,α'-oxyd* (VIII.). Beim Kochen des Bishydrindendehydrind-β,β-spirans mit Toluol, HCl u. Zinkamalgam neben Bishydrindendehydrind-β,β-spiran und dem KW-stoff C₁₇H₁₂. Nadeln aus Toluol, sintert von 175° an unter Braunfärbung, schm. bei 197—201°; schm. im Vakuum bei 210 bis 211°; sll. in Ä., ll. in A., h. Bzl., Eg., zwl. in Chlf., swl. in PAe. — *Bishydrindendehydrind-β,β-spiran* (IX.). Rechtwinklige Prismen oder Tafeln aus Methylalkohol, F. 63°; meist sll., weniger l. in PAe., Eg., A. und Methylalkohol. — Beim Erhitzen des Bishydrindendehydrind-β,β-spirans mit HJ (D. 1,96) und rotem P im Rohr auf 125—130° entstehen das *β-Benzyl-o-carbonsäurehydrindendehydrind*, der KW-stoff C₁₇H₁₆ (X.), der KW-stoff C₁₇H₁₂ (XI.) und der KW-stoff C₁₇H₁₄ (XII.). — *β-Benzyl-o-carbonsäurehydrindendehydrind*, C₁₇H₁₆O₂. Nadeln aus Bzl., sintert von 155° an, schm. bei 158—159°. — KW-stoff C₁₇H₁₆ (X.). Nadeln oder Prismen aus Methylalkohol, F. 66—67°; meist sll., weniger l. in Eg., wl. in A. — KW-stoff C₁₇H₁₂ (XI.). Blättchen aus Lg., F. 210°; ll. in Chlf., zl. in Ä., Bzl., Lg., wl. in h. A. und Eg. — KW-stoff C₁₇H₁₄ (XII.). Blättchen aus Aceton, F. 144°; sll. in Chlf., Bzl., zl. in PAe., wl. in Ä., A., Eg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1432—43. 25/9. [12./8.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

Brojendranath Ghosh und Samuel Smiles, *Nitroderivate der Dinaphthathioxine*. *Chlornitrodinaphthathioxin* (Journ. Chem. Soc. London 105. 1748; C. 1914. II. 1108) wird beim Verreiben mit HNO₃ (D. 1,42) zu *Chlornitrodinaphthathioxin-oxyd*, C₂₀H₁₀O₄NClS, gelbe Prismen aus Pyridin + A., F. 268° (Zers.), oxydiert, das bei 1-stünd. Kochen mit Acetylchlorid und etwas Essigsäurephenylester, der das freierwende Cl bindet, wieder zum Ausgangsmaterial reduziert wird. — *Dinitrodinaphthathioxin-oxyd*, aus 5 g Dinaphthathioxin, in einem Gemisch von 20 cem Eg. und 10 cem HNO₃ aufgeschlämmt, bei langsamem Zusatz von 20 cem H₂SO₄ unter Kühlung, gelbe Krystalle aus Pyridin + A., liefert beim Kochen mit Acetylchlorid u. etwas Essigsäurephenylester *Dinitrodinaphthathioxin*, C₂₀H₁₀O₄N₂S, hellorange Prismen aus Pyridin, F. etwas oberhalb 300°. — Ebenso erhält man aus *Isodinaphthathioxin* *Dinitroisodinaphthathioxin-oxyd* u. hieraus *Dinitroisodinaphthathioxin*, C₂₀H₁₀O₄N₂S₂, hellorange Prismen aus Pyridin + A., F. 274—275°. — *Nitroacetyldinaphthathioxin*, C₂₂H₁₂O₂NS, aus 5 g Mononitronaphthasulfoniumchinon beim Auflösen in einer Lsg. von 1 g Camphersulfosäure in 50 cem Acetanhydrid

unter Erwärmen, rote Nadeln aus Pyridin, F. 245—246°; das Oxyd konnte nicht erhalten werden. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1144—48. August. [24/6.] London. Univ. College.) FRANZ.

Charles Stanley Gibson und John Lionel Simonsen, *Die Spaltung des d,l-Tetrahydro- β -naphthachinaldins in seine optisch-aktiven Komponenten.* (Vgl. S. 402.) d,l-Tetrahydro- β -naphthachinaldin läßt sich mittels 0,5 Äquivalent aktiver Bromcampher- π -sulfosäure in neutraler oder schwach saurer, wss. Lsg. in die aktiven Komponenten zerlegen; die Ausbeute ist aber nur klein, da ein mechanisches Gemenge der beiden möglichen Salze, die nur wenig verschiedene Löslichkeit haben, erhalten wird. Die Salze, deren S. und Base gleiches Vorzeichen haben, sind die weniger l. u. können bei der Spaltung rein erhalten werden. — *d,l-Tetrahydro- β -naphthachinaldin*, farblose Prismen aus Methylalkohol, F. 49—50°, Kp.₁₅ 215 bis 216°, Kp.₅ 205—207°, fluoresciert blau, besonders in A. u. Bzl. Pikrat, C₁₄H₁₅N·C₆H₅O₃N₃, gelbe Nadeln mit 2H₂O aus verd. A., F. 100—101°. — *d-Tetrahydro- β -naphthachinaldin-d- α -bromcampher- π -sulfonat*, C₁₄H₁₅N·C₁₀H₁₅O₄BrS, farblose Tafeln aus wss. A., F. 240° (Zers. beginnt bei 233°), swl. in W., l. in A., wird in W. hydrolysiert, fluoresciert stark, $[\alpha]^{29-30}_{5461} = +134,6^{\circ}$ (0,1577 g in 30 cem alkoh. Lsg.). — *l-Tetrahydro- β -naphthachinaldin-l- α -bromcampher- π -sulfonat*, C₁₄H₁₅N·C₁₀H₁₅O₄BrS, $[\alpha]^{29-30}_{5461} = -134,5^{\circ}$ (0,1572 g in 30 cem alkoh. Lsg.). — *l-Tetrahydro- β -naphthachinaldin-d- α -bromcampher- π -sulfonat*, C₁₄H₁₅N·C₁₀H₁₅O₄BrS, Nadeln aus wss. A., F. 240° (nach vorher beginnender Zers.), $[\alpha]^{29-30}_{5461} = +20,6^{\circ}$ (0,1825 g in 30 cem alkoh. Lsg.). — *d-Tetrahydro- β -naphthachinaldin*, C₁₄H₁₅N, farblose Prismen aus Methylalkohol, F. 54,6°, ll. in organischen Fl., $[\alpha]^{29-30}_{5461} = +108,96^{\circ}$ (0,2010 g in 30 cem alkoh. Lsg.), = +157,0° (0,1496 g in 30 cem Lsg. in Bzl.); Chloroplatinat, (C₁₄H₁₅N)₂·H₂PtCl₆, orangefotes Krystallpulver, zers. sich bei ca. 200°, fast unl. — *l-Tetrahydro- β -naphthachinaldin*, C₁₄H₁₅N, $[\alpha]^{29-30}_{5461} = -108,5^{\circ}$ (0,1942 g in 30 cem alkoh. Lsg.). — *d-Benzoyltetrahydro- β -naphthachinaldin*, C₂₁H₁₉ON, farblose Nadeln aus A., F. 198—199°, zl. in A., Aceton, $[\alpha]^{29-30}_{5461} = -587,0^{\circ}$ (0,1086 g in 30 cem alkoh. Lsg.). — *l-Benzoyltetrahydro- β -naphthachinaldin*, C₂₁H₁₉ON, $[\alpha]^{29-30}_{5461} = +587,6^{\circ}$ (0,1053 g in 30 cem alkoh. Lsg.). — *d,l-Tetrahydro- β -naphthachinaldino-d-methylencampher*, C₂₅H₂₉ON = C₁₄H₁₄N·CH : C₁₀H₁₄O, aus 7,5 g d-Methylencampher und 8,1 g d,l-Tetrahydro- β -naphthachinaldin bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen in Eg., farblose Tafeln aus A., F. 182—183°, ll. in Bzl., Eg., $[\alpha]^{29-30}_{5461} = +415,3^{\circ}$ (0,1562 g in 30 cem Lsg. in Eg.) ist kleinster Wert nach Mutarotation, = +412,7° (0,1532 g in 30 cem alkoh. Lsg.), = +351,2° (0,1544 g in 30 cem Lsg. in Bzl.); partiell racemisch (vgl. POPE, READ, Journ. Chem. Soc. London 103. 444; C. 1913. I. 2030); Br und A. erzeugen d-Bromoxymethylencampher u. das Hydrobromid der d,l-Base, C₁₄H₁₅N·HBr, Krystalle aus wss. A., schm. nicht bis 245°. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1148—59. Aug. [25/4.] Trivandrum, Travancore. Südindien. H. H. The MAHARAJA's College. Madras. The Presidency College.) FRANZ.

Ellen Field, *3-Thiolphenanthren und einige seiner Derivate.* 3-Thiolphenanthren, C₁₄H₁₀S, aus 10 g Phenanthren-3-sulfochlorid (WERNER, LIEBIGS Ann. 321. 267; C. 1902. II. 56), 40 g Zn-Staub, 60 cem H₂SO₄ u. 180 cem W. bei 2-stdg. Kochen, rhomboedrische Tafeln aus A., F. 112—113°, Kp.₃ 205—210°; wird in alkal. Lsg. durch Luft zum Disulfid oxydiert. — *Phenanthren-3-disulfid*, C₂₈H₁₈S₂, aus 3-Thiolphenanthren in A. und Jod, Nadeln aus Bzl., F. 165°. — *3-Methylthiolphenanthren*, C₁₅H₁₂S = C₁₄H₉·S·CH₃, aus 5 g 3-Thiolphenanthren, 10 cem CH₃J u. einer Lsg. von 1 g Na in 50 cem A. bei 2-stdg. Erhitzen in einer H-Atmosphäre, Nadeln, F. 100°, Kp.₁₂ 240°. — *3-Phenanthrachinonylmethylsulfon*, C₁₅H₁₀O₄S = C₁₄H₇O₃·SO₂·CH₃, aus 0,5 g 3-Methylthiolphenanthren in 5 cem Eg. bei langsamem Zusatz

von 1 g CrO_3 in wenig Eg. nach jedesmaligem, kurzem Kochen, orange Nadeln aus 90%ig. Eg., F. 280—282° (Zers.), unl. in W., A. — *Diphenanthryl-3-sulfid*, $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{S} = (\text{C}_{14}\text{H}_9)_2\text{S}$, aus dem Pb-Salz des 3-Thiolphenanthrens beim Destillieren unter 2 mm, Nadeln aus Eg., F. 225°, Kp.₂ 360°, unl. in Ä., swl. in Eg. — *3-Acetylthiolphenanthren*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{OS} = \text{C}_{14}\text{H}_9 \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, aus 1 g 3-Thiolphenanthren und 3 ccm Acetylchlorid bei 2-stdg. Erhitzen, Nadeln aus PAe., F. 93°, zll. in A. — *3-Benzoylthiolphenanthren*, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{OS} = \text{C}_{14}\text{H}_9 \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus 1 g 3-Thiolphenanthren und 3 ccm Benzoylchlorid bei 150—160° in 3 Std., Nadeln aus PAe., F. 115°. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1214—17. August. [21/6.] Regent's Park. Bedford College for Women.)

FRANZ.

E. Léger, *Über die Spaltung des β -Nataloins und β -Homonataloins*. Das durch Verseifen des opt.-inakt. β -Pentaacetylnataloins (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1189; C. 1914. II. 38) erhältliche β -Nataloin ist stets schwach opt.-akt., und zwar bald rechts-, bald linksdrehend. Diese Tatsache läßt sich durch die Annahme erklären, daß durch das Umkrystallisieren des β -Nataloins zum Zweck seiner Reinigung eine beginnende Spaltung hervorgerufen wird. In der Tat läßt sich das β -Nataloin durch wiederholte Krystallisation aus 60%ig. A. in *l-Nataloin* vom $[\alpha]_D = -146^{\circ}5$, dem Drehungsvermögen des natürlichen Nataloins, u. ein *d-Nataloin* vom $[\alpha]_D = +63^{\circ}$ spalten. Letzteres entspricht seinem durch weitere Krystallisationen nicht mehr zu steigernden Drehungsvermögen nach einer Verb. aus 5 Mol. d- und 2 Mol. l-Nataloin. Auch in den Fällen, wo die bei der Verseifung des opt.-inakt. Pentaacetylderivates resultierende alkoh. Lsg. direkt mit W. gefällt, eine Krystallisation des β -Nataloins also vermieden wird, tritt die oben erwähnte Spaltung in l-Nataloin und die rechtsdrehende Verb. von d- und l-Nataloin ein. Das β -Nataloin ist demnach rac. — Analog verhält sich das β -Homonataloin. Dieses wird durch Fällen seiner alkoh. Lsg. mit W. oder durch wiederholtes Umkrystallisieren aus 60%ig. A. in *l-Homonataloin* vom Drehungsvermögen des natürlichen Homonataloins und ein *d-Homonataloin* vom $[\alpha]_D = +63^{\circ}$, in welchem eine Verb. von 5 Mol. d- mit 2 Mol. l-Homonataloin vorliegen dürfte, gespalten. Das reine β -Homonataloin ist also gleichfalls rac. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 133—35. [9/8*].)

DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Johs. Schmidt, *Untersuchungen über den Hopfen (*Humulus lupulus* L.)*. VI. *Über den Lupulingehalt in durch Kreuzung hervorgebrachten Hopfenpflanzen*. (V. s. Wehschr. f. Brauerei 32. 109; C. 1915. I. 1212.) Vf. untersuchte den Lupulingehalt der durch Kreuzung erhaltenen Hopfenpflanzen. Aus den Ergebnissen sei folgendes mitgeteilt. Bei einigen Kreuzungsverss. fand der Vf., daß, trotzdem lupulinarme Pflanzen zur Kreuzung verwendet worden waren, die Nachkömmlinge einen höheren Lupulingehalt hatten als die Mutterpflanze. Die Beziehungen zwischen dem Lupulingehalt der Mutterpflanze und dem Durchschnittslupulingehalt der Nachkömmlinge wechseln sehr, je nachdem man mit lupulinreichen oder lupulinarmen Pflanzen zu tun hat (Einzelheiten im Original). (Wehschr. f. Brauerei 32. 193—94. 29/5. 201—3. 5/6. 208—10. 12/6.; Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 11. 165—83.)

SCHÖNFELD.

Johs. Schmidt, *Untersuchungen über den Hopfen (*Humulus lupulus* L.)*. VII. *Die Verwendung von künstlichem Licht bei der Titration der Hopfenharze* (von Svend Höeg Larsen). (Vgl. vorst. Ref.) Der vom Vf. verwendete Titriertisch besteht

aus einem Holzkasten, dessen oberer Deckel durch eine Glasplatte ersetzt ist, die von unten durch eine elektrische Lampe (s. Abb. im Original) erleuchtet ist. Die bei künstlichem Licht durchgeführten Titrationsen der Harzlsgg. lieferten die gleichen Ergebnisse wie bei Tageslicht. (Wchschr. f. Brauerei 32. 218—19. 19/6.; Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 11. 184—87.) SCHÖNFELD.

Johs. Schmidt, *Untersuchungen über den Hopfen (Humulus lupulus L.)*. VIII. Über die Blütezeit von durch Kreuzung erhaltenen Pflanzen. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. berichtet über eine Reihe von Kreuzungsverss. In der Mehrzahl gruppieren sich die Schwesterpflanzen um eine mittlere Blütezeit. Die mittlere Blütezeit der Nachwuchspflanzen ist oft verschieden von der der Mutterpflanzen. (Wchschr. f. Brauerei 32. 225—26. 26/6. 231—32. 3/7.; Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 11. 188—98.) SCHÖNFELD.

F. W. Heyl und J. F. Staley, *Analyse der Wurzeln zweier Echinaceen*. Die Untersuchungsergebnisse der Wurzel von *Brauneria angustifolia* sind bereits S. 666 referiert. Nachzutragen ist, daß die Wurzeln 0,04% eines ambrafarbenen, sehr stark riechenden äth. Öls ergeben. *Brauneria purpurea*. Lg. extrahiert 0,93%, Ä. 1,61% und A. 18,28%. Die lufttrockene Wurzel enthält 10,18% Feuchtigkeit, keine Stärke, 15,6% Pentosane, ca. 29 $\frac{1}{2}$ % rohe Faser, 5,3% Proteine und 6,93% Asche. Der Alkoholextrakt enthält 2% Harz, 3,4% Saccharose und 3,41% reduzierende Zucker. (Amer. Journ. Pharm. 86. 450—55. Okt. 1914. Kalamazov, Mich. The Upjon Comp., Chem. Res. Lab.) STEINHORST.

A. F. Sievers, *Die Keimung des Belladonnasamens*. Es ist bekannt, daß Belladonnasamen sehr unregelmäßig und teilweise überhaupt nicht keimen. Systematische Verss. zur Aufklärung dieses Verhaltens der Samen hatten folgende Ergebnisse: Einw. von Frost beschleunigt das Keimen der Samen. Daher ist es zu empfehlen, die Samen im Herbst zu säen, um ein rasches und zeitiges Keimen derselben im Frühling zu erzielen. Eine Beziehung zwischen der Größe der Samen und ihrer Keimfähigkeit scheint nicht zu bestehen, was aber nicht so zu verstehen ist, als ob keine Beziehung zwischen der Größe der Samen und der Größe und Stärke der aus ihnen entsprossenen Pflanzen bestände. Die schweren Samen sind die besten. Die Keimfähigkeit der leichten Samen ist eine sehr geringe. Die Abscheidung dieser unfruchtbaren Samen kann sehr leicht dadurch erfolgen, daß man die Samen in W. wirft u. die nicht untersinkenden entfernt. Das Verhältnis zwischen leichten und schweren Samen schwankt bei der einzelnen Pflanze stark. Die Ursache mag in einem sorglosen Sammeln der Beeren zu suchen sein, da unreife Beeren leichte und wertlose Samen enthalten. Wichtig ist auch die Frage des Trocknens. Die Beeren müssen in dünner Schicht in einem luftigen Raume getrocknet werden, um die Schimmelbildung auf das geringste Maß herabzudrücken. Wahrscheinlich ist aber in jeder voll entwickelten Beere ein gewisser Prozentsatz an nicht keimfähigen Samen vorhanden. Die Farbe scheint kein Kriterium der Güte der Samen zu bilden. Behandlung der Samen mit H₂SO₄ von verschiedener Konzentration und Zeitdauer beeinflusste die Keimfähigkeit der Samen im Gegensatz zu den Angaben anderer Forscher nicht merklich. Dagegen erwies sich die Behandlung der Samen mit H₂O₂ von Vorteil. Die besten Ergebnisse wurden bei 18—24-stünd. Einw. einer 60%ig. Lsg. des käuflichen H₂O₂ erzielt. Das Kratzen der Samenschale durch Schütteln der Samen mit Glaspulver oder Reiben derselben mit Schmirgelpapier wirkt weit weniger günstig als die H₂O₂-Behandlung. (Amer. Journ. Pharm. 86. 483—505. November 1914.) DÜSTERBEHN.

H. Fühner und M. Rehbein, *Untersuchungen über die Darmwirkungen des Colchicins*. Das Colchicin bewirkt am isolierten Darm von Katzen und Kaninchen

Tonusabfall und Verkleinerung der Pendelbewegung. Irgend welche erregende oder erregbarkeitssteigernde Wrkg. läßt sich am isolierten Darm nicht feststellen. Es unterscheidet sich also in dieser Hinsicht vom *Muscarin* (Cholinmuscarin), welches am Katzendünndarm in Konzentrationen von 1:20000000 deutlich erregend wirkt. Die Wrkg. ähnelt vielmehr der des Atropins oder Adrenalins und ist entweder als periphere, fördernde Sympathicusreizung oder als direkte Muskellähmung aufzufassen. Am Darm in situ konnte bei graphischer Registrierung keine konstant auftretende Veränderung der Darmtätigkeit unter Colchicinwrkg. gesehen werden. Die von JACOBY (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 27. 119) beschriebene erregbarkeitssteigernde Wrkg. des Colchicins beruht wahrscheinlich auf einer gesteigerten Peristaltik auf Grund der lokalen Gefäßwrkg. des Giftes. Lähmung des Darmvagus bewirkt Colchicin nicht. Im Unterhautzellgewebe und der Bindehaut des Auges verursacht Colchicin lokale Hyperämie, ebenso schon in kleinen Dosen an der Schleimhaut von Magen und Dünndarm. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 79. 1—18. 19/8. Freiburg i. Br. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Walter Straub, *Digitaliswirkung am isolierten Vorhof des Frosches*. (Nach Verss. von S. YAGI.) Es wurden die Wrkg. von Digitoxin cryst. MERCK und von Strophanthin BOEHRINGER am isolierten Vorhof des Froschherzens studiert. Die letale Giftdosis ist für den Vorhof mindestens 10 mal größer als für den Ventrikel. Bezüglich der anderen Wrkgg. auf die Vorhoftätigkeit und auf die elektrischen Erscheinungen vgl. das Original. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 79. 19—29. 19/8. Freiburg i. Br. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Leon A. Ryan, *Die Arsenverteilung im Lebergewebe in Vergiftungsfällen*. Aus den angestellten Verss. folgt, daß der *Arsengehalt*, subcutan eingespritzter oder durch den Mund eingeführter l. Arsenverb. einheitlich im Gewebe der Leber verteilt ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1959—60. Aug. [14/6.] Philadelphia. Univ. of Pennsylvania. ROBERT HARE Lab. of Chem.) STEINHORST.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Fritz Ditthorn, *Beitrag zur Trinkwassersterilisierung mit Chlor*. (Vergl. G. WESENBERG, Hygien. Rdsch. 25. 273; C. 1915. I. 1333.) Verss., welche mit einem von den Elberfelder Farbenfabriken hergestellten hochprozentigen Chlorpräparat als Sterilisationsmittel u. Ortizon als Entchlorungsmittel angestellt wurden, führten zu günstigen Ergebnissen. 0,2 g des Chlorpräparates, in 1 l W. gelöst, führten auch bei sehr hohem Keimgehalt innerhalb 10 Minuten zur völligen Sterilisation. Durch Zusatz von 0,4 g Ortizon nach beendigter Desinfektion wurde der Chlorgeruch nach 1—2 Minuten vollständig beseitigt. Das so behandelte W. war leicht getrübt, aber ohne störenden Beigeschmack. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 1127. 16/9. Berlin. Medizinalamt d. Stadt.) BORNSKI.

Henry D. Dakin, *Über gewisse chlorhaltige, antiseptische Substanzen, geeignet für die Behandlung von Wunden*. Eine Hypochloritlsg. von konstanter Zus., welche stark baktericide Eigenschaften besitzt, dabei aber wenig giftig ist u. die Gewebe nur wenig reizt, wird in folgender Weise erhalten: Man mischt 200 g Chlorkalk mit einer Lsg. von 140 g Soda in 10 l W., gießt nach 30 Min. die klare Fl. ab und setzt so viel Borsäure hinzu bis die Rk. Phenolphthalein gegenüber sauer oder neutral ist. Bei einer derart verd. Lsg. ist ein Überschuß an Borsäure ohne Nachteil, bei konzentrierteren Lsgg. ist ein solcher zu vermeiden. Diese Hypochloritlsg.

tötet bei einer Konzentration von weniger als 1 : 500000 Staphylokokken in 2 Stdn., während in Ggw. von Serum dieses Ergebnis erst bei einer Hypochloritkonzentration von 1 : 1000—1 : 2500 erreicht wird. Nach dem CARRELSchen Verf. angewandt, ist diese Hypochloritlg. ein wirksames Mittel bei der Behandlung infizierter Wunden.

Sie besitzt außerdem die Fähigkeit, das abgestorbene Gewebe zu lösen, und in gewissem Maße blutstillend zu wirken.

Wahrscheinlich beruht diese Wrkg. der Hypochlorite auf der Ggw. von Chlor, welches die H-Atome der NH-Gruppen der Eiweißstoffe unter B. von chlorierten Aminen ersetzt. Eine große Reihe derartiger Verbb. ist vom Vf. in Gemeinschaft mit J. B. COHEN dargestellt u. untersucht worden. Die besten Resultate lieferten die Na-Salze der Sulfochloramide der aromatischen Reihe, insbesondere diejenigen des *Benzolsulfochloramids*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NNaCl$, und *p-Toluolsulfochloramids*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NNaCl$. Diese Verbindungen sind starke Antiseptica und nur sehr wenig giftig; ihre wässerigen Lsgg. können zur Wundbehandlung in weit stärkerer Konzentration (bis zu 4%) angewandt werden, als die Hypochloritlösungen. Diese Verbindungen lösen abgestorbenes Gewebe nicht mehr und dürfen wegen ihrer hämolytischen Wirkung nicht intravenös eingespritzt werden. Das Na-Salz des *p-Toluolsulfochloramids* tötet in einer Konzentration von weniger als 1 : 1000000 den *Bacillus perfringens* in wss. Suspension in 2 Stdn., während in Ggw. von Pferdeserum eine Konzentration von 1 : 2500—1 : 5000 zur Erreichung der gleichen Wrkg. erforderlich ist. *Staphylokokken* werden durch eine Konzentration von 1 : 1000000, bzw. 1 : 2000, der *Bacillus pyocyaneus* durch eine Konzentration von 1 : 100000, bzw. 1 : 1500 in 2 Stdn. getötet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 150—53. [9/8.*]) DÜSTERBEHN.

G. Bümmering, *Über das Schwefeln von Würsten*. Der Vf. macht auf die Unzulässigkeit des Behandelns von Würsten mit SO_2 aufmerksam. (Chem.-Ztg. 39. 678. 8/9. Bonn.) JUNG.

Roßmann und Mayer, *N-Brot, ein Kraftbrot. Nährhefebrot — eiweißreiches Brot*. Vf. versuchten, durch Zusatz von Nährhefe eine Eiweißanreicherung im K-Brot zu erzielen. Die Verss. wurden mit einem sehr guten Erfolge gekrönt, indem es gelang, ein eiweißreiches, wohlschmeckendes Nährhefebrot herzustellen. (Dtsch. Essigind. 19. 240—41. 24/9. Lab. des Vereins der Stärkeinteressenten.)

SCHÖNFELD.

A. Beythien und H. Hempel, *Über die Tätigkeit des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden im Jahre 1914*. Es wurden 7458 Proben untersucht gegen 9210 im Vorjahre. Beanstandet wurden 12,95% gegen 14,8% im Vorjahre. — Fleisch und Wurst. Ein als Zeolith bezeichnetes Konservierungsmittel erwies sich als ein Gemisch von phosphorsaurem und benzoesaurem Na, welches unter dem Namen „*tho Seeths Hacksalz*“ in den Handel gebracht wird; dem Präparat waren noch 4,16% kryst. Natriumsulfid zugesetzt worden. Eine Probe Hackfleisch war zum Teil durch einen Teerfarbstoff, zum Teil durch Paprika gefärbt worden. Eine Probe Appetitsild enthielt 0,24% Borsäure, zwei Proben Gelatine, welche bei der Wurstbereitung verwendet werden sollten, enthielten 0,095 und 0,099% SO_2 . — Milch und Molkereierzeugnisse. *Alpenmilchtabletten* enthielten neben 32,54% Casein nur 1,66% Fett. Eine *Apfelmilch* enthielt 33% W., 6,23% in W. Unl., 1,94% Fett, 1,13% Asche, 0,75% Äpfelsäure, 54,20% Gesamtzucker, als Invertzucker bestimmt, bzw. 33,36% Zucker, direkt als Glucose bestimmt. *Thalysia-Molkenmilch* erwies sich als ein aus abgerahmter Milch unter Zuckerzusatz hergestelltes Prod. *Gehärtetes Baumwollsaamenöl* zeigte eine Jodzahl von 54,85 und

gab weder die für das fl. Öl charakteristische HALPHENSche Rk., noch diejenige von BAUDOIN und SOLTSIEN.

Mehl- und Müllereierzeugnisse. Ein *Suppenmehl Roggena* erwies sich als gewöhnliches Roggenmehl, welches möglicherweise durch Dämpfung in geringem Maße aufgeschlossen war. — Brot- und andere Backwaren. Die Zus. des sog. *Yoghurtgesundheitsbrot*es war folgende. W.: 39,83%, Protein: 5,91%, Fett: 0,27%, Asche: 1,55%, Milchsäure: 0,58%. Sog. *Calciumbrot* enthielt 3,14% Gesamtasche, darin 0,28% CaO, 2,88% Asche des in W. l. Anteiles, darin 0,13% CaO, entsprechend 0,26% CaCl₂. — *Schaumpulver*, eine zum Zuckerschäumen in der Konditorei benutzte M., bestand im wesentlichen aus Albumosen, die durch SO₂ gebleicht waren. — Bowlen. Die als alkoholfreie Pfirsich-, Erdbeer-, Ananas- und Fruchtweinbowle bezeichneten Prodd. besaßen durchweg eine überaus mangelhafte Beschaffenheit und bestanden meist aus einer mit etwas Fruchttäther aromatisierten Zuckerlsg. Das gleiche gilt von den nachgemachten Fruchtschaumweinen. — Honig. *Brosia*, Dresdner Honigpulver, bestand aus einem Gemisch von Rohrzucker mit etwas Weinsäure, Teerfarbe und Aromastoffen. *Milchonin* erwies sich als ein Gemisch von Kunsthonig mit Magermilch. — Kaffee. Eine Kaffeessenz erwies sich als wss. Lsg. von Zuckercouleur, eine Kaffeessenz in fester Form ebenfalls als Zuckercouleur. Die untersuchten, für Liebesgaben bestimmten Kaffeepräparate waren größtenteils grob verfälscht, sämtlich aber viel zu teuer.

Kakao und Schokolade. *Schokosana* enthielt neben Kakao und Trockenmilch erhebliche Mengen von Kartoffel-, Weizen- und Leguminosenmehl. *Nährkakao* (Milch-Liesl), für Liebesgaben bestimmt, bestand nur zu 1/8 aus Kakao, zu 5/8 aus Rohrzucker und Milchpulver. *Kriegspulver* bestand zu ca. 50% aus Zucker, zu je 20% aus Kakao u. Hafermehl u. zu 10% aus Malzextrakt. — Soda, Seife, Waschmittel. Eine *Wasserglasseife* enthielt 67,60% W., 13,28% Fettsäuren, 5,88% Soda, 0,07% SiO₂ und 9,36% NaCl, also kein Wasserglas.

Geheimmittel. *Französische Menstruationstropfen* „Princesse“ und *Menstruationstropfen* „Curo!“ bestanden aus Lsgg. von etwas Nelkenöl in verd. A. *Menstruationstee* „Gloria“ erwies sich als das zerkleinerte Kraut von *Cnicus benedictus*. Ein Asthmamittel bestand aus einer mit Zuckersirup versetzten auisölbaltigen Ammoniakflüssigkeit. *Pertussin* erwies sich als eine Lsg. von Thymianextrakt in W. mit Zusatz von 44% Zucker. *Tuckers' Asthmamittel* enthielt neben Nitrit 0,7% Cocain, aber kein Atropin. *Reaktolbrunnen 2 und 5* (in Tablettenform) enthielten neben anorganischen Salzen Stärke, Brunnen 5 außerdem Phenolphthalein. *Helmonextrakt* erwies sich als ein wss. Auszug indifferenten Vegetabilien. *Trinkerheil* bestand lediglich aus gepulverter Enzianwurzel, *Trunksuchtpulver* „Coladin“ aus 2 Päckchen, von denen das eine ein Gemisch von 48,87% NaHCO₃ mit Zucker und einem Wurzelpulver (Enzian?), das andere ein solches von 67% NaHCO₃, 20% Weinsäure, 7% Schwefelblumen und 6% Enzianpulver enthielt. *Nerventropfen* „Bonal“ erwies sich als verd.-alkoh. Lsg. von Baldrian-, Zimt- u. Nelkenöl. *Dr. Spitznagels Universalnagenpulver* war ein Gemisch aus 92% NaHCO₃, 6% Zucker, 1,5% NaCl und 0,5% Eiweiß (Pepsin?). *Valdapistillen* enthielten Eucalyptol und Menthol in einer aus Gummi und Zucker bestehenden Grundmasse. *Dermotherma*, ein für die Truppen bestimmtes Mittel gegen Hautkälte, bestand aus einer Seifenlsg., welche neben einem Parfüm Campher enthielt. *Pfeiffers Reichsnahrung mit Eisen* ist eine Mischung von Malzextrakt mit Eisen. *Grandiosa* ist ein Gemisch aus Kakao, Zucker, Getreide- und Leguminosenmehl, dem vielleicht geringe Mengen sog. Nährsalze zugesetzt sind. *Zehr-Majaminmilch* erwies sich als halbfestes Gemisch von Kartoffelstärke, W., NaCl, Magermilchquark und Milchsäure. *Majapan* ist ein mit einem weißen Pulver, bestehend aus Magermilchpulver, Zucker und Na₂CO₃, gefülltes Waffelgebäck. *Opukolikotropfen* erwiesen sich als

eine Lsg. von äth. Ölen und Campher in ammoniakhaltigem, verd. A. *Fichtennadelbad* „*Santas*“ bestand aus einer Lsg. von Coniferenöl mit oder ohne Seifenzusatz in A. *Ozonreicher Waldduft* erwies sich als eine Lsg. von 28% Kiefernadelöl in 88%ig. A. *Formlution A* erwies sich als eine aromatisierte wss. Lsg. von Seife und Formaldehyd. *Antiformin* bestand aus einer wss. Lsg. von NaOCl und überschüssigem NaOH. *Sifural H und B* erwiesen sich als Kresolseifenlsg., bezw. Formalinseife. (Pharm. Zentralhalle 56. 195—99. 13/5. 213—18. 20/5. 245 bis 249. 3/6. 260—64. 10/6. 300—2. 24/6. 321—22. 1/7. 332—37. 8/7. 349—53. 15/7. 372—76. 22/7. 390—92. 29/7. 428—32. 12/8. Dresden.) DÜSTERBEHN.

Medizinische Chemie.

P. Gensler, *Über die Verteilung des Neuronal, Bromural und Adalins im Organismus*. (Vgl. S. 90.) Zur richtigen Feststellung der Verteilung eines Narcoticums zwischen dem Gehirn einerseits und der übrigen Körpermasse andererseits wurde vom Vf. für die Körpermasse nur das wirklich funktionierende und so auch narkosefähige Protoplasma in Betracht gezogen. Die Gewichte von Haut, Knochen, Magendarm- und Blaseninhalt wurden also vom Körpergewicht abgezogen. Zur Best. des Hynoticums — Neuronal, Bromural, Adalin — im Gehirn wurde das auf dem Wasserbad vorgetrocknete Gehirn, zerschnitten mit 55% seines Gewichtes wasserfreiem Na_2HPO_4 vermischt, im Exsiccator vollständig getrocknet und 8 Stdn. mit Ä. extrahiert. Der Ä.-Extrakt wurde unter Zugabe von etwas KOH verascht und auf Br-Gehalt untersucht. Berücksichtigt man die gesamte resorbierte Menge der einzelnen Hypnotica in ihrer Beziehung zum Gehalt des Gehirns an denselben, so ergibt sich eine ziemliche Konstanz der Verhältnisse. Es beträgt beim Neuronal der prozentuale Gehalt des Gehirns im Mittel 1,4% des resorbierten, beim Bromural 1,7%, beim Adalin 1,1%. Abweichungen von den Mittelwerten erklären sich aus den verschiedenen absoluten Gehirngewichten. Trotzdem also der weitaus größte Teil des Narcoticums im übrigen Körper und im Blut verteilt ist, so ergibt sich doch für das Gehirn die relativ größte Adsorptionsfähigkeit. Auf 100 g Gehirn entfallen im Mittel fast zweimal soviel der betreffenden Hypnotica als auf 100 g des gesamten übrigen Protoplasmas, Blut inbegriffen. Bei der Einw. auf das Gehirn findet keine Zerstörung der Substanzen statt. Von dem schwächer wirkenden Hypnoticum, das in großen Dosen gegeben werden muß, um die gleiche Schlaftiefe zu erzielen, findet sich ein entsprechend größerer Anteil im Gehirn. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 79. 42—54. 19/8. Zürich. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

A. Fröhlich und H. H. Meyer, *Untersuchungen über den Tetanus*. Verss. an Katzen, Hunden, Kaninchen, Fröschen mit *Tetanusgift* und mit *Strychnin* zur Aufklärung des Wesens der Tetanusvergiftung. Bezüglich der ermittelten Feststellungen und ihrer Deutung muß auf das Original verwiesen werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 79. 55—92. 19/8. Wien. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

Stuber, *Zur Theorie der Gruber-Widalschen Reaktion*. Das Agglutinationsphänomen sollte experimentell erforscht und die GRUBER-WIDALSche Rk. auf ihre Spezifität geprüft werden. Eine ausschlaggebende Rolle für die immunisatorischen Vorgänge im Organismus wird den Fettstoffen zugeschrieben. Um diese aus den Bakterienleibern zu gewinnen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Die besten Resultate wurden erhalten bei völligem Aufschluß des Eiweißmoleküls durch Pepsin- und nachfolgender Trypsinverdauung. Die Fette wurden durch wieder-

holtes Lösen in Ä. und Pae. gereinigt. Sie waren, abgesehen von den aus Diphtheriebacillen gewonnenen, meist fest. Es wurde in der Weise vorgegangen, daß einmal Emulsionen von den Fetten mit physiologischer NaCl-Lsg., ferner die entfetteten Rückstände u. schließlich die unausgeschüttelten Verdauungsrückstände auf Agglutininbildung im Tierkörper untersucht wurden. Es ergab sich übereinstimmend in allen Verss., daß die Fettemulsion und die unausgeschüttelten Rückstände starke Agglutininbildung, der Rückstand schwache, bezw. keine Agglutininbildung auslösten. Ferner bewirkten nicht nur die Fette der Typhusbacillen diese starke Agglutination, sondern auch die Fette der Staphylokokken, Tuberkel- und Diphtheriebacillen riefen ebenfalls, wenn auch etwas schwächere, Agglutination der Typhusbacillen hervor. Auf Grund dieser Verss. wird der Schluß gezogen, daß die durch Zerfall der Bakterien frei werdenden Agglutinogene als Fettsubstanzen anzusprechen sind, u. daß die GRUBER-WIDALSche Rk. nur in beschränktem Sinne als spezifisch gelten kann. — Es gelang ferner, durch subcutane Injektion von 10%igen NaCl-Lsgg. bei völlig infektionsfreien Individuen eine positive GRUBER-WIDALSche Rk. hervorzurufen. Die Agglutinogene lösen demnach mittels des Nervensystems, wahrscheinlich des Sympathicus, die Agglutininbildung aus. Es gibt eine optimale Konzentration der Fettsubstanzen, um die stärkste Agglutination zu bewirken. Diesseits und jenseits des Optimums bewirken dieselben Substanzen entgegengesetzte Wirkungen. — Aus mehreren Verss. ging hervor, daß auch die Agglutinine im chemischen Sinn als Fettsubstanzen angesprochen werden müssen. (Münch. med. Wchschr. 62. 1173—74. 31/8. Freiburg i. Br. Med. Klinik.)

BORINSKI.

R. Link, *Einnahme von NaCl, ein Mittel zur Verminderung der Schweißbildung bei Phthisikern und auf Märschen und zur Verhütung von Magenstörungen bei Anstrengungen und Hitze*. Von der Annahme ausgehend, daß der Körper durch reichlichen Schweißverlust an NaCl verarmt, u. hierdurch Mattigkeit usw. hervorgerufen wird, wurde versucht, durch innere Gaben von NaCl diese Wrkg. zu parallelisieren. Der Erfolg war meist günstig. (Münch. med. Wchschr. 62. 1214 bis 1215. 7/9. Pforzheim.)

BORINSKI.

Pharmazeutische Chemie.

O. Tunmann und **E. Senft**, *Pharmakognostische Rundschau*. (Vgl. S. 670.) Fortsetzung des III. Berichtes über den Stand im Jahre 1913. (Pharm. Post 48. 669—70. 21/8. 681—83. 25/8. 709—10. 4/9. 721—22. 8/9. 729—31. 11/9. 761—62. 22/9. Bern u. Wien.)

PFLÜCKE.

C. Mannich und **B. Kather**, *Zinkpaste „Merz“*. — *Salicylzinkpaste „Merz“*. Die Zinkpaste besteht zu je 25% aus ZnO und Weizenstärke, zu 10% aus Talkum, sie enthält ferner etwa 2% W. und etwa 38% einer gelben, nicht ausschließlich aus Mineralfett bestehenden und der gelben Vaseline nicht gleichenden Fettmasse. Auf den vermutlichen Gehalt an Eiweißstoffen, Milchsucker und Traganth, auf den das als Bestandteil angegebene Serol (DRP. Nr. 281575) schließen läßt, wird noch zurückzukommen sein. — Die Salicylzinkpaste enthält außerdem rund 2% Salicylsäure und entspricht im übrigen der Zinkpaste „Merz“. (Apoth.-Ztg. 30. 418—19. 28/7. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Hans Hirschfeld, *Erfahrungen mit Digifolin-Ciba*. Das Präparat enthält die gesamten therapeutisch wirksamen Glucoside von Folia digit. in natürlichem

Mischungsverhältnis. Die Anwendung erfolgte intravenös, intramuskulär oder subcutan ohne unangenehme Reizerscheinungen. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 1065 bis 1066. 2/9. Berlin.) BORINSKI.

Karl Abel, *Acetonvaginalkugeln bei der Behandlung chronisch entzündlicher Adnexerkrankungen*. Das Präparat stellt eine Kombination des Alsols mit dem tertiären Trichlorbutylsalicylsäureester dar. Es wird wegen seiner desinfizierenden und schmerzstillenden Wrkg. empfohlen. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 1067. 2/9. Berlin.) BORINSKI.

Blind, *Kriegschirurgische Erfahrungen mit Pellidol*. (Vgl. KOTTMAIER, Berl. klin. Wehchr. 52. 243; C. 1915. I. 1221.) Auf Grund sehr günstiger Erfahrungen wird die Verwendung des Pellidols in Form 2%iger Salbe empfohlen. (Münch. med. Wehchr. 62. 1229—31. 7/9. Polzin. Reservelazarett.) BORINSKI.

Th. Herzog, *Chineonal als Wehenmittel*. Das Präparat ist eine Kombination von Chinin und Veronal (Hersteller: E. MERCK). In 70—75% der behandelten Fälle wurde eine günstige Wrkg. beobachtet. (Münch. med. Wehchr. 62. 1279—81. 21/9. Basel. Frauenspital.) BORINSKI.

Fiedler, *Über granulierendes Wundöl Knoll*. Es wird über günstige Erfahrungen mit dem KNOLLSchen Präparat berichtet. (Vgl. ROST, S. 426.) (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 1162. 23/9. Düsseldorf. Reservelazarett Marien-Hospital.) BORINSKI.

Analytische Chemie.

E. M. Chamot und C. M. Sherwood, *Studien über die Kulturmedien für die bakteriologische Wasserprüfung*. Teil II. *Lactose-Peptonnährböden*. (Teil I S. 635.) Bei der Vergärung von Lactose durch Bakterien aus Schmutzwasser, menschlichen oder tierischen Fäkalien, sowie Reinkulturen von B. coli-Gruppen wächst das gesamte Vol. des gebildeten Gases bis zu einem bestimmten Maximum gemäß der Konzentration an verwendetem Pepton, Fleisch, Leber oder Fleischextrakt. Die Zus. des gebildeten Gases ist abhängig von der Konzentration der verwendeten N-haltigen Substanz. Der Zusatz von 0,5—1% KCl zu dem Lactose-Peptonnährboden wirkt befördernd auf die Vergärung, und werden in diesem Falle einheitlichere Resultate erhalten. NaCl wirkt nicht so charakteristisch. Die günstigsten Resultate erhält man bei einem Lactosegehalt von 0,6—1%. Neutrale Nährböden ergeben geringere Gasmengen als saure. Nährböden, die eine Säuremenge, die 1% n. HCl äquivalent ist, enthalten, vergären bedeutend schneller und ergeben in viel kürzerer Zeit bestimmte Resultate. Die Gasverhältnisse des Organismus der B. coli-Gruppe hängen von der Peptonkonzentration, bezw. der der verwendeten N-haltigen Substanz ab. Der Zusatz von Fleischsaft zu Peptonnährböden ist vorteilhaft bei niedrigen Peptonkonzentrationen, die Rkk. dieser Nährböden ändern sich aber bald. Ein sehr empfindlicher Nährboden, der einheitliche Resultate u. große Gasmengen ergibt, enthält 3—4% Pepton, 0,8% Lactose, 0,6% HCl und eine Säuremenge äquivalent 1% n. HCl. Derartige Nährböden ändern sich wenig beim Aufbewahren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1949—59. August. [17/6.]* CORNELL Univ. Dept. of Chem. Lab. of Sanitary Chem.) STEINHORST.

Jan Smit, *Sauerstoffbestimmung im Wasser*. (Vgl. S. 201.) Weitere Verss. bestätigten die früher gemachten Beobachtungen. (Chemisch Weekblad 12. 819—22. 11/9. Groningen.) SCHÖNFELD.

A. Bolland und E. Nobel, *Über die Anwendbarkeit des Ninhydrins in der Maßanalyse*. Wenn eine wss. Peptonlsg. mit wss. Ninhydrinlsg. (Triketohydrindenhydrat) gekocht wird, so erhält man eine hellblaue, bezw. blauviolette Färbung. Diese Rk. verschwindet nach Zugabe von einer entsprechenden Menge von Salzsäure, die der Peptonmenge ungefähr proportional ist. Verss., die Ninhydrinlsg. für die quantitative Best. von koagulierbarem Eiweiß im Harn und Eiereiweiß zu verwerten, ergaben kein brauchbares Resultat. Der Ninhydrinpeptonfarbstoff ist gegen Natronlauge beständig, in Ggw. von SS. entfärbt es sich. Der *Ninhydrinfarbstoff* kann für die *Titration von HCl und HNO₃* verwendet werden, mit H₂SO₄ erhält man keine scharfen Resultate, Essigsäure u. Citronensäure ergaben negative Resultate. (Chem.-Ztg. 39. 727. 25/9. K. K. Reservespital. Trencsén.) JUNG.

A. Gutbier, *Die analytische Chemie der Metalloide*. Fortschritte im Jahre 1914. (Chem.-Ztg. 39. 597—98. 7/8. 622—25. 18/8. 635. 21/8. 650—52. 28/8. und 675 bis 678. 8/9.) JUNG.

J. Bodnár, *Chemische Zusammensetzung und Wertbestimmung von Schwefelkalkbrühe*. Der Vf. hat ein Verf. zur Best. der einzelnen Bestandteile der Schwefelkalkbrühe ausgearbeitet, das darauf beruht, daß Polysulfide mit AgNO₃ unter Abscheidung von S Ag₂S bilden, und Thiosulfat mit AgNO₃ unter B. von Ag₂S und H₂SO₄ reagiert. (Chem.-Ztg. 39. 715—16. 22/9. Chem. Lab. d. K. Ungar. pflanzenphysiol. u. phytopathol. Inst. Magyaróvár.) JUNG.

J. D. Filippo und W. Adriani, *Chlorbestimmung im Brot*. (Vgl. S. 809.) Zu 5 g Brot gibt man aus einer Bürette in einem 50 ccm-Kolben verd. HNO₃ hinzu bis zur Marke. Nach kräftigem Schütteln wird in 20 ccm Filtrat das Cl nach VOLHARD bestimmt. (Chemisch Weekblad 12. 805—7. 4/9. s'Gravenhage.) SCHÖNFELD.

O. L. Barnebey, *Die Bestimmung von Ferroeisen in Silicaten durch Dichromattitration*. Die Konzentration an S. ist bei der Titration kleiner Eisenmengen mit Dichromat möglichst niedrig zu halten, Ferrieyanid wird als Indicator verwendet. Bei größeren Konzentrationen ist FeCl₃ zur Erlangung einer stärkeren Farbänderung zuzusetzen. Borsäure verhindert den Einfluß der Flußsäure bei der Dichromattitration des *Ferroeisens*, und erhält man daher durch Zugabe dieser S. zu der Flußsäureextraktion der Silicate Lsgg., in welchen das Ferroeisen mittels Dichromat, bei Verwendung von Ferrieyanid als Indicator, genau titrimetrisch bestimmt werden kann (vgl. S. 632). (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1829—35. Aug. [31/5.] Madison, Univ. of Wisconsin, Dept. of Chem.) STEINHORST.

Emmerich Selch, *Das Glühen von Eisenoxyd bei der gravimetrischen Eisenbestimmung*. Beim Glühen von *Eisenoxyd* müssen reduzierende Einflüsse der Flammengase ferngehalten werden. Es darf darum die Flamme den Tiegel nicht völlig einhüllen, so daß sie über den Tiegelrand hinausreicht, und der Tiegel ist so weit offen zu halten, daß genügend Luft zum Tiegelinneren Zutritt hat. Wird diese Vorsichtsmaßregel beobachtet, so besteht gegen die Anwendung von Gebläsehitze kein Bedenken, sie ist sogar zu empfehlen, da zu schwaches Glühen zu hohe Werte liefert. (Ztschr. f. analyt. Ch. 54. 457—63. 31/8. [Juni.] Chem. Lab. d. K. K. Kunstgewerbeschule. Wien.) JUNG.

C. Ramsauer, *Über die Analyse radioaktiver Substanzen durch Sublimation*. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß man die in der zu untersuchenden Substanz angesammelten Zerfallsprodd. der radioaktiven Emanationen durch kräftiges

Erhitzen (1150°) unter bestimmten gleich bleibenden Versuchsbedingungen auf eine kalte Oberfläche sublimiert, dann ihre Abklingungskurve ermittelt und diese durch Vergleich mit den charakteristischen Kurven der reinen Substanzen analysiert. Die Versuchsbedingungen sind hierbei so gewählt, daß die drei „Grundkurven“ einen möglichst verschiedenen Charakter zeigen. Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm 20\%$. Die Anwendung des Verf. auf die Analyse des *Thermalschlammes* der Kreuznacher Quellen ergab, auf die Tonne berechnet, folgende Werte: 1,73 mg Radium, $1,88 \times 10^{-6}$ mg Thorium X, $4,80 \times 10^{-6}$ mg Aktinium X. Die Übereinstimmung der Resultate mit den Ergebnissen der genaueren Emanometermethode (1,84 mg Ra die Tonne) ist genügend. (Le Radium 11. 100—7. April [25/4.] 1914. Heidelberg. Univ. Radiol. Inst.)
BUGGE.

M. Perelstein und J. Abelin, *Über eine empfindliche klinische Methode zum Nachweis des Quecksilbers im Harn*. 500 ccm Harn werden in einem Literkolben unter Zusatz von 10 ccm konz. HCl zum Sieden erhitzt, 1 Minute gekocht und abgekühlt. Dann werden 5—6 ccm NH_3 -Lsg. oder einige ccm Natronlauge, darauf 20—25 g Natriumacetat und 10 ccm 10%ige Ferrichloridlsg. zugesetzt, nochmals zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und der Nd. mit wenig h. W. nachgewaschen. Der feuchte Nd. wird in wenig konz. HCl gelöst, das Hg in der bekannten Weise auf Cu niedergeschlagen und als Quecksilberjodid identifiziert. (Münc. med. Wchschr. 62. 1181—83. 31/8. Bern. Mediz.-chem. u. Pharmakolog. Inst. d. Univ.)
BORINSKI.

J. F. Sacher, *Zur chemischen Bewertung des Vanillins*. (Vgl. BOEHRINGER & SÖHNE, Chem.-Ztg. 39. 31; C. 1915. I. 366.) Die Methode des Vfs. zur Prüfung von Vanillinen beruht auf der Tatsache, daß sich Vanillin in alkoh. Lsg. mit n. KOH oder NaOH mit Phenolphthalein scharf titrieren läßt, wobei der H der OH-Gruppe quantitativ durch Alkalimetall ersetzt wird. Eine Lsg. von 0,5 g in 100 ccm absol. A. wird mit $\frac{1}{10}$ -n. alkoh. KOH titriert. Eine Verfälschung des Vanillins läßt sich nach dieser Methode sicher feststellen, und zwar können Zehntel-% von Fremdstoffen ermittelt werden. (Deutsche Parfümerie-Ztg. 1. 187—88. 25/8. Düsseldorf.)
SCHÖNFELD.

Raym. van Melckebeke, *Beiträge zur quantitativen Bestimmung von Zucker durch Reduktion von Kupferreagenzien*. Das in üblicher Weise niedergeschlagene Cu_2O wird nach Waschen mitsamt Filter in eine Pt-Schale gebracht und der Nd. durch einige Tropfen HNO_3 gel. Nach Auswaschen mit h. W. wird die $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. in der Schale eingedampft, getrocknet und in CuO umgewandelt. Zum Schluß erhitzt man die bedeckte Schale mit einer kleinen Flamme; die Umwandlung in CuO erfolgt unter der Glühhitze. Die genauesten Resultate erhält man bei Verwendung der SCHELLERSchen Lsg. (Chemisch Weekblad 12. 823—26. 11/9. [5/7.] Rotterdam.)
SCHÖNFELD.

Goldbeck, *Beitrag zur Beurteilung des Weizens und seiner Mahlprodukte als Rohstoff für die Stärkeindustrie*. Zur Best. des Gehaltes an gewinnbarer Substanz in den *Mahlprodd. des Weizens* eignet sich eine neue Methode, die darauf beruht, daß die verschiedenen Mehle nicht nur einen verschiedenen Klebergehalt haben, sondern, daß die chemische Zus. und damit das physikalische Verhalten der im Mehl enthaltenen Eiweißstoffe sowohl auf die mögliche Kleberausbeute, als auch auf die bei der Fabrikation abfallende Schlammstärke von erheblichem Einfl. ist. Die Methode gestattet die Gew. des Klebers unter natürlichen Verhältnissen und gleichzeitig eine leichte Best. des Kleiegehaltes und neben der Best. der Gesamt-

ausbeute an Stärke auch mit hinreichender Sicherheit die Best. des Verhältnisses von Feinstärke zu Schlammstärke. (Chem.-Ztg. 39. 689. 11/9.) JUNG.

F. M. Wieninger, *Über eine polarimetrische Stärkebestimmungsmethode in den Trebern*. Die direkte Anwendung der LINTNER-SCHWARCZschen Methode auf die Stärkebest. in Trebern (vgl. Ztschr. f. ges. Brauwesen 36. 85; C. 1913. I. 1307) führte zu keinem befriedigenden Resultat. Um die Vorgänge bei diesem Verf. aufzuklären, wurde das Verhalten der Bestandteile der Treber, wie Spelzen und Malzstärke gegenüber der bei der LINTNER-SCHWARCZschen Methode in Betracht kommenden Reagenzien näher untersucht. Die Verss. ergaben, daß die Drehung der erhaltenen Prodd. sich aus folgenden Drehungen zusammensetzt: 1. Aus einer Rechtsdrehung, bedingt durch die in den Trebern enthaltene Stärke (Stärkedrehung). — 2. Aus einer „bleibenden“ Rechtsdrehung, verursacht durch Körper, welche mit der Stärke nichts zu tun haben. Die Drehung ist leicht bestimmbar, da diese Körper im Gegensatz zu Stärke durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt werden. — 3. Aus einer kleinen Linksdrehung; der linksdrehende Bestandteil ist durch $ZnSO_4$ fällbar. Die *polarimetrische Treberanalyse* setzt sich also aus 2 Bestst. zusammen: 1. Best. der Gesamtdrehung, 2. Best. der bleibenden Drehung. — *Best. der Gesamtdrehung*. 2,5 g der feingemahlten Treberprobe werden in einem 100 ccm-Kölbehen mit 2,5 ccm 1%ig. $ZnSO_4$ versetzt. Nach Zugabe von 25 ccm H_2SO_4 (1,4) stellt man in ein Temperierbad von 22° (20 Min., Umschütteln). Nochmalige Zugabe von 25 ccm H_2SO_4 , von 10 ccm 25%ig. $ZnSO_4$, Umschütteln, Auffüllen bis zur Marke mit H_2SO_4 (1,3), Filtrieren. Nach 4—5 Stdn. gießt man das Filtrat in einen Kolben, der 6—7 g trockenes $BaSO_4$ enthält, schüttelt durch und filtriert. — *Best. der bleibenden Drehung*. 2,5 g Trebermehl werden im 100 ccm-Kölbehen mit 25 ccm H_2SO_4 (1,4) versetzt. Nach 20 Minuten langem Stehen im Bade von 22° gibt man nochmals 25 ccm H_2SO_4 und 20 ccm Phosphorwolframsäure hinzu, schüttelt durch und füllt mit H_2SO_4 (1,3) auf. Nach Durchschütteln wird filtriert. Das Filtrat kann sofort polarisiert werden. Die Methode liefert sowohl für extraktarme wie für extraktreiche Trebern gute Resultate. Das Verhältnis von Extrakt zu Stärke ist bei Trebern, wie bei Gerste und Malz, eine konstante Zahl. — *Best. der Gerstenstärke*: 1. Gesamtdrehung. 2,5 g Gerstenmehl werden mit 5 ccm 1%ig. $ZnSO_4$ versetzt. Nach Zugabe von 50 ccm H_2SO_4 (1,4) läßt man 1 Stde. bei 22° stehen. Zugabe von 20 ccm 25%ig. $ZnSO_4$, Auffüllen mit H_2SO_4 (1,3). Umschütteln, Filtrieren, Schütteln des Filtrates mit 6—7 g $BaSO_4$, Filtrieren. Das Filtrat kann sofort polarisiert werden. — 2. Bleibende Drehung. 1 g Gerstenmehl wird mit 5 ccm A. angerührt und mit H_2SO_4 (1,4) bei 22° aufgeschlossen (1 Stde.). Zugabe von 25 ccm 8%ig. Phosphorwolframsäure, Auffüllen mit H_2SO_4 , Schütteln, Filtrieren. Der Stärkegehalt der Treber, bezw. der Gerste = (Gesamtdrehung—bleibende Drehung) \times 10,16. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 38. 257—60. 14/8. 265—67. 21/8. 273—74. 28/8. 281—83. 4/9. 289—91. 11/9. Betriebslab. d. Mainzer Aktienbrauerei.)

SCHÖNFELD.

Ö. Winge und J. P. H. Jensen, *Methode zur quantitativen Bestimmung der Hopfenharze*. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 38. 247—48. 31/7. 252—54. 7/8. 262—63. 14/8. 271—72. 21/8. 279—80. 28/8. 287—88. 4/9. 295—96. 11/9. 302—4. 18/9. 309 bis 312. 25/9. — C. 1915. I. 510.)

SCHÖNFELD.

Leon A. Ryan, *Bemerkung zu dem Goeldnerschen Cocainnachweis*. Der von GOELDNER (Pharm. Ztschr. Rußland 28. 489; Ztschr. f. anal. Ch. 40. 820 [1901]) angegebene Cocainnachweis besteht darin, daß 0,01 g reines Resorcin mit 6 bis 7 Tropfen reiner konz. H_2SO_4 vermischt werden. Nach Zusatz von 0,02 g Cocainhydrochlorid tritt Kornblumenblaufärbung ein. Vf. hat nun gefunden, daß die

Blaufärbung eine Folge unreiner H_2SO_4 ist; denn H_2SO_4 , die Spuren von Nitraten oder Nitriten enthält, gibt bereits mit Resorcin allein eine Blaufärbung. 1 cm einer KNO_3 -Lsg., die 0,0000001 g N als KNO_3 enthält, gibt nach dem Verdunsten und Aufnehmen in H_2SO_4 mit Resorcin eine schöne Blaufärbung. Die Rk. kann daher als Nachweis von Nitraten oder Nitriten dienen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1960—61. August. Philadelphia. Univ. of Pennsylvania. ROBERT HARE Chem. Lab.) STEINHORST.

v. Dungern, *Über Serodiagnostik der Syphilis mit chemischen Substanzen (Koagulationsreaktion)*. Es hat sich gezeigt, daß die mit W. verd. Sera der Syphilitiker nach Zusatz verschiedener Substanzen beim Erhitzen leichter koagulieren als Sera, die von Gesunden oder Kranken anderer Art stammen. Am besten bewährte sich $CuSO_4$ oder Indigo bei alkal. Rk. und Zusatz von FEHLINGScher Lsg. 2 in bestimmtem Verhältnis. Die Ausführung der Rk. und die Herst. der Reagenzien wird beschrieben. — Für die Stärke der Rk. sind die Eiweißkonzentrationen von Bedeutung. Es hat sich gezeigt, daß die Konzentration bei Syphilis häufig verhältnismäßig hoch ist (9,35—11%). Die Gerinnung stimmte im allgemeinen mit der WASSERMANNschen Rk. überein. (Münch. med. Wchschr. 62. 1212—13. 7/9. Hamburg-Eppendorf. Inst. f. experim. Krebsforschung.) BORINSKI.

B. M. Margosches und Alfred Lang, *Unterschiede in der Beschleunigung der Kjeldahlisation von Kohle und Koks*. Verss. mit verschiedenen Katalysatoren ergaben, daß die Mitanzwendung von mit Wolframsäure imprägniertem Asbest die Kjeldahlisationsdauer bei Kohle, Koks, Graphit, Kohlenhydraten und deren Verkokungsprodd. ganz bedeutend herabsetzt. (Chem.-Ztg. 39. 673—75. 8/9. Lab. f. chem. Technol. I. d. Deutschen Techn. Hochschule. Brünn.) JUNG.

Technische Chemie.

C. H. Borrmann, *Neuere Arbeitsmethoden zum Waschen und Destillieren von Flüssigkeiten*. Vortrag über einige neuere Verf. mit Abbild. maschineller Einrichtungen. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 377—80. 14/9. u. 381—88. 21/9. [27/7.] Essen. Ruhr.) JUNG.

J. F. Sacher, *Ermittlung des Rauminhaltes, bzw. der Flüssigkeitsmenge in technischen Gefäßen*. Man löst in der zu ermittelnden Flüssigkeitsmenge eine bestimmte Menge einer geeigneten chemischen Substanz (z. B. HCl , KOH) und ermittelt nach Lsg. und Mischung in einem kleinen Teile der Lsg. die Menge des zugesetzten Stoffes. (Farbenzeitung 21. 39. 9/10. Düsseldorf.) SCHÖNFELD.

O. Fűrrohr, *Studien über Veränderungen des physiologischen Zustandes von Betriebshefen*. Vf. untersuchte den physiologischen Zustand der Bruch- u. Staubhefen. Es wurde festgestellt, daß mit der Neigung der Hefen zur Bruchform auch Veränderungen in ihrem physiologischen Zustande stattgefunden haben; dies kam in den Gärungserscheinungen zum Ausdruck. Um Hefen von Bruchcharakter in solche von Staubcharakter überzuführen, wurde versucht, die Hefe mit H_2SO_4 -haltigem W. zu waschen; gute Resultate wurden aber nicht erzielt. Es wurde gefunden, daß man in der Gärkraft (der innerhalb einer bestimmten Zeit wirksamen zuckerspaltenden Kraft), bzw. Triebkraftbest. (der Lebhaftigkeit des Eintritts der Gärung unmittelbar nach der Berührung der Hefe mit der Zuckerslg.) ein Mittel hat, den physiologischen Zustand der Hefe festzustellen. Aus den Ergebnissen

dieser Bestst. (vgl. Tabellen im Original) ist zu ersehen, daß die Zahlen der Gärkraftsbest. nicht im Verhältnis stehen zu denjenigen der Triebkraftsbest. Der Gärkraftsbest. ist für die Praxis kein großer Wert beizumessen. Es wurde versucht, die Gärkraftsmethode dadurch zu verbessern, daß die Gärungsdauer so lange ausgedehnt wurde, bis an einem Tage keine Gärungsabnahme mehr konstatiert werden konnte; die Methode bezeichnet Vf. als „überhaupt vorhandene Gärkraft“. Die Ergebnisse dieser Bestst. sind in Tabellen zusammengestellt. Auch nach geänderter Gärkraftmethode ist keine Übereinstimmung zwischen Gär- und Triebkraft der Hefen zu erzielen. Zum Vergleich der enzymatischen Kräfte der Hefe in der Praxis eignete sich also nur die Triebkraftsbest. Die Best. der Triebkraft verschiedener Hefestämme ergab, daß diejenigen Stämme, die im Gärbottich einen Bruchcharakter annahmen, eine niedrige Triebkraft hatten, im Gegensatz zu den staubigen Stämmen, die gut vergoren hatten. Die Beschaffenheit des Malzes beeinflußt die Triebkraft der Hefen; durch die Änderung der Zus. der Gerste, bezw. des Malzes bei der Lagerung ändert sich auch der physiologische Zustand der Hefe. Bier, welches unter Verwendung von Hefe mit niedriger Triebkraft gewonnen wurde, zeigte einen Schleier. Dagegen sah das Bier, welches mit Hefe von hoher Triebkraft gewonnen wurde, blank aus. Die zuletzt erwähnte Hefe hatte die Eiweißkörper besser aus der Bierwürze assimiliert u. sich besser abgebaut, wodurch das Bier klar wurde. Durch Waschen der Hefe mit Gips erfährt die Triebkraft und die „überhaupt vorhandene Gärkraft“ eine bedeutende Zunahme gegenüber der nicht gegipsten. Die Veränderungen sind von dauernder Wrkg.; auch geht der Bruchcharakter der Hefen in einen Staubcharakter über. Der Eiweißgehalt der Hefen wird nach Waschen mit Gips erhöht, nachdem sie eine Gärung durchgemacht haben; sie geben auch bei der Gärkraftbest. an die Zuckerlsg. mehr N ab, als die wie gewöhnlich behandelten Hefen. Der Ca- und H_2SO_4 -Gehalt der Biere, deren Hefen mit Gips behandelt wurden, nimmt zu; Geschmacksunterschiede traten bei den Bieren aber nicht auf. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 38. 297—98. 18/9. 305 bis 307. 25/9. 313—16. 2/10.)

SCHÖNFELD.

G. Heinzelmann und Joh. Dehnicke, *Über Versuche zur Anreicherung des Gehaltes des Rohspiritus an höheren Alkoholen durch die Lebenstätigkeit der Hefe.* Die Verss. wurden vorgenommen, um die Ursachen kennen zu lernen, die die Bildung höherer Alkohole bei der Gärung in der Praxis negativ oder positiv beeinflussen. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt: Die untersuchten Kulturbrennerihfen und untergärigen Bierhefen zeigen in der gleichen Maische das gleiche Bildungsvermögen für höhere Alkohole; mitunter vorkommende geringe Abweichungen sind auf den wechselnden Eiweißgehalt der Hefe zurückzuführen. Die B. höherer Alkohole ist am geringsten in Kartoffelmaischen, steigt etwas in Melassemaischen und ist am höchsten in Getreide- und Maismaischen. Bei wilden Hefen (Obsthefen) ist sie bald höher, bald niedriger als in Kulturhefen. Eine kleinere Hefenaussaat hat eine Erhöhung, eine größere eine Herabsetzung der höheren Alkohole zur Folge. Durch einen höheren Zuckergehalt der Maische wird die B. der Alkohole herabgesetzt. Sie ist am größten bei normaler Gärungstemp. und geht oberhalb derselben herab; sie kann sich aber bei Steigerung geeigneter N-Nahrung vergrößern. Die Lüftung der Maischen und Würzen hat keinen wesentlichen Einfluß auf die B. der höheren Alkohole. Von positivem Einfluß ist sie in Zuckerlsgg., welche *Leucin* als Hefenährstoff enthalten, weil durch das Lüften die Assimilation des *Leucins* gesteigert wird. Die N-Nährstoffe sind von großem Einfluß auf die B. der Alkohole. *Asparagin*, *NH₄-Salze*, selbstverdaute Hefe und Malzkeimextrakt, der Maische zugesetzt, haben eine Verringerung der B. höherer Alkohole zur Folge; durch eine genügende Menge von *Asparagin* oder

NH₄-Salzen kann sie fast vollständig verhindert werden. Eine Erhöhung kann durch Zugabe von Leucin, welches in Zuckerlsgg. durch Hefe quantitativ in Amylalkohol umgewandelt wird, zu Maischen eintreten, wenn in diesen nur wenig N-Verbb. enthalten sind, die leichter als Leucin durch die Hefe assimiliert werden. Hefenreizstoffe setzen die B. höherer Alkohole herab. Das von den Vf. untersuchte „Hochschulbräu“ enthielt, bei 4% A., 0,009% höhere Alkohole (der A. enthielt 0,23% höhere Alkohole). Diese Menge entsteht bei der Gärung, eine Zunahme auf dem Lagerfaß findet im *Biere* nicht mehr statt. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 38. 316. 26/8. 328. 2/9. 347. 9/9.) SCHÖNFELD.

Richard Knoblauch, *Die Entwicklung des Brauereigewerbes*. Vortrag in der Berliner Handelshochschule vom 5/5. (Wchschr. f. Brauerei 32. 289—91. 21/8. 295—98. 28/8. 304—7. 4/9.) SCHÖNFELD.

J. R. N. van Kregten, *Über Cocos- und Palmkernöl*. Vf. untersuchte mehrere Cocosöl- u. Palmkernölproben verschiedener Provenienz. Die Konstanten dieser Öle und der durch Hydrogenisation mittels Ni erhaltenen Hartfette sind in Tabellen zusammengestellt. Durch die Härtung wird die Refraktion nur wenig verändert; die KÖTTSTORFERSche, die REICHERT-MEISZLSche u. die POLENSKESche Zahl bleiben unverändert. Bei der Best. der POLENSKESchen Zahl tritt ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Fetten auf: die flüchtigen unl. Fettsäuren aus Cocosöl bilden Öltropfen, diejenigen aus Palmkernfett eine weiße, feste M. Das Mol.-Gew. dieser SS. ist bei Palmkernöl (180—184) höher als bei Cocosöl (168—171) (bestimmt nach JUCKENACK und PASTERNAK, Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 7. 193) Mol.-Gew. der l. flüchtigen SS. aus Cocosöl = 141,5, bezw. 145,1, aus Palmkernöl = 139,5, bezw. 143,7. In einer Tabelle sind die Konstanten der Gemische von Cocos- und Palmkernöl zusammengestellt. Die Refraktion JZ., VZ., REICHERT-MEISZLSche Zahl und die POLENSKESche Zahl ändern sich gleichmäßig mit der Zus. des Gemisches. Das mittlere Mol.-Gew. der flüchtigen, unl. SS. zeigt erst bei einem Gemisch gleicher Teile einen deutlichen Unterschied. Am deutlichsten verrät sich die *Gegenwart von Palmkernöl in Cocosöl* durch die JZ. Eine höhere Refraktion als 35,5, ein Mol.-Gew. der flüchtigen unl. SS. höher als 171 deuten auf Palmkernöl. Im allgemeinen kann erst bei Ggw. von 40—50% Palmkernöl dieses im Cocosöl nachgewiesen werden. Umgekehrt kann man bereits 20% Cocosöl im Palmkernöl nachweisen. Die POLENSKESche Zahl wird stark erniedrigt schon bei Ggw. kleiner Cocosölmengen. Durch die Ggw. anderer tierischer oder pflanzlicher Fette wird der Nachweis von Cocosöl im Palmkernöl (und umgekehrt) sehr erschwert. (Chemisch Weekblad 12. 788—94. 4/9. [28/5.] Amsterdam. Lab. der Holl. Pflanzenbutterfabrik.) SCHÖNFELD.

Richard Loewenthal, *Die chemische Technologie der Spinnfasern*. Abhandlung über Neuerungen auf diesem Gebiet. (Chem.-Ztg. 39. 669—70. 4/9. u. 695 bis 698. 15/9.) JUNG.

P. W. Uhlmann, *Das Heizungs- und Stickstoffproblem nach dem Kriege*. Der Vf. erörtert die volkswirtschaftlichen Vorteile einer Verstärkung des Kokereibetriebes und der Errichtung großer Gas- u. Elektrizitätszentralen an den Gewinnungsorten der Brennstoffe. (Chem.-Ztg. 39. 713—15. 22/9. São Paulo. Brasilien.) JUNG.

Patente.

Kl. 6b. Nr. 287897 vom 24/10. 1914. [11/10. 1915].

Konrad Kubierschky, Eisenach, *Verfahren zur Gewinnung von hochprozentigem, bezw. absolutem Alkohol aus Alkohol-Wassergemischen in ununterbrochenem Betriebe*. Wasserhaltiger Alkoholdampf wird in eine von unten beheizte Kolonne in mittlerer Höhe eingeführt und aufsteigend einer von oben herabfließenden, niedrigsd., mit W. nicht mischbaren Fl., wie z. B. Bzl., entgegengeführt, wobei aus dem Kopf der Kolonne der in den Alkoholdämpfen enthaltene Wasserdampf zusammen mit der ganzen Menge der zugeführten Hilfsfl. u. einer geringen Menge A. in Dampfform entweicht, während am Fuß der Kolonne der wasserfreie A. fl. oder dampfförmig austritt.

Kl. 8n. Nr. 288184 vom 3/7. 1913. [19/10. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 285023; C. 1915. II. 213.)

Hermann Dutschke, Elberfeld, *Verfahren, um Baumwollsatın, bezw. Baumwollgewebe einen seidenähnlichen Glanz zu geben*, dadurch gekennzeichnet, daß man statt der in dem Hauptpatent verwendeten Lsgg. von Chlorammonium oder Chlornatrium die Lsgg. anderer krystallisierbarer Salze, SS. oder saurer Salze oder auch Mischungen davon, die keine schädlichen Einflüsse auf das Gewebe haben, zur Anwendung bringt.

Kl. 12a. Nr. 288158 vom 12/11. 1913. [21/10. 1915].

Chr. Hülsmeier, Düsseldorf-Grafenberg, *Verfahren, um die im Wasser absorbierten Gase auszuscheiden*, dadurch gekennzeichnet, daß das gashaltige W. durch Dreh- oder Hobelspäne aus beliebigem Material oder Faserstoffe (Hanf, Roßhaare o. dgl.) geleitet wird.

Kl. 12e. Nr. 288223 vom 30/4. 1914. [20/10. 1915].

Rud. Böcking & Co. Erben Stumm-Halberg und **Rud. Böcking G. m. b. H.**, Halbergerhütte, Brebach, *Verfahren, um Filteranlagen für brennbare Gase bei Gegenwart von selbstentzündlichem Staube zwecks Reinigung u. dgl. gefahrlos zugänglich zu machen und sie nach dem Reinigen wieder gefahrlos in Betrieb zu setzen*. Die Brenngase, bezw. die im Filter vorhandene Luft werden durch nichtbrennbare Gase ausgespült. Zum Ausspülen der Filter können nichtbrennbare Gase aller Art, z. B. Stickstoff und Kohlensäure, dienen. Im Hochofenbetrieb benutzt man zweckmäßig Rauchgase, z. B. die Abgase der mit Gichtgas beheizten Winderhitzer u. Kessel.

Kl. 12n. Nr. 288159 vom 5/4. 1914. [20/10. 1915].

(Die Priorität der österreichischen Anmeldung vom 27/8. 1913 ist beansprucht.)

(Zus.-Pat. zu Nr. 272182; C. 1914. I. 1383.)

Franz Cochlovius, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Schwermetalloxyden und -hydroxyden, die praktisch frei von basischen Salzen sind*, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Fällung der Ndd. aus den Metallsalzlsgg. nur so viel basisches Fällungsmittel verwendet, als zur Herbeiführung einer vollständigen Fällung genügt, und daß die für die Umsetzung bei der Erhitzung erforderliche Menge basischen Materials dem Nd. nachträglich beigemischt wird. Der Vorteil dieser Verfahrensweise besteht darin, daß man für die Fällung und für die Umsetzung verschiedene basische Körper wählen kann. Z. B. eignet sich für die Fällung von Kupfer-Zinkchloridlsgg., aus denen man zunächst nur das Kupfer

gewinnen will, ganz besonders Calciumcarbonat oder Magnesiumcarbonat; denn diese Fällungsmittel fällen bei gewöhnlicher oder mittlerer Temp. (50—60°) das Zink nicht, so daß eine Trennung von Kupfer u. Zink sehr leicht ermöglicht wird. Für die Umsetzung bei der Erhitzung eignet sich jedoch Calciumhydroxyd besser als Carbonat.

Kl. 12o. Nr. 287798 vom 14/3. 1914. [5/10. 1915].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, Baden, *Verfahren zur Darstellung einer organischen Arsensäureverbindung*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Distearin* mit Arsensäure in der Wärme behandelt. Man erhält eine fettartige, in Chlf., h. A. u. Ä. ll., in PAe. wl. M., welche bei 85—87° schm. u. 1,95% Arsen enthält. Die Verb. ist ll. in Fetten.

Kl. 12o. Nr. 287799 vom 31/3. 1914. [5/10. 1915].

Konrad Kubierschky, Eisenach, *Verfahren zum Nitrieren flüssiger oder leicht schmelzbarer organischer Verbindungen, die nicht in Wasser löslich sind*. Die zu nitrierenden Körper werden im Gegenstrom mit Nitrierflüssigkeit behandelt, derart, daß am einen Ende des Reaktionsraumes die frische Nitrierflüssigkeit Zutritt, und der fertige Nitrokörper den Raum verläßt, während am anderen Ende des Reaktionsraumes das zu nitrierende Rohgut eintritt und die erschöpfte Nitrierflüssigkeit den Reaktionsraum verläßt. Es wird z. B. eine Kolonne mit geeignetem inneren Ausbau mit Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch angefüllt, während von unten in die Kolonne *Benzol* in möglichster Verteilung eintritt und durch das Salpetersäuregemisch hindurchtritt, um am Kopf der Kolonne als fertiges *Nitrobenzol* zu entweichen. In demselben Maße als das Salpetersäuregemisch erschöpft wird, strömt dauernd von oben neues Salpetersäuregemisch in die Kolonne, während das erschöpfte Gemisch nach unten abfließt.

Kl. 12p. Nr. 287801 vom 12/12. 1914. [5/10. 1915].

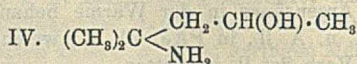
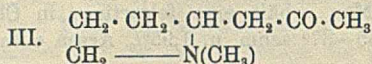
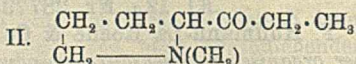
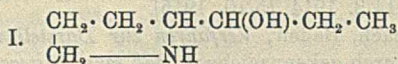
(Zus.-Pat. zu Nr. 285579; C. 1915. II. 449.)

J. Abelin, Emil Bürgi und M. Perelstein, Bern, *Verfahren zur Darstellung von salzartigen Doppelverbindungen der ω -Methylsulfo Säure des p-Aminophenylesters der Salicylsäure mit Purinderivaten*. Die nach dem Hauptpatent erhältlichen salzartigen Doppelverb. der ω -Methylsulfo Säure des p-Aminophenylesters der Salicylsäure mit Purinderivaten entstehen auch, wenn man entweder auf die Alkali- oder Erdalkalisalze der ω -Methylsulfo Säure des p-Aminophenylesters der Salicylsäure die basischen Abkömmlinge des Purins, oder auf die Alkaliverbb. der basischen Purinabkömmlinge die freie ω -Methylsulfo Säure des p-Aminosalols in Ggw. von organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Chlf. oder Alkohol, einwirken läßt. Die auf diese Weise dargestellten Prodd. zeichnen sich durch größere Reinheit u. bessere Wasserlöslichkeit aus.

Kl. 12p. Nr. 287802 vom 19/12. 1913. [2/10. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von N-Methylderivaten organischer Basen*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß man die Methylierung von primären oder sekundären Aminen mit berechneten Mengen Formaldehyd (1 Mol. für jede einzuführende Methylgruppe) durchführen kann, wenn man dem Reaktionsgemisch andere oxydierbare organische Verb. außer Ameisensäure zufügt oder solche Basen der Methylierung unterwirft, die gleichzeitig einen leicht oxydierbaren Substituenten, wie die Alkoholgruppe, im Molekül enthalten. — α -Pyrrolidylpropan-(1)-ol (I.) gibt beim Erhitzen mit Formaldehyd u. Salzsäure auf 115—120° α -N-Methylpyrrolidylpropan-(1)-on (II.),

ein in W. u. organ. Lösungsmitteln ll. Öl von unangenehmem, stark basischem Geruch, Kp_{12} 70—75°; das Pikrat schm. bei 103° unter vorherigem Sintern. Das aus α -Pyrrolidylpropan-(2)-ol dargestellte methylierte Keton (III.) ist fl., Kp_{14} 79—83°, Kp_{21-22} 89—92°; das Pikrat schm. bei 174° nach vorhergehendem Sintern, das Oxim bei 125°. Das Keton III. ist wahrscheinlich die racemische Form des Alkaloids *Hygrin*. — *Diacetonalkamin* (IV.) gibt mit Formaldehyd und Salzsäure bei 115 bis

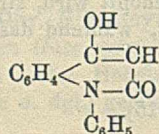


V. $(CH_3)_2C \begin{array}{l} \swarrow CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \\ \searrow NH \cdot CH_3 \end{array}$ 120° *Diacetonmethylamin* (V.) ein basisches Öl, Kp_{15} 50—53°; sll. in W.; es hat mentholartigen Geruch u. erzeugt bei starkem Einatmen Schwindel

und Kopfschmerzen. — Aus salzsaurem *Diäthylamin* entsteht beim Erhitzen mit *Isopropylalkohol* und *Formaldehyd* unter Druck auf 120° neben *Aceton* das *Diäthylmethylamin*. — Salzsaures *Piperidin* gibt beim Erhitzen mit Formaldehyd und *Isopropylalkohol* *Methylpiperidin*, Kp_{743} 107°, und *Dipiperidylmethan*, Kp_{14} 103—104°.

Kl. 12p. Nr. 287803 vom 17/3. 1914. [5/10. 1915].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Derivaten des γ -Oxycarbostryls*, darin bestehend, daß man am Stickstoff durch Alkyl- oder Arylreste monosubstituierte Derivate der Anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid erwärmt. — *Phenylanthranilsäure* gibt mit Essigsäureanhydrid bei 130° das *N-Phenyl- γ -oxycarbostryl* (s. nebenst. Formel). Diese schm. bei 280° noch nicht, sie ist in W., A. und Ä. wl., in Natriumcarbonatlsg. ll., in Natriumacetatlsg. unl. — Das aus *Methylanthranilsäure* dargestellte *N-Methyl- γ -oxycarbostryl* schm. bei 250°; es ist wl. in A., Ä. u. W., ll. in Natronlauge und Natriumcarbonatlsg. — Das aus *o-Chlorphenylanthranilsäure* dargestellte *N-o-Chlorphenyl- γ -oxycarbostryl* schmilzt bei 270°.



Kl. 12q. Nr. 287756 vom 14/7. 1914. [2/10. 1915].

Josef Felix de Turcki, Prag, Österr., *Verfahren zur Einführung von Aminogruppen in aromatische Verbindungen*. Es lassen sich aromatische Verbb. in Mono- oder Polyaminoderivate dadurch überführen, daß man sie mit einer Lösung von *Hydroxylamin* in konz. Schwefelsäure (Hydroxylaminschwefelsäure) — man kann dabei von einer elektrolytisch reduzierten Salpeterschwefelsäure ausgehen — bei höheren Temp., mit oder ohne Zusatz von Metallsalzen, wie Eisensulfaten, behandelt. Verbb., die sich in Schwefelsäure lösen und sich verhältnismäßig schwer sulfieren lassen, gehen bei dieser Behandlung in ihre Aminoderivate über, wie *Anthrachinon*, *Benzophenon*, *Indanthren*, *Xanthon*, *Chinolin*, *Pyridin*. Verbb., die sich in konz. Schwefelsäure nicht lösen oder sich leicht sulfieren lassen, erleiden zunächst eine Sulfierung, und die so gelösten Sulfosäuren gehen in Aminoderivate über; es entstehen so Aminosulfosäuren, z. B. des *Benzols*, *Naphthalins*, *Anthracens*. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Überführung von *Benzophenon* in *p-Aminobenzophenon*, von *Naphthalin-2-sulfosäure* in isomere *Aminonaphthalinsulfosäuren*, von *Carbazol* in *Aminocarbazoltrisulfosäure*, in W. ll., aus konz. Lsg. durch A. in fester Form fällbar; unter Gelbfärbung leicht diazotierbar; das Natriumsalz ist ein weißes Pulver, in W. ll. — Aus *Xanthon* entsteht beim Erwärmen mit Hydroxylaminsulfat,

Schwefelsäure u. Ferrosulfat auf 140—150° *Amino-xanthon* (wahrscheinlich 2-Amino-xanthon) gelbes Pulver (aus Chorbenzol), F. 174—175°; l. in Salzsäure u. diazotierbar. — Aus *Anthrachinon* erhielt man *1-Aminoanthrachinon*, aus *1-Chloranthrachinon* ein Gemisch von *1-Amino-5-chloranthrachinon* mit *1-Amino-8-chloranthrachinon*. — *Benzol* liefert mit konz. Schwefelsäure Hydroxylaminsulfat und Ferrisulfat bei 140—150° *p*- u. *m*-*Aminobenzolsulfosäure*. — Das aus *Chinolin* dargestellte *Aminochinon* ist ein gelbliches Pulver, das beim Erhitzen sublimiert; Lsg. in Eg. rot; in Lg. fast unl. — Die Aminoverb. aus *N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin* bildet eine tief grünschwarz gefärbte Paste; l. braunoliv in konz. Schwefelsäure, in organischen Lösungsmitteln, wie Pyridin oder Nitrobenzol, ist sie mit grüner bis blaugrüner Farbe l.; mit alkal. Hydrosulfit reduziert, entsteht eine grünblau gefärbte Küpe, die Baumwolle in graublauen bis grünschwarzen Tönen färbt.

Kl. 12r. Nr. 287961 vom 18/6. 1914. [20/10. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 201372; C. 1908. II. 1140.)

Hoddick & Röthe, Weißenfels a. S., *Stetig arbeitender Destillationsapparat*, dadurch gekennzeichnet, daß statt des Bodens an der Blase ein Behälter angebracht ist, in den das Zuleitungsrohr eintaucht, und der durch Dampfschlangen o. dgl. beheizt werden kann, um beim Überschäumen der Tassen eine Nachverdampfung herbeiführen zu können.

Kl. 12r. Nr. 287962 vom 14/11. 1914. [14/10. 1915].

Rütgerswerke, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Behandlung von Rohteer für die Teerdestillation*. Das Verf. besteht darin, die Ammoniumsalze dem Teer vor der Dest. durch wss. Lsgg. zu entziehen, oder die Ammoniumsalze in eine Form überzuführen, daß deren Gewinnung bei der Dest. möglich ist.

Kl. 13b. Nr. 287863 vom 24/3. 1914. [8/10. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 283415; C. 1915. I. 927.)

Berthold Bleicken, Hamburg-Gr.-Borstel, *Vorrichtung zur Herstellung von destilliertem Wasser*. Der über das Abschlußmittel hinaus sich erstreckende Teil der Speiseleitung, welcher durch eine Pumpe und einen Wasserüberhitzer zum Verdampfer führt, ist mit dem Wasserraum des Verdampfers durch die Wasserableitung verbunden.

Kl. 16. Nr. 288089 vom 28/9. 1913. [18/10. 1915].

Chemische Fabrik Rhenania, Aachen, und **Anton Messerschmitt**, Stolberg, Rhld., *Verfahren zur Herstellung von Kalium und Phosphorsäure in aufgeschlossener Form enthaltenden Düngemitteln*. Es wird das alkalihaltige Gestein in Mischung mit Kalk mit oder ohne Alkalizusatz für sich geglüht, worauf das so erhaltene Prod. mit phosphorsäurehaltigen Mineralien, gegebenenfalls unter Zusatz von weiterem Kalk oder Alkali, auf Sinter- oder Schmelztemp. erhitzt wird.

Kl. 21g. Nr. 287560 vom 30/8. 1912. [28/9. 1915].

Ettore Fenderl, Wien, *Verfahren zum Aufbewahren radioaktiver oder emanationshaltiger Flüssigkeiten*, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einem ebenfalls radioaktiven oder emanationshaltigen Druckgas zusammen in ein Gefäß eingeschlossen werden.

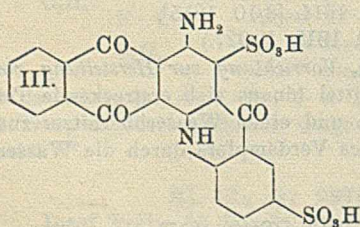
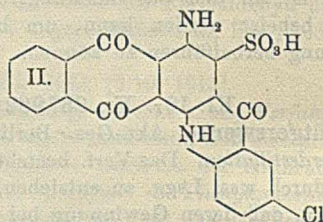
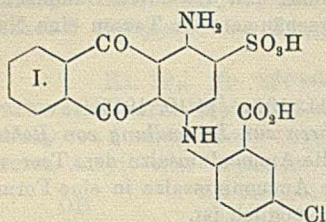
Kl. 22a. Nr. 288278 vom 20/6. 1914. [20/10. 1915].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung grüner substantiver Trisazofarbstoffe*. Man stellt die Farbstoffe her,

indem man die aus einer Diazonaphthalinsulfosäure und einer Aminoverb. der Benzol- oder Naphthalinreihe erhaltliche 4-Aminoazoverb. diazotiert, mit einer 1-Aminobenzoylamino-8-naphtholsulfosäure vereinigt, die Disazoverb. weiter diazotiert und schließlich mit einem Pyrazolonderivat, α -Methylindol oder einem kupplungsfähigen Körper mit der Atomgruppierung $-\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}-$ kombiniert.

Kl. 22b. Nr. 287614 vom 11/6. 1914. [25/9. 1915].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von grünen Wollfarbstoffen der Anthrachinonreihe. Man erhält Wollfarbstoffe der Anthrachinonreihe, wenn man 4-Amino-1-arylidanthrachinon-3-sulfo-2'-carbonsäuren oder ihre Derivate mit kondensierenden Mitteln in der Weise behandelt, daß die 3-Sulfo-Gruppe erhalten bleibt, und die entstandenen Prodd. gegebenenfalls weiter sulfiert. Die erhaltenen 4-Amino-2,1-anthracridon-3-sulfosäuren liefern auf Wolle grüne Färbungen. Die neuen Prodd. sind ferner wichtige Ausgangsstoffe zur Darst. anderer wertvoller Farbstoffe. — Das Kaliumsalz der 4-Amino-1-p-chloro-carboxyanilidoanthrachinon-3-sulfosäure (I.) (erhältlich durch Kondensation von 4-Amino-1-bromanthrachinon-3-sulfosäure mit p-chloranthranilsäurem Kalium) gibt

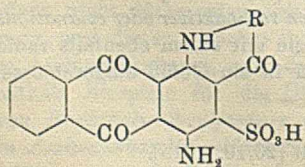


mit 23%ig. Oleum bei 20–25° Amino-chloranthracridonsulfosäure (II.), ein grünes Pulver, unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, l. in W. u. A. mit blaugrüner, in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe. Der Farbstoff aus 4-Amino-1-o-carboxyanilidoanthrachinon-3-sulfosäure u. Chlorsulfosäure hat die Konstitution III., denn durch Erhitzen mit mäßig verd. Schwefelsäure geht er unter Abspaltung

der im Anthrachinonrest in 3-Stellung befindlichen Sulfo-Gruppe in einen Wolle rein blau färbenden Farbstoff über, der sich als färberisch identisch mit dem durch Sulfierung des 4-Amino-2,1-anthracridons erhältlichen Prod. erweist.

Kl. 22b. Nr. 287615 vom 11/6. 1914. [28/9. 1915].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe. Es wurde gefunden, daß die 4-Amino-3-sulfo-2,1-anthracridone von der nebenstehenden



Formel (worin R einen einfachen oder substituierten aromatischen Rest bedeutet), ihre Derivate und Kernsubstitutionsprodd. durch Erhitzen oder durch Behandeln mit sauren, alkal. oder reduzierend wirkenden Mitteln leicht die im Anthrachinonrest in o-Stellung zum Acridoncarbonyl befindliche Sulfo-Gruppe abspalten und dadurch in wertvolle Farbstoffe übergeführt

werden. Diese Verbb. sind im allgemeinen Küpenfarbstoffe von ausgezeichneten Eigenschaften und, soweit der verwendete Ausgangsstoff im Acridon- oder Anthrachinonrest noch weitere Sulfogruppen enthielt, wertvolle Wollfarbstoffe. Letztere können auch durch Sulfurierung der Küpenfarbstoffe erhalten werden. Als zur Herbeiführung der Rk. geeignete Mittel sind erwähnt: Erwärmen mit organischen oder anorganischen Mitteln, wie Nitrobenzol, Trichlorbenzol, Phenol, konz. oder schwach rauchende Schwefelsäure, ferner kalte oder erwärmte, mäßig verdünnte Schwefelsäure oder alkal. Hydrosulfitslg. Aus *4-Amino-5'-chlor-2,1-anthracridon-3-sulfosäure* (erhalten durch Behandlung der 4-Amino-1-p-chlor-o-carboxyanilidoanthrachinon-3-sulfosäure mit wasserentziehenden Mitteln) entsteht *4-Amino-5'-chlor-2,1-anthracridon-3-sulfosäure*, ein grünblaues Pulver, unl. in W., l. in kochendem Trichlorbenzol, Anilin u. Nitrobenzol mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe; färbt aus der violetten Hydrosulfitküpe Baumwolle in violetten Tönen an, die beim Verhängen in ein klares und sehr echtes Grünblau übergehen. Aus *4-amino-1-anilidoanthrachinon-3-sulfo-2'-carbonsaurem Kalium* (erhältlich durch Kondensation von 4-Amino-1-bromanthrachinon-3-sulfosäure mit anthranilsaurem Kalium) und Schwefelsäuremonohydrat bei 120–125° erhält man *4-Aminoanthracridon-Bz-sulfosäure*, die auch durch Sulfurierung des 4-Amino-2,1-anthracridons darstellbar ist; l. in W. und A. mit rein blauer, in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe.

Kl. 22g. Nr. 288006 vom 31/5. 1914. [13/10. 1915].

Karl Ferber, Haardt b. Neustadt, Pfalz, *Verfahren zur Herstellung von Enkaustikfarben*, dadurch gekennzeichnet, daß man fl. Wachs mit Körperfarben vermischt, zu der fl. Mischung A. hinzufügt, bis ein körniger Teig entsteht, der, mit Phenol innig vermischt, in der Farbmühle oder sonst bekannter Weise zur Erlangung der Pinselfähigkeit gemahlen u. durch Filtration u. Nachwaschen mit A. wieder vom Phenol größtenteils befreit wird.

Kl. 22h. Nr. 288267 vom 28/4. 1914. [23/10. 1915].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Lösungen der Celluloseester*, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel die Alkyl- oder Alkylidenäther der Glycerinchlorhydrine allein oder in Mischung mit anderen Quell- oder Lösungsmitteln oder mit Mitteln, die an sich Celluloseester nicht lösen, verwendet werden. Als Lösungsmittel sind *Methyl- und Äthylglycerinchlorhydrin*, sowie *Methylen- und Äthylidenchlorhydrin* angeführt.

Kl. 22h. Nr. 288268 vom 21/6. 1913. [23/10. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 286049; C. 1915. II. 375.)

Eduard Girzik, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Firnis aus halbtrocknenden Ölen, wie Tran u. dgl., insbesondere für Wachstum- und Linoleumherstellung*, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz an Lauge (Lsg. von ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien oder Erdalkalien) vor dem Verkochen zu Firnis je nach der Beschaffenheit der verwendeten Ölsorte über die Menge erhöht wird, welche zur Bindung der freien Fettsäuren erforderlich ist.

Kl. 22i. Nr. 287288 vom 2/8. 1914. [13/10. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 257286; C. 1913. I. 1156.)

Willy Prager, Darmstadt, *Verfahren zur Vorbereitung von chromgarem Leder für die Leimbereitung*, dadurch gekennzeichnet, daß die Abfälle durch Lsgg. saurer Salze unter gleichzeitiger Mitwirkung reduzierend wirkender SS. oder Salze entgerbt werden. Als reduzierend wirkende Stoffe sind schweflige S., hydroschweflige S., chlorige S. und die Salze dieser SS. angeführt. Neben der Entgerbung werden

die in den Lederabfällen enthaltenen Schwefelverb. derart zerstört, daß ein Leimleder entsteht, welches bei der Verkochung helle Leimbrühen ergibt.

Kl. 28a. Nr. 288095 vom 12/11. 1914. [18/10. 1915].

Otto Röhm, Darmstadt, *Verfahren zum Weichen von Häuten und Fellen*, dadurch gekennzeichnet, daß man sie in einer wss. Lsg. fett- und eiweißspaltender Enzyme der Bauchspeicheldrüse gegebenenfalls bei alkal. Rk. behandelt.

Kl. 28a. Nr. 288129 vom 15/2. 1913. [20/10. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 280233; C. 1915. I. 182.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Gerben tierischer Häute*, darin bestehend, daß man zum Gerben tierischer Häute statt der fertig gebildeten Kondensationsprodd. die Lsgg. der Komponenten, auch derjenigen, die zur Darst. der Kondensationsprodd. der Patentschrift 262558 (C. 1913. II. 634) dienen, benutzt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von Formaldehyd neben Rohkresolsulfosäure.

Kl. 29b. Nr. 287955 vom 15/2. 1912. [13/10. 1915].

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden, Bänder, Films oder Platten aus Viscose*. Es wird in dem Fällbad der Gehalt der Schwefelsäure derart gewählt, daß in der Salzlsg. die S. halb gebunden ist, u. noch überschüssiges, neutrales Salz, z. B. Sulfat, verbleibt. Statt die z. B. auf Spulen gesponnenen Fäden direkt mit reinem W. von Salz und S. zu befreien, ist es zweckmäßig, zunächst ein Vorwaschen mit einer dünnen Bisulfat-lsg. vorzunehmen oder mit einem Gemisch aus dem verwendeten Fällbad u. einem mehrfachen Volumen W. Gewisse Verunreinigungen werden von einer solchen Fl. dem Faden leichter entzogen als durch W., u. der fertige Faden hat direkt einen klareren Farbton und größere Weichheit.

Kl. 42i. Nr. 287293 vom 18/3. 1914. [18/10. 1915].

Maria van Rinsum, Charlotte Luise van Rinsum und Anton Ludwig van Rinsum, Zweibrücken, *Thermometer zum Messen von Oberflächentemperaturen*. Der temperaturempfindliche Teil des Instruments besteht aus einem Blechplättchen (etwa 2×2 cm), das die Lötstelle eines Kupfer-Konstantan-Thermoelements trägt und mittels eines Griffes aus Preßspan auf die zu messende Oberfläche aufgedrückt wird. Auf das Blechplättchen aufgelötet ist ein Blechflügel, dessen Oberfläche durch einen verstellbaren Schieber mit Skaleneinteilung um beliebige Beträge vergrößert werden kann. Durch Verstellung dieses Schiebers ist man nun imstande, die Wärmeabgabe des Instruments an die Luft zu verändern und dasselbe der zu messenden Oberfläche so anzupassen, daß die Messung fehlerfrei ausfällt.

Kl. 53e. Nr. 287541 vom 4/6. 1914. [28/9. 1915].

C. & G. Müller, Speisefettfabrik Akt.-Ges., Berlin und Neukölln, und **Karl Theodor Müller**, Schweinefett-schmelze, Dortmund, *Verfahren zum Konservieren von Speck*. Der Speck wird in kleine Stücke geschnitten, mit geschmolzenem Fett gemischt, die Mischung in Schläuche gefüllt und in diesen abgekühlt.

Kl. 55b. Nr. 287730 vom 29/5. 1914. [1/10. 1915].

Aktieselkapet Cellulosepatenter, Torderöd b. Moss, Norwegen, *Verfahren, um den bei der Erwärmung der Zellstoffkochlauge auf den Heizflächen sich bildenden Belag leicht ablösbar zu machen*. Es wird die Heizfläche, bevor die den unl. Belag

bildende Kochlauge eingestellt wird, mit einem l. oder allmählich verkohlenden Belag, z. B. mit Hilfe einer einen solchen Belag bildenden Fl. versehen.

Kl. 57b. Nr. 288076 vom 16/4. 1914. [23/10. 1915].

Erich Lehmann, Charlottenburg, und Paul Knoche, Berlin, *Verfahren zur Herstellung gereifter, feinkörniger photographischer Emulsionen mit tierischem oder pflanzlichem Eiweiß als wesentlichem Bestandteil*, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsionen einige Zeit bei einer unter ihrem Koagulationspunkt liegenden Temp. digeriert oder nach dem Auftrocknen mit Wasserdampf behandelt werden, wobei ihnen koagulationsfördernde Salze entzogen oder koagulationsverzögernde zugesetzt oder beide Verfahren vereinigt werden können.

Kl. 61b. Nr. 287592 vom 21/2. 1914. [27/9. 1915].

Leonhard Pink und Fritz Dannert, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Mitteln zum Feuerlöschen und der feuerwidrigen Behandlung fester und flüssiger Körper*. Es wird hierzu das Trihydrat des Zinntetrachlorids verwendet.

Kl. 78c. Nr. 288114 vom 17/1. 1915. [19/10. 1915].

Arthur Stähler, Berlin-Steglitz, *Verfahren zur Herstellung von Äthylendiaminperchloraten von preßbarer, filzartiger Beschaffenheit*. Das Verf. besteht darin, daß man zunächst eine, z. B. alkoh. Lsg. von normalem Äthylendiaminperchlorat herstellt, die man zweckmäßig durch etwas überschüssiges Äthylendiamin oder eine andere Base alkal. gemacht hat, und daraus nicht durch einfache Krystallisation, sondern durch Versetzen mit einer Fl., in der das Perchlorat wl. ist, z. B. Ä., das Salz ausfällt, wobei im Anfang das zweifache Perchlorat ausfällt, während in den mittleren und letzteren Fraktionen alkal. reagierende Prodd. erhalten werden. Die sehr brisanten Prodd. sind wenig empfindlich gegen mechanische Einflüsse.

Kl. 78c. Nr. 288240 vom 23/1. 1915. [21/10. 1915].

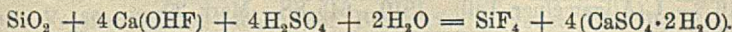
Arthur Stähler, Berlin-Steglitz, *Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen*, gekennzeichnet durch die Verwendung des Mono- oder Dintrats des Äthylendiamins für sich oder in Verbindung oder im Gemisch mit anderen Stoffen.

Kl. 80b. Nr. 288262 vom 23/10. 1914. [20/10. 1915].

Harburger Chemische Werke Schön & Co., Harburg a/Elbe, *Verfahren der Herstellung von Sintermagnesit aus Gemischen von Magnesiumoxyd und überschüssigem Calciumoxyd*, dadurch gekennzeichnet, daß der Überschuß des Calciumoxyds durch Umsetzung mit Magnesiumchlorid enthaltender Lauge entfernt und der zurückbleibende calciumoxydhaltige Magnesiumschlamm nach Befreiung von der Lauge sintergebrannt wird.

Kl. 80b. Nr. 288263 vom 30/6. 1914. [21/10. 1915].

Superphosphatfabrik Nordenham, Akt.-Ges., Nordenham, *Gegen die Einflüsse von Wasser, sauren Gasen und flüssigen Säuren beständige Masse und ihre Anwendung*. Für die säurebeständige Überzugmasse aus Kieselsäure, Asbestpulver und Wasserglas wird als kieselsaurer Anteil die Kieselsäure benutzt, die bei der Superphosphatfabrikation als Abfallprod. entsteht, und zwar beim Aufschluß fluorcalciumhaltiger Phosphate mit Schwefelsäure in Ggw. von Kieselsäure, die als Quarzsand den Phosphaten beigemischt ist, nach folgender Formel:



Das Fluorsilicium zers. sich mit W. in Kieselfluorwasserstoffsäure und Ortho-

kieselsäure: $3\text{SiF}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_4\text{SiO}_4$. Diese voluminöse Kieselsäure wird von der überschüssigen Kieselfluorwasserstoffsäure befreit und getrocknet. Die säurebeständige M. hat sich auf den Eisen- und Holzkonstruktionen der Aufschlußkammern, wie auch auf dem Mauerwerk der Kondensationsanlage bewährt.

Kl. 85a. Nr. 288154 vom 7/7. 1912. [19/10. 1915].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Verfahren zur Behandlung von Manganoxiden oder solche enthaltenden Kolloidkörpern für die Enteisung, Entmanganung und Entkeimung von Flüssigkeiten*, dadurch gekennzeichnet, daß man die natürlichen oder künstlichen Manganoxide, sei es für sich allein oder in Verbindung mit natürlichen oder künstlichen Körpern anorganischer, insbesondere zeolithischer, oder auch organischer Natur, nacheinander mit Mischungen von Manganoxydulsalz und Alkalisalz und von Sauerstoff abgebenden Salzen, wie Permanganat, behandelt. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen; auf die der Behandlung mit Manganoxydulsalz folgende Behandlung mit Permanganat noch eine weitere Behandlung der Kolloide mit einer Lsg. der Hydroxyde oder Carbonate oder Bicarbonate oder sonstiger alkal. reagierender Salze der Alkalien folgen zu lassen.

Kl. 85b. Nr. 288336 vom 21/10. 1910. [23/10. 1915].

Heinrich Kriegsheim, Berlin, *Verfahren zur Entfernung von Kohlensäure, Sauerstoff und anderen Gasen aus Wasser*, dadurch gekennzeichnet, daß zur Schaffung des erforderlichen niederen Partialdruckes für die auszuschcheidenden Gase und zur Oxydation etwa im Wasser vorhandener oxydierbarer Verbb. Luft in entsprechender Menge bei solchem Unterdruck durch das W. hindurchgeleitet wird, daß die in Lsg. gehende Sauerstoffmenge die unschädliche Menge nicht übersteigt.

Bibliographie.

- Alterthum, H.**, Chemische Elektronentheorie u. Halleffekt. Berlin 1913. 8. 39 SS.
- Benedikt, M.**, Die latenten (REICHENBACHSchen) Emanationen der Chemikalien. Experimentelle Studien. Wien 1915. 8. Mark 1.
- Catalogus van het International Rubber-Congres met Tentoonstelling Java-Batavia-Nederl.-Indie**, 1914. Batavia 1914. gr. 8. 158 und 51 pg. mit 18 Tafeln und Figuren. Mark 3.
- Fahrion, W.**, Die Härtung der Fette. Braunschweig 1915. 8. III und 100 SS. mit 4 Figuren. Mark 3.
- Kippenberger, C.**, Werden und Vergehen auf der Erde im Rahmen chemischer Umwandlungen. Bonn 1915. 8. mit 26 Figuren. Mark 3,20.
- Krollpfeiffer, F.**, Über die Einwirkung von Pyridin u. Isochinolin auf 2,4-Dinitrochloronaphthalin. Marburg 1914. 8. 177 SS.
- White, C. H.**, Methods in Metallurgical Analysis. New York 1915. 8. IX and 356 pg. with 106 figures. cloth. Mark 7,50.
- Woker, G.**, Die Katalyse. Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie. II: Spezieller Teil (2 Abteilungen). Abteil. 1: Anorganische Chemie. Stuttgart 1915. (Aus MARGOSCHES' Sammlung: „Die chemische Analyse“) gr. 8. XXII u. 789 SS. mit 13 Figuren. Mark 28.
- II. Abteil. 2: Biologische Katalysatoren (Fermente) erscheint im Frühjahr 1916. — I (Allgemeiner Teil). 1910. 645 SS. Mark 20.