

Chemisches Zentralblatt.

1915 Band II.

Nr. 21.

24. November.

Anorganische Chemie.

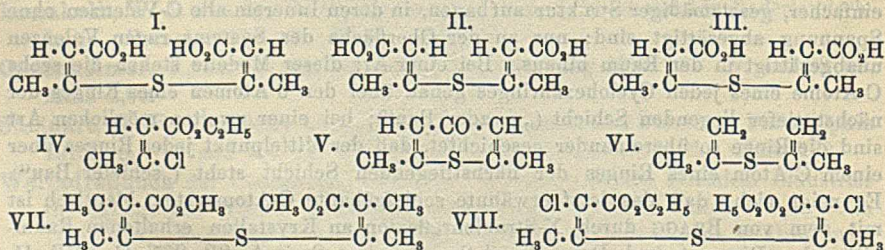
Fritz Köhler, *Rhythmische Krystallisation des Schwefels*. Die Mitteilung von v. FISCHER-TREUFELD (S. 579) veranlaßte den Vf., über ähnliche Beobachtungen zu berichten. Nach seiner Ansicht kommt der Volumverminderung des Schwefels beim Erstarren nur eine Nebenrolle zu. Dagegen spielt die Zähigkeit des fl. Schwefels bei der guten Ausbildung der rhythmischen Krystallisation eine große Rolle. Rhythmische Krystallisation tritt stets auf, wenn die Diffusionsgeschwindigkeit kleiner als die Krystallisationsgeschwindigkeit ist, eine Bedingung, die in zähen Medien leicht zu erreichen ist. (Kolloid-Zeitschrift 17. 10—11. Juli. [27/6.] Charlottenburg.) GROSCHUFF.

Ernst Mohr, *Die Baeyersche Spannungstheorie und die Struktur des Diamants*. Vf. legt seinen Betrachtungen die Theorie von SACHSE zugrunde (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1363; Ztschr. f. physik. Ch. 10. 203; 11. 185), nach der zwei verschiedene spannungsfreie Formen des Cyclohexans denkbar sind, bei denen die Ringatome nicht in einer Ebene liegen. Die SACHSESchen Modelle stehen mit der Erfahrung nicht im Widerspruch, wenn man nur die Annahme macht, daß schon bei gewöhnlicher Temp. die Zusammenstöße mit anderen Molekülen genügen, um den Cyclohexanring der Reihe nach alle möglichen Formen zu geben; die Zahl der Isomeren in der Reihe des Cyclohexans und seiner Substitutionsprodd. ist dann auch bei spannungsfreier Anordnung der C-Atome dieselbe, wie wenn die Ringatome dauernd in einer Ebene lägen. Im Anschluß hieran erörtert Vf. die Frage nach spannungsfreien Ringkombinationen, in denen mehrere C-Atome eines Cyclohexanringes noch einem anderen Ringe angehören. Durch Übereinanderschichten mehrerer derartiger Kombinationen lassen sich beliebig große C-Atomsysteme von einfacher, gesetzmäßiger Struktur aufbauen, in deren Innerem alle C-Valenzen ohne Spannung abgesättigt sind; nur an der Oberfläche des Systems ragen Valenzen unabgesättigt in den Raum hinaus. Bei einer Art dieser Modelle stehen die sechs C-Atome eines jeden Cyclohexanringes genau über den 6 Atomen eines Ringes der nächst tiefer liegenden Schicht („gerader Bau“); bei einer zweiten möglichen Art sind die Ringe so übereinander geschichtet, daß der Mittelpunkt jedes Ringes über einem C-Atom eines Ringes der nächstliegenden Schicht steht („schiefer Bau“). Es zeigt sich, daß das letzt erwähnte schiefebaute C-Atomsystem identisch ist mit dem von BRAGG durch X-Strahlenreflexion an Krystallen erhaltenen Raumgitter des *Diamants* (vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 89. 277; C. 1913. II. 1844). Für die Konstitution des *Graphits* kommt entweder die gerade Verknüpfung der Cyclohexanringe oder ein Raumgitter mit abwechselnd geradem und schiefer Aufbau in Betracht. (18 SS. Sonderdruck v. Vf. aus Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. Mathem.-naturw. Kl. Abt. A. 1915. 7. Abh. 27/7.) BUGGE.

Organische Chemie.

Helmuth Scheibler, *Bemerkung über die Darstellung der β -Sulfidibuttersäure*. (Vgl. LOVÉN u. JOHANSSON, S. 527.) Zunächst gewann der Vf. die β -Chlorbuttersäure durch Sättigen einer äth. Lsg. von Crotonsäure bei 0° mit Salzsäuregas, dreitägiges Stehen bei Zimmertemp. und Fraktionieren unter vermindertem Druck. 2 Mol. β -Chlorbuttersäure wurden mit konz. Kaliumcarbonatlsg. neutralisiert u. unter Eiskühlung eine konz. wss. Lsg. von 1,2 Mol. Kaliumsulfid zugegeben. Nach dreitägigem Stehen bei 37° wurde der Rückstand von der Verarbeitung der Wasserdampfdest. unterworfen, um die als Nebenprod. gebildete Crotonsäure zu entfernen. Der Rückstand besteht nicht nur aus dem Gemisch der beiden von LOVÉN und JOHANSSON beschriebenen isomeren β -Sulfidibuttersäuren, sondern nach einem Vorlauf (Kp.₁₃ etwa 80°) bei der Dest. der nach der Esterifizierung mit Methylalkohol erhaltenen Prodd. wohl auch aus β -Mercaptobuttersäureester (mercaptanartiger Geruch, Eisenchloridrk.); die Hauptfraktion (Kp.₁₂ etwa 170°) ist farb- und geruchlos und siedet ohne Zers. — Auffallenderweise wird bei der Einw. von Natriumsulfid auf β -Chlorbuttersäure nur Crotonsäure erhalten. — Von Äthersäurederivaten wurde *Di- β -oxybuttersäureester* erhalten durch Einw. von Crotonsäuremethylester (1 Mol.) auf 1- β -Oxybuttersäureester (1 Mol.) unter Vermittlung von Kalium ($\frac{1}{10}$ Atom) durch 5-stdg. Erhitzen auf 120°. Der unter 12 mm bei etwa 145° sd. Ätherester war optisch-aktiv ($\alpha = -18,2^\circ$), es wird aber auch wie im analogen Falle bei der Anlagerung von aktivem β -Aminobuttersäureester an Crotonsäureester (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2295; C. 1912. II. 1009) die Mesoform gebildet worden sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1443—45. 25/9. [16/8.] Org. Lab. Techn. Hochschule Berlin.) BLOCH.

Helmuth Scheibler und Walther Bube, *Über ungesättigte Sulfiddicarbonsäuren*. I. β -Sulfiddicrotonsäuren. Von ungesättigten Sulfiddicarbonsäuren ist bisher nur die Sulfiddimaleinsäure beschrieben worden. Von den β -Sulfiddicrotonsäuren läßt die Theorie drei geometrisch isomere Formen erwarten: eine maleinoide (I), eine fumaroide (II) und eine amphi-Form (III). Da die Einw. von Kaliumsulfid auf das Kaliumsalz der β -Chlorcrotonsäure, bezw. β -Chlorisocrotonsäure zu keinem günstigen Resultat führte, so wurden die Äthylester in alkoh. Lsg. mit Kaliumsulfid in Rk. gebracht. Es zeigte sich hierbei, daß der β -Chlorisocrotonsäureäthylester vom Kp. 158° (vgl. IV.) wesentlich rascher reagierte als die stereoisomere



Verb. vom Kp. 180°, daß man aber schließlich durch Verseifung des resultierenden Sulfiddicrotonsäureesters in beiden Fällen zu einer u. derselben S. kam. Die gleiche Verb. wurde erhalten, wenn man von einem Gemisch der beiden isomeren Formen ausging. Es ist dadurch erwiesen, daß an irgend einer Stelle eine Umlagerung erfolgen muß. Wegen der schneller verlaufenden Rk. beim β -Chlorisocrotonsäureester liegt es nahe, der entstehenden β -Sulfiddicrotonsäure dieselbe Konfiguration

zuzuerkennen. Diese würde den maleinoiden Typus darstellen. Ein Beweis für die maleinoide Form der β -Sulfiddicrotonsäure ist die Tatsache, daß die S. ein intramolekulares Anhydrid bildet, aus welchem dieselbe S. vom F. 215° regeneriert werden kann. Bei Herst. des Sulfiddicrotonsäureesters trat ein Nebenprod. auf, das sich in geringer Menge im Verlauf des Esters bei der Dest. vorfand, und das wahrscheinlich als β -Mercaptocrotonsäureester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SH}) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_6\text{H}_5$, anzusprechen ist. Der Vorlauf gab nämlich eine Farbenrk. mit Eisenchlorid und eine gelbe Kupferverb. Ferner entstand dieser Körper, der das *Schwefel analogon des Acetessigesters* darstellt, bei der Umsetzung des β -Chlorcrotonsäureesters mit Kaliumhydrosulfid (Charakterisierung durch eine gelbe Kupferverb.). Das Schwefelatom der β -Sulfiddicrotonsäure ist weder in der S., noch im Ester befähigt, Salzsäure oder Quecksilbersalze anzulagern. — Die beiden Methinwasserstoffatome der S., bzw. des Esters lassen sich nicht nur durch Halogen, sondern auch durch Alkalimetalle ersetzen. Die S. reagiert mit Brom und Jod, es konnte jedoch der substituierte Körper nicht isoliert werden, weil die entstandenen Prodd. leicht verharzten. Auch mit Sulfurylchlorid behandelt, ergab die S. kein isolierbares Reaktionsprod. Die Substitution der Wasserstoffatome durch Chlor gelang jedoch ganz gut bei Anwendung des Esters, als dieser mit Sulfurylchlorid behandelt wurde. Die Chloratome in diesem Dichlorkörper (VIII.) haben einen labilen Charakter, beim Behandeln des Prod. mit W. oder A. wird das Chlor allmählich abgespalten. Der chlorierte Ester ist im Hochvakuum ohne wesentliche Zers. destillierbar, nicht dagegen das Bromsubstitutionsprod., welches auch nicht kristallisiert erhalten wurde. — Die Ersetzbarkeit der beiden Methinwasserstoffatome des Esters durch Metalle erinnert an das Verhalten des Fluoren-9-carbonsäureesters. Genau wie dort kann in diesem Falle von einer Enolform, welche die Salzbildung veranlaßt, ohne weiteres nicht die Rede sein, wenn man nicht die unwahrscheinliche Annahme machen will, daß an einem Kohlenstoffatom zwei doppelte Bindungen sitzen. Der Ester reagiert mit Kalium, bzw. Natrium unter Wasserstoffentw., und es gelingt, die Dinatriumverb. in analysierbarem Zustande zu fassen. Durch Behandlung mit W. wird der Ester unverändert zurückerhalten.

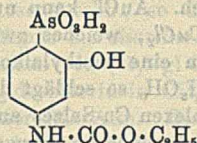
Die Halogen- u. Metallsubstitutionsprodd. des β -Sulfiddicrotonsäureesters sind sehr reaktionsfähig, besonders wird beabsichtigt, ungesättigte, 6-gliedrige, schwefelhaltige Ringsysteme darzustellen. Behandlung der Dinatriumverb. des Esters mit Phosgen, mit Schwefeldichlorid, mit Acetaldehyd führten zu sirupösen, anscheinend hochmolekularen Kondensationsprodd., die beim Vers. mit Phosgen durch intensive blaue und dunkelgrüne Färbung ausgezeichnet waren. Wahrscheinlich verhindert der sterische Bau der erhaltenen maleinoiden Sulfiddicrotonsäure einen Ringschluß. Hierfür spricht auch, daß die Einw. von Jod auf die Dinatriumverb. oder von Alkalimetallen auf die Dichlorverb. nicht zum Thiophenkörper führte. Die S. spaltet beim Erhitzen Kohlensäure ab, doch es entsteht hierbei nicht, wie erwartet werden konnte, Dimethylthiopyron (V.), sondern eine niedrig sd., übelriechende Fl., anscheinend das ungesättigte Sulfid VI. Verss., vom Anhydrid aus zum Dimethylthiopyron (V.) zu gelangen, waren bisher erfolglos, dagegen entsteht durch Behandlung der S. mit konz. Schwefelsäure bei mäßiger Erwärmung neben reichlichen Mengen öligere Verunreinigungen ein farbloser Körper, dessen äth. Lsg. mit äth. Salzsäure einen Nd. gibt. Vielleicht lag hier das Dimethylthiopyron vor, das voraussichtlich basische Eigenschaften haben wird. Derselbe krystallisierende Körper wurde auch in geringer Menge erhalten, als die Mononatriumverb. des Esters analog der Kondensation gesättigter zweibasischer Säureester in Toluol suspendiert u. die Fl. zum Sd. erhitzt wurde. Das Reaktionsprod. wurde verseift, wobei CO_2 -Entw. auftrat. Nach Neutralisation mit Sodalg. ließ sich der für Dimethylthiopyron gehaltene Körper in geringer Menge mit Äther extrahieren.

Die gleiche Beobachtung wurde gemacht, als das Kondensationsprod. der Dinatriumverb. des Esters mit Phosgen in derselben Weise verseift wurde. Mithin scheinen bei den verschiedenen Kondensationen Umlagerungen des maleinoiden Esters in die amphi- oder fumaroide Form in geringer Menge stattzufinden. Schließlich beschreiben die Vff. noch die α, α -Dimethyl- β -sulfidicrotonsäure (VII.), deren Ester aus α -Methylchlorcrotonsäure und Kaliumsulfid dargestellt wurde.

Darst. der isomeren Chlorcrotonsäuren und ihrer Ester. Es werden Hinweise für die Anwendung der bekannten Verff. gegeben. — β -Sulfidicrotonsäureäthylester, $C_{12}H_{18}O_4S$; gelbes, schweres Öl; Kp._{0,2} 135—137°; Kp.₄ 150—153°; ll. in PAe., Lg. etc., l. in konz. HCl u. H_2SO_4 , unl. in W. — *Cu-Verb. des β -Mercaptocrotonsäureäthylesters*, $Cu \cdot C_8H_9O_2S$; gelber, amorpher Nd.; unl. außer in Chlf. — *Saurer Äthylester der β -Sulfidicrotonsäure*, $C_{10}H_{14}O_4S$; entsteht bei vorsichtiger Verseifung des β -Sulfidicrotonsäureäthylesters mit alkoh. KOH bei Zimmertemp.; Prismen (aus Bzl. + PAe.); kettenförmig angeordnete Krystalle (aus W.); F. 104—105°; spaltet bei 210° CO_2 ab; sll. in Chlf. Durch energischeres Verseifen des β -Sulfidicrotonsäureesters mit wss. KOH in der Kälte wird die β -Sulfidicrotonsäure, $C_8H_{10}O_4S$, erhalten; lange, dünne, rhombische Prismen (aus W.), derbere Prismen (aus A. + W.); schm. bei 212—215° unter Zers. (CO_2 -Entw.); bildet im geschm. Zustand eine braune, übelriechende Fl.; kaum l. außer in A.; l. in h. Eg.; l. in etwa 25 Tln. A., in etwa 1000 Tln. W. bei Zimmertemp.; l. in konz. Schwefelsäure unter Gelbfärbung. — $Ag_2 \cdot C_8H_8O_4S + H_2O$; mikrokristallinische Prismen; swl. in W.; färbt sich am Tageslicht bläulich. — $Ba \cdot C_8H_8O_4S + H_2O$; tafelförmige Krystalle, sll. in W. — $Cu \cdot C_8H_8O_4S$; lichtgrüner Nd. — Methyl ester, $C_{10}H_{14}O_4S$; prismatische Krystalle; F. 23,5°, Kp._{0,8} 116—117°. — Diamid, $C_8H_{12}O_2N_2S$; aus dem mittels Phosphortrichlorid dargestellten, nicht isolierten Chlorid der S. und NH_3 -Gas erhalten; mkr. Krystalle (aus A. + PAe.); rhombische Prismen (aus W.); F. 192°; ll. in Eg., l. in A., wl. in Bzl. u. Chlf. — *Intramolekulares Anhydrid der β -Sulfidicrotonsäure*, $C_8H_8O_3S$; bei 10—15 Minuten langem Kochen der Sulfidicrotonsäure mit viel überschüssigem Essigsäureanhydrid; braunes, zähfl. Öl. — *Dinatriumverb. des β -Sulfidicrotonsäureesters*, $Na_2 \cdot C_{12}H_{16}O_4S$; feinpulvriger, gelbroter Nd.; verharzt an feuchter Luft. — α, α -Dichlor- β -sulfidicrotonsäureäthylester, $C_{12}H_{16}O_4Cl_2S$; aus Sulfurylchlorid in äth. Lsg. u. Sulfidicrotonsäureäthylester nach 3—4-stdg. Kochen; gelbes bis dunkelgelbes, schwerfl. Öl von unangenehmem, nicht stechendem Geruch; färbt sich beim Aufbewahren dunkel u. wird undurchsichtig; Kp._{0,1} 158—160°; reagiert mit W. u. A. träge, mit Ammoniak lebhafter; zers. sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck bei 230° unter Entw. von CO_2 , HCl und H_2S und Überdest. eines Öles von durchdringendem, unangenehmem Geruch. — α, α -Dimethyl- β -sulfidicrotonsäuremethyl ester, $C_{12}H_{18}O_4S$; die Methylchlorcrotonsäure wird aus mit Bzl. verd. Methylacetessigeste u. PCl_5 dargestellt und verestert; die am Kohlenstoff gebundene Methylgruppe übt einen verzögernden Einfluß auf die Esterifizierungsgeschwindigkeit aus; der Methyl ester hat Kp. 159—161°; er wird mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Kaliumsulfid in der fünffachen Menge Methylalkohol 10—11 Stdn. gekocht; schwachgelbes Öl; Kp.₅ 149—150°. — Die im sauren Teil verbleibende freie α, α -Dimethyl- β -sulfidicrotonsäure (VII.), $C_{10}H_{14}O_4S$, bildet mkr. kompakte Krystalle aus A. + W. und schm. bei 181° unter Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1445—61. 25/9. [15/8.] Org. Lab. Techn. Hochschule Berlin.) BLOCH.

Hugo Bauer, *Über m-Aminophenolarsinsäuren und deren Reduktionsprodukte.* Während m-Aminophenol u. sein Acetylderivat durch Arsensäure auf dem Wasserbade unter B. dunkel gefärbter Substanzen oxydiert werden, läßt sich seine Carboäthoxyverb. ebenso leicht wie das Resorcin und seine Äther auf dem Wasserbade

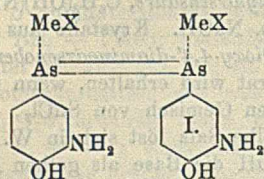
arsenieren. Die erhaltene Arsinsäure ist als 2-Oxy-4-carbäthoxyaminophenylarsinsäure (s. nebenstehende Formel) aufzufassen, da sie sich auch aus dem 3-Nitro-6-aminophenol über die 2-Oxy-4-nitrophenylarsinsäure und 2-Oxy-4-aminophenylarsinsäure darstellen läßt. — Carbäthoxy-m-aminophenol. Aus m-Aminophenol in h. Essigester mittels Chlorkohlensäureäthylester. Krystalle aus Bzl., F. 97°. — 2-Oxy-4-carbäthoxyaminophenylarsinsäure (s. nebenst. Formel). Aus Carbäthoxy-m-aminophenol mittels Arsensäure von 75° Bé. auf dem Wasserbade oder bei der Einw. von Chlorkohlensäureäthylester auf die natronalkal. Lsg. der Aminoarsinsäure, die bei der Reduktion der 2-Oxy-4-nitrophenylarsinsäure mittels Fe und sd. Essigsäure entsteht. Krystalle aus W., F. 213°; wl. in k. W., ll. in A., Eg., fast unl. in Bzl., Ä.; ll. in konz. HCl. — 2-Oxy-4-aminophenylarsinsäure, $C_6H_3(OH)(NH_2) \cdot AsO_3H_2$. Beim Kochen der Carbäthoxyverb. mit wss. NaOH. Krystalle aus W., F. 173°; zl. in W., sl. in A., unl. in Ä. — 2,2'-Dioxy-4,4'-diaminoarsenobenzol, $H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot As : As \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH_2$. Das Chlorhydrat wird erhalten, wenn man die Aminoarsinsäure mit einem auf -5° abgekühlten Gemisch von $SnCl_2$, HCl (D. 1,19), Eg. und HJ (D. 1,7) reduziert. Das hellgelbe Salz löst sich in W. mit schwach gelber Farbe. Aus der wss. Lsg. fällt NaOH die Base als gelben Nd., der sich im Überschuß der Lauge mit gelber Farbe löst. Das Sulfat ist wl. Das Dicarbäthoxyderivat der Verb. wird erhalten, wenn die Oxycarbäthoxyaminophenylarsinsäure in Methylalkohol mittels unterphosphoriger S. in Ggw. von KJ reduziert wird. Sie scheidet sich als gelber Nd. aus, der in NaOH mit gelber Farbe l. ist. — 2-Oxy-4-nitrophenylarsinsäure, $C_6H_3(NO_2)(OH) \cdot AsO_3H_2$. Man diazotiert 3-Nitro-6-aminophenol in verd. HCl mittels $NaNO_2$, gibt zu der roten, schwer l. Diazoverb. eine wss. Lsg. von Natriumarsenit und macht mit 2-n. NaOH alkal. Krystalle aus W., beginnt bei 212° zu erweichen, zers. sich bei etwa 250°, ll. in W., Eg., sl. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1579—83. 23/10. [28/9.] Frankfurt a. M. Chem. Abteil. des GEORG SPEYER-Hauses.)



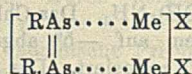
SCHMIDT.

P. Ehrlich und P. Karrer, *Arsenometallverbindungen. Aromatische As-Verbb.* mit dreiwertigem As sind befähigt, mit *Metallsalzen komplexe Verbb.* zu bilden, die durch intensive Farbe und große Beständigkeit charakterisiert sind. Die Rk. zeigen alle *Arsenoverbb.*, verschiedene *Arsenoxyde* u. *Arsine*, andererseits die Salze von *Cu, Ag, Au, Hg, Pd, Pt, Ir, Ru* u. *Os*. Besonders eingehend haben sich Vff. mit den *Metalladditionsverbb. des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzols* befaßt. Versetzt man eine Lsg. von Diaminodioxyarsenobenzolchlorhydrat in W. oder CH_3OH mit einigen Tropfen $AgNO_3$, so tritt eine intensive Rotfärbung ein, $AgCl$ scheidet sich nicht aus. Ag -Ionen lassen sich in der Lsg. nicht nachweisen, Ag ist also komplex gebunden. Mit $AuCl_3$ ist die Färbung rotbraun, die Au -Rk. ist verschwunden. Bei weiterem Zusatz von $AuCl_3$ entsteht plötzlich ein dicker Nd. von metallischem Au . Die Additionsverbb. neigen noch weniger zur Krystallisation als die *Arsenoverbb.* selbst. Zwecks Aufklärung der Konstitution dieser Verbb. wurde eine wss. Lsg. von Dioxydiaminoarsenobenzolchlorhydrat mit $AuCl_3$ -Lsg. titriert. Es ergab sich, daß 1 Mol. Diaminodioxyarsenobenzol im Maximum 2 Mol. $AuCl_3$ komplex zu binden vermag. Aus der Fortsetzung der Titration bis zu dem Punkte, wo durch weiteren $AuCl_3$ -Zusatz kein Au mehr ausgefällt wird, folgt, daß das Diaminodioxyarsenobenzol durch $AuCl_3$ bis zur Arsinsäure oxydiert werden kann, was durch Isolierung von *Aminophenolarsinsäure* aus der titrierten Fl. bestätigt wurde. Zuerst wird also das Goldsalz von der *Arsenoverb.* komplex gebunden, bis 2 Mol. addiert sind. Bei weiterem Zusatz von $AuCl_3$ wird die *Arsenoverb.* oxydiert; die *Komplexverbb.* wird zerstört, das frei gewordene $AuCl_3$ wirkt ebenfalls oxy-

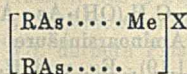
dierend auf weitere Mol. der Komplexverb. Für die ganze Oxydation zur Arsen säure ist daher nur die theoretische Menge AuCl_3 erforderlich. AuCl_3 kann nur eine Nebenvalenz betätigen. Die Verss. würden auch mit CuCl_2 , welches zwei Nebenvalenzen betätigen kann, vorgenommen. Versetzt man eine methylalkoh. Lsg. von Diaminodioxarsenobenzolchlorhydrat mit CuCl_2 in CH_3OH , so schlägt die Farbe nach Ziegelrot um, und es fällt ein roter Nd. des komplexen Cu-Salzes aus. CuCl_2 wird von der Arsenverb. nicht sichtbar reduziert. Die Arsenverb. vermag (festgestellt durch direkte analytische Best.) sowohl 1 wie 2 Mol. CuCl_2 komplex zu binden. Diaminodioxarsenobenzol betätigt also 2 Nebenvalenzen und addiert im Maximum 2 Mol. eines Metallsalzes. Die Größe des Affinitätsrestes der Metallsalze scheint dabei von untergeordneter Bedeutung zu sein. Die Konstitution der Metallkomplexverb. entspricht der Formel I. Das geht daraus hervor, daß nicht nur alle



II.



III.



anderen kernsubstituierten Arsenoverbb., sondern auch das *Arsenobenzol* selbst die gleichen Metallkomplexsalze zu bilden vermag. Die Komplexsalze sind nach II. zu formulieren. Die Bildungstendenz der Arsenometallsalze ist so groß, daß in einer Fl., in der eine Arsinsäure mit Hydrosulfit und H_3PO_3 schnell zur Arsenverb. reduziert wird und in der ein Salz, wie AuCl_3 oder CuCl_2 enthalten ist, das Salz nicht zum Metall reduziert wird, sondern sich noch vorher an die Arsenverb. anzulagern vermag. Daß auch Verb. mit 1 Mol. Metallsalz (III.) existieren, konnte am Cu-Salz bewiesen werden.

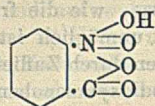
Bei den *Arsenoxiden*, RAsO , u. den *Arsinen*, RAsH_2 , ist die Fähigkeit, Metallsalze zu addieren, nicht so allgemein, wie bei den Arsenoverbb. Bei den As-Oxyden scheint die Restaffinität des As geschwächt zu sein und durch Kernsubstituenten stark beeinflußt zu werden, so daß manche Verb. keine Additionsfähigkeit mehr besitzen, andere nur in abgeschwächtem Maße. Bei den Arsinen ist die Restaffinität sehr stark, aber das Reduktionsvermögen auf Metallsalze so groß, daß die Additionsverb. oft nur Augenblicke lang beständig sind und sofort unter Ausflockung des Metalls zerfallen. Das ist z. B. beim *Hg-Salz des Aminophenolarsins* der Fall. — Komplexsalze des Diaminodioxarsenobenzols. *Cu-Salz*, orangegelbes Pulver (sowohl das mit 1 wie mit 2 Mol. CuCl_2); ll. in mäßig konz. NaOH . Das Hydrochlorid ist zll. in W., Glycerin, Glykol. — *Ag-Salz*, gelbbraunes Pulver, Lsg. des Hydrochlorids braunrot, ll. in NaOH . — *Au-Salz*, die wss. Lsg. ist etwas heller, als beim *Ag-Salz*, braunrot; ll. in W. und NaOH . — *Hg-Salz* (mit HgCl_2), gelbes, körniges Pulver; wird von W., schneller von NaOH , zers. unter Abscheidung von Hg. — *Pt-Salz*, braunes Pulver, ll. in W. mit rotbrauner Farbe, ebenso in NaOH . *Pd-Salz*, braunschwarzes Pulver, ll. in W. und NaOH . — Die Wrkg. dieser Komplexsalze auf Krankheitserreger ist gegenüber dem Diaminodioxarsenobenzol in manchen Fällen verstärkt. Besonders das Cu-Salz mit 1 Mol. CuCl_2 wirkt sehr stark baktericid. Verss. von Frl. LEUPOLD haben ergeben, daß bei einer Toxizität von ca. $\frac{1}{600}$ g pro 20 g Mausgewicht $\frac{1}{40000}$ g genügt, um eine mit *Trypanosoma crupei* infizierte Maus zu heilen. Die heilende Dosis ist also 15% der tödlichen. Mit dem *Salvarsankupfersalz* wurden auch bei menschlichen Krankheiten gute Resultate erzielt.

Experimentelles (vgl. auch den theoretischen Teil). Die Arsenometall-

komplexsalze zeigen meistens die gleichen Löslichkeitsverhältnisse, wie die freien Arsenoverbb., so daß eine Reinigung in den meisten Fällen unmöglich ist. — *Kupfer-3,3'-diamino-4,4'-dioxarsenobenzol* mit 1 Mol. CuCl_2 , erhalten durch Zufließenlassen von (35,8 g) CuCl_2 in CH_3OH zur Lsg. von (100 g) Diaminodioxarsenobenzolhydrochlorid in $\text{CH}_3\text{OH} + \text{konz. HCl}$, unter Turburieren, zweckmäßig in einer N -oder CO_2 -Atm. Die Lsg. in NaOH zers. sich allmählich beim Erhitzen. Das Cu-Salz mit 2 Mol. CuCl_2 zeigt ähnliche Eigenschaften. — *Kupferdiaminodioxarsenobenzol* bildet sich ferner durch Reduktion von *Aminophenolarsinsäure* und CuCl_2 mit Hydrosulfit: Man versetzt eine Lsg. von 3-Amino-4-phenolarsinsäure und CuCl_2 in $\text{W.} + \text{NaOH}$ bei 50° mit Hydrosulfit $+ \text{NaOH}$ unter Turburieren; gelbbraune Flocken, sl. in verd. HCl und NaOH . — *Additionsverb. mit AgNO_3* . B. analog dem Cu-Salz in methylalkoh. Lsg.; brauner, flockiger Nd. (nach Behandeln mit Ä.); sl. in W. , NaOH , CH_3OH usw. Aus der wss. Lsg. scheidet NaCl einen braungelben Nd. des entsprechenden *Chlorids* aus; zll. in W. , wl. in NaCl -Lsg. — *Hg-Additionsverb.*, B. analog mittels HgCl_2 ; ll. in CH_3OH , Glycerin, zll. in angesäuertes KJ-Lsg.; wird durch W. zers.; unl. in NaCl - und KJ-Lsg. Bei Verwendung von HgJ_2 entsteht eine ähnliche gelbrote Verb., zll. in W. , beständiger gegen W. als die HgCl_2 -Verb. — *AuCl₃-Verb.*, B. analog in methylalkoh. Lsg. und Fällung mit Ä. ; braungelbes Pulver, sl. in NaOH , A. — *PtCl₄-Verb.*, l. in W. , NaOH , A. — *Ag-Verb. des Arsenobenzols*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{As} : \text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus der Lsg. in Py mit konz. AgNO_3 -Lsg. Die Farbe schlägt sofort nach tief Schwarzbraun um; schwarzes Pulver (durch Fälln mit A.- Ä.), unl. in W. etc. — *Cu-Verb. des Arsenobenzols*, erhalten durch Reduktion von Phenylarsinsäure und CuCl_2 mit H_3PO_2 ; rotbraunes Pulver, unl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1634—44. 23/10. [9/9.] Chem. Abt. GEORG SPEYER-Haus. Frankfurt a. M.)

SCHÖNFELD.

Max Mayer, *Über einige Nitroderivate der o-Toluylsäure*. Vf. hat, von den betreffenden Nitrotoluidinen ausgehend, eine Reihe von neuen Verb. dargestellt. *1,2,5-Nitrotolunitril*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{CN})^2(\text{NO}_2)^5$. Aus 1,2,5-Nitrotoluidin durch Diazotierung und Umsetzung mit Kaliumkupfercyanür. Gelbe, verfilzte Nadeln aus A., F. 113—115° zu einer gelbten Fl. Versprüht bei raschem Erhitzen. Ist bei langsamer Erhitzung sublimierbar, unl. in k. W. , zll. in h. A. und Ä. , ll. in Bzl. und Chlf. , konz. H_2SO_4 löst braun. Läßt sich nicht zu dem entsprechenden Aminotolunitril reduzieren. — *1,2,5-Nitrotoluylsäure* (γ -Nitrotoluylsäure), $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{COOH})^2(\text{NO}_2)^5$. Aus vorstehendem Nitril beim Kochen mit Natronlauge. Krystalle aus W. , F. 151°, wl. in k. W. , ll. in A. Das Nitrotolunitril liefert bei der Oxydation mit Permanganat direkt *1,2,5-Nitrophthalsäure* (β -Nitrophthalsäure), $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})^{1,2}(\text{NO}_2)^5$. Krystalle mit 1 Mol. H_2O , F. 162° (wasserfrei). — *1,2,3-Nitrotolunitril*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{CN})^2(\text{NO}_2)^3$. Aus 1,2,3-Nitrotoluidin durch Diazotierung und Umsetzung mit Kaliumkupfercyanür. Gelbe Nadelchen mit A., F. 89 bis 91°. Verpufft bei schnellem Erhitzen. Sublimiert bei langsamem Erhitzen, swl. in k. W. und k. A., zll. in Ä. , ll. in Bzl. und Chlf. , konz. H_2SO_4 löst braun. Vf. geht dann noch näher auf die Beziehungen zwischen F. und Farbe der Nitrotolunitrile und ihrer Konstitution ein. — *1,2,3-Nitrotoluylsäure*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{COOH})^2(\text{NO}_2)^3$. Aus vorstehendem Nitril beim Kochen mit Kalilauge. Farblose Nadeln aus A. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Versprüht bei schnellem Erhitzen, F. ca. 200—210°. In frisch hergestelltem Zustande, zll. in k. W. , wl. in k. A., zll. in Ä. und den meisten anderen organ. Lösungsmitteln. Bei längerem Sintern an der Luft nimmt die Löslichkeit in W. stark ab, dagegen nimmt die Löslichkeit in organ. Lösungsmitteln zu, und der F. sinkt auf ca. 180—185°. Bei längerem Erhitzen scheint wieder Verwandlung in die wasserlösliche Form

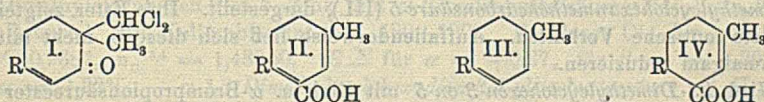


einzutreten. Vf. nimmt für die in W. wl. Form nebenstehende Konstitution an. Die S. läßt sich mit A. und HCl nicht verestern. $\text{NaC}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{N}$. Farblose monokline Säulen mit $2\text{H}_2\text{O}$ aus W. Verliert an der Luft W., ll. in W. und A. — $\text{KC}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{N}$. Flache Nadeln aus A., sll. in W., zwl. in k. A. — $\text{NH}_4\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{N}$. Sechseckige Blättchen, sll. in W. und A. Verliert an der Luft NH_3 . — $\text{AgC}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{N}$. Tafeln aus W., unl. in k. W. — Pb-Salz. Rhombische Nadeln mit W., unl. in k. W. und A. — Cu-Salz. Blaugrüne, rechteckige Tafeln mit A., ll. in W., zll. in A. — Mg-Salz. Würfelige Krystalle an der Luft. Scheint mehrere Mol. H_2O zu enthalten, verwittert aber rasch an der Luft. — Ba-Salz. Prismen mit 3 Mol. H_2O , ll. in W. und A. — Ca-Salz. Schuppen mit 1 Mol. H_2O , ll. in W., zll. in A. — Zn-Salz. Krystallwarzen, l. in W. und A. — Neutrales Al-Salz. Krystallkrusten, ll. in W. und A. — *Methylester*. Aus der S. mit Dimethylsulfat. Weiße Nadeln, F. ca. 72–75°, wl. in W., ll. in Ä. u. h. A. — *1,2,3-Nitrophthalsäure* (α -Nitrophthalsäure), $\text{C}_8\text{H}_5(\text{COOH})_2^{1,2}(\text{NO}_2)^3$. Aus vorstehender S. oder deren Nitril durch Oxydation mit KMnO_4 . Blaßgelbe Prismen oder Tafeln aus W., F. 218° (im geschlossenen Röhrchen), wl. in k. W., ll. in A. und Ä. — *1,2,3-Aminotoluylsäure*, $\text{C}_8\text{H}_5(\text{CH}_3)^1(\text{COOH})^2(\text{NH}_2)^3$. Aus der Nitrotoluylsäure durch Reduktion mit Zinn und rauchender Salzsäure. Ließ sich nicht isolieren. Die salzsaure Lsg. zerfällt beim Eindampfen in CO_2 und m-Toluidin. — *1,2,3-Oxytoluylsäure*, $\text{C}_8\text{H}_5(\text{CH}_3)^1(\text{COOH})^2(\text{OH})^3$. Aus vorstehender S. durch Diazotierung. Nadeln aus W., F. 168°. — *vic. Methyl-o-phthalsäure*, $\text{C}_8\text{H}_5(\text{CH}_3)^1(\text{COOH})_2^{2,3}$. Aus 1,2,3-Aminotoluylsäure durch Diazotierung und Umsetzung mit Kaliumkupfercyanür. Prismatische Nadeln aus Essigester. F. 148 bis 150° unter teilweiser Zers. — *vic. Amino-o-phthalsäure*, $\text{C}_8\text{H}_5(\text{COOH})_2^{1,2}(\text{NH}_2)^3$. Aus 1,2,3-Aminotoluylsäure durch Acetylierung, Oxydation mit Permanganat und Verseifung. Weiße Krystalle, F. 182°. — Ag-Salz. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 92. 137 bis 173. 28/8. Wien. Lab. f. Chem. Technologie organ. Stoffe d. Techn. Hochschule.)
POSNER.

H. Simonis, *Notiz über das 3-Methylcumarin*. Bei Innehalten der PECHMANN'schen Vorschrift (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 929) gelingt es nicht, aus Phenol und Äpfelsäure und konz. H_2SO_4 wägbare Cumarinmengen herzustellen. Nach Verss. von Goldenzweig gelingt es, durch Verd. der H_2SO_4 auf 73% H_2SO_4 -Gehalt, aus 23 g Phenol, 3 g Äpfelsäure u. 100 g H_2SO_4 in der Hitze 1 g Cumarin zu erhalten. Statt durch W. kann die H_2SO_4 auch durch Zugabe von A. zum Reaktionsgemisch abgeschwächt werden. Es gelang auf diesem Wege, α -Methyläpfelsäure zu 3-Methylcumarin, $\text{C}_8\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{C} - \text{CO} \end{matrix}$, zu condensieren: Die gekühlte Lsg. der Methyläpfelsäure in Phenol + absol. A. versetzt man tropfenweise und unter Schütteln mit gekühlter H_2SO_4 ; Nadeln, F. 91°; zeigt typischen Cumarin-geruch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1583–85. 23/10. [25/8.] Organ. Lab. Techn. Hochschule. Berlin.)
SCHÖNFELD.

K. v. Auwers und R. Hinterseber, *Über Dialkylcyclohexadiene und deren Carbonsäuren*. Aus o-Kreol lassen sich, wie früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1790; C. 1908. II. 163) gezeigt wurde, Derivate eines Cyclohexenons gewinnen, deren Formel I. sicher bewiesen ist. Diese Ketone liefern mit alkoh. KOH zweifach ungesättigte hydroaromatische SS. (II.) und durch Abspaltung von CO_2 zweifach alkylierte Cyclohexadiene (III.). Das auf diesem Wege dargestellte α -Terpinen (III., $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$) weist in seinen physikalischen Eigenschaften Unterschiede gegen die auf andere Weise gewonnenen Präparate dieser Verb. auf. Seine Natur

ist daher von SEMMLER bezweifelt worden. Die Vf. haben jetzt versucht, weitere Beweise für die Struktur dieser KW-stoffe beizubringen, und haben die früheren Verss. nachgeprüft. In erster Linie sind die leichter darstellbaren Dimethylderivate untersucht worden. Die Stellung der Seitenketten in der als Ausgangsmaterial dienenden *1,4-Dimethylcyclohexadien-1,3-carbonsäure-3* ($\Delta^{1,3}$ -Dihydro-*p*-xylylsäure) (II., R = CH₃) ist durch Überführung in *p*-Xylylsäure sicher bewiesen; die Stellung der Doppelbindungen ließ sich auch in der neuen Unters. nicht völlig einwandfrei beweisen, doch sprechen alle Eigenschaften für die angegebene Formel. Mit derselben Sicherheit ergibt sich, daß diese S. bei der Reduktion *1,4-Dimethylcyclohexen-3-carbonsäure-2* (IV., R = CH₃) liefert. Daß der aus derselben S. entstehende KW-stoff ein *p*-Dihydroxytol (III., R = CH₃) ist, wurde durch Überführung in *p*-Xylole bewiesen. Der Verlauf der Oxydation bestätigt aufs neue, daß *1,4-Dimethylcyclohexadien-1,3* vorliegt, wenn auch natürlich Beimengungen isomerer Verbb. dadurch nicht ausgeschlossen werden. Die physikalischen Eigenschaften von unter verschiedenen Bedingungen dargestellten Präparaten deuten nicht auf irgendwelche wesentlichen Verschiedenheiten. Die *1-Methyl-4-äthylcyclohexadien-1,3-carbonsäure-3* und das daraus entstehende *1-Methyl-4-äthylcyclohexadien-1,3* wurden nur flüchtig untersucht. Die Daten stimmen gut zu den früher erhaltenen und zu denen des vorstehend beschriebenen *p*-Dihydroxytols. Die Frage nach der Struktur der entsprechenden *Methylisopropylcyclohexadiencarbonsäure* muß wegen der schwierigen Beschaffung von reinem Material noch offen gelassen werden, doch glauben die Vf., daß ein echtes Homologes der vorstehend genannten SS. vorliegt. Die optische Unters. des als Nebenprod. bei der Darst. der S. erhaltenen *Methylisopropylcyclohexadiens* bestätigte die früheren Beobachtungen. Die drei Cyclohexadiene erscheinen spektrochemisch völlig gleichartig. Das Isopropylderivat ist also wahrscheinlich identisch mit dem von WALLACH als Hauptbestandteil des gewöhnlichen Terpinens erkannten *1-Methyl-4-isopropylcyclohexadien-1,3* oder α -Terpinen. Dies wird bestätigt durch die Oxydation des Körpers mit Ozon zu Dimethylacetylaceton.

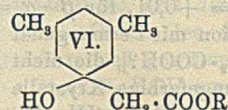
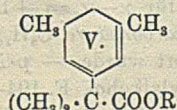
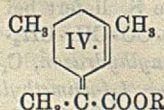
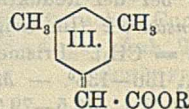
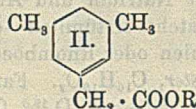
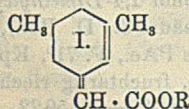


Experimenteller Teil. *Polymeres Dichlorpulenonen?*, C₁₀H₁₆O₂Cl₂, entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des Dichlorpulenonons. Nadeln aus Bzl., F. 190°. — *1,4-Dimethylcyclohexadien-1,3-carbonsäure-3*, C₉H₁₂O₂ (II., R = CH₃). Aus Dichlorpulenonenon mit alkoh. KOH, Kp.₁₄ 139–140°. Erstarrt krystallinisch. D.₄^{15,5} 1,0446, n_D^{18,5} = 1,49384. $E\Sigma$ für α = +0,13, für β - α = +14%, für γ - α = +15%. Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol *1,4-Dimethylcyclohexen-3-carbonsäure-2* (Im Original steht irrtümlich -carbonsäure-3. D. Ref.), C₉H₁₄O₂ (IV., R = CH₃). Prismen, Säulen oder Rhomboeder aus PAe., F. 71°, Kp. ca. 244°, Kp.₁₄₋₁₅ 136–138°. — *Methylester*, C₁₀H₁₆O₂. Farbloses, fruchtartig riechendes Öl, Kp. 200°, Kp.₁₃ 77,5–79,5°, Kp.₁₅ 84–86°, D._{19,0} 0,9708, n_D¹⁹ = 1,45922. $E\Sigma$ für α = +0,01, für β - α = +1%, für γ - α = +1%. Die S. liefert bei der Oxydation mit Permanganat eine *Ketocarbonsäure*, C₉H₁₄O₃[CH₂·CO·CH₂·CH₂·CH(CH₃)·CH₂·COOH?], die nicht rein isoliert wurde. — *p*-Nitrophenylhydrazon, C₁₄H₁₉O₄N₃. Orangefarbige Krystalle aus Methylalkohol, F. 194–195°. — *1,4-Dimethylcyclohexadien-1,3*, C₈H₁₂ (III., R = CH₃). Aus Dihydro-*p*-xylylsäure bei 120–125° im Wasserstoffstrom oder aus deren Methylester durch Addition von Brom und Reduktion des Additionsprod. mit Natrium u. feuchtem Ä. D._{15,5} 0,8366, n_D^{15,7} = 1,48234. $E\Sigma$ für α = +0,73, für β - α = +39%, für γ - α = +44%. Liefert bei der Addi-

tion von Brom u. Kochen des Prod. mit Diäthylanilin p-Xylol, bei der Oxydation mit Ozon Acetonylaceton. — *1-Methyl-4-äthylcyclohexadien-1,3-carbonsäure-3*, $C_{10}H_{14}O_2$ (II., R = C_2H_5). Aus *1-Methyl-1-dichlormethyl-4-äthylcyclohexen-3-on-2* mit alkoh. KOH. Wurde nicht völlig chlorfrei erhalten. Kp_{13} 152,5–153°, D_{14}^{19} 1,0283, $n_D^{14,8} = 1,49887$. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,36$, für $\beta - \alpha = +18\%$, für $\gamma - \alpha = +20\%$. — *1-Methyl-4-isopropylcyclohexadien-1,3-carbonsäure-3* (?), $C_{11}H_{16}O_2$ (II., R = C_3H_7). Aus *1-Methyl-1-dichlormethyl-4-isopropylcyclohexen-3-on-2* mit alkoh. KOH. Derbe Kristalle aus PAe., F. 83–84°, Kp_{12} ca. 170°, sll. in allen organischen Lösungsmitteln. — *Äthylester*, $C_{13}H_{20}O_2$. Aus dem Ag-Salz mit Äthyljodid. Farbloses, angenehm riechendes Öl. Kp_{11} 128°, D_{17}^{14} 0,9772, $n_D^{16,0} = 1,50010$. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,86$, für $\beta - \alpha = +43\%$, für $\gamma - \alpha = +45\%$. — *1-Methyl-4-isopropylcyclohexadien-1,3* (α -Terpinen). Aus *1-Methyl-4-isopropylcyclohexadien-1,3-on-2* (Muß wohl heißen: *1-Methyl-1-dichlormethyl-4-isopropylcyclohexen-3-on-2*? D. Ref.) mit alkoh. KOH. (Vgl. LIEBIGS Ann. 407. 157; C. 1915. I. 293.) Liefert bei der Oxydation mit Ozon *Dimethylacetonylaceton*. Kp_{16} 90–91°, $D_{23,0}^{20}$ 0,9336, $n_D^{23,0} = 1,43168$. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,21$, für $\beta - \alpha = +2\%$, für $\gamma - \alpha = +3\%$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1357–76. 25/9. [6/8.] Greifswald. Chem. Inst.) POSNER.

K. v. Anwers und W. Treppmann, *Zur Kenntnis ungesättigter hydroaromatischer Säuren*. Die Vff. haben die früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3094; C. 1910. II. 1818) erhaltene *1,3-Dimethylcyclohexen-3-methencarbonsäure-5* (I.) näher untersucht. Sie liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam eine ölige Säure $C_{10}H_{18}O_2$, die durch Vergleich mit synthetisch gewonnener *1,3-Dimethylcyclohexen-4-yl-essigsäure* (II.) als mit dieser identisch erwiesen wurde, obwohl sie im Gegensatz zu der synthetisch gewonnenen S. auch durch Impfen nicht kristallinisch erhalten werden konnte. Möglicherweise enthält die durch Reduktion erhaltene S. gewisse Mengen der isomeren Δ^3 -S. Daß keine der beiden SS. eine semicyclische Doppelbindung enthält, geht aus der optischen Unters. hervor. Um jeden Zweifel auszuschließen, wurde noch die betreffende isomere Säure mit semicyclischer Doppelbindung, die *1,3-Dimethylcyclohexanmethencarbonsäure-5* (III.), dargestellt. Ihre Ester zeigten das erwartete optische Verhalten. Auffallenderweise ließ sich diese S. nicht mit Natriumamalgam reduzieren.

Wird *1,3-Dimethylcyclohexen-3-on-5* mit Zink u. α -Brompropionsäureester kondensiert, so entsteht durch Wasserabspaltung aus dem primären Reaktionsprod. — zum mindesten überwiegend — die betreffende S. mit semicyclischer Doppelbindung, die α -*1,3-Dimethylcyclohexenylidenpropionsäure* (IV.), während dasselbe Keton mit Zink u. α -Bromisobuttersäureester im wesentlichen die S. mit zwei endocyclischen Doppelbindungen, die *1,3-Dimethylcyclohexadien-3,5-yl-isobuttersäure-5* (V.) liefert. Die erhaltenen Präparate zeigten das erwartete optische Verhalten.



Experimenteller Teil. *1,3-Dimethylcyclohexen-3-carbonsäure-5* (I.) (l. c.) liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam *1,3-Dimethylcyclohexen-4-yl-essigsäure-5*, $C_{10}H_{18}O_2$ (II.). Die so hergestellte S. konnte nicht zum Erstarren gebracht

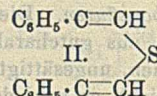
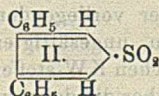
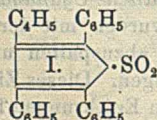
werden. Dieselbe S., aber in kristallisiertem Zustande, entsteht aus dem weiter unten beschriebenen 1,3-Dimethylcyclohexanol-5-essigsäureester-5 durch Wasserabspaltung mit Kaliumbisulfat und Verseifung. Kp.₁₅ 150—151°. Blättchen aus PAe., F. 56—57°; sll. in allen organischen Lösungsmitteln, außer PAe., D.^{12,4} 0,9998 (unterkühlt, fl.), n_D^{11,4} = 1,48047. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,33$, für $\beta - \alpha = +10\%$, für $\gamma - \alpha = +9\%$. — Äthylester, C₁₂H₂₀O₂. Farbloses Öl. Riecht wie Benzoesäureester. Kp.₁₄ 116°, D.^{13,15} 0,9418, n_D^{13,9} = 1,46098. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,26$, für $\beta - \alpha = +8\%$, für $\gamma - \alpha = +7\%$. — Amid, C₁₀H₁₇ON. Weiße Blättchen aus Bzl., F. 152—154°, wl. in A. und Bzl., swl. in den übrigen Lösungsmitteln. — 1,3-Dimethylcyclohexanol-5-essigsäureäthylester-5, C₁₂H₂₂O₃ (VI.). Aus 1,3-Dimethylcyclohexanon-5 mit Zink und Bromessigester in Bzl. Farbloses, dickfl. Öl von aromatischem Geruch. Kp.₁₈ 137,5—139°, D.^{14,9} 0,9895, n_D^{14,9} = 1,45664. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,15$, für $\beta - \alpha = +5\%$, für $\gamma - \alpha = +4\%$. — 1,3-Dimethylcyclohexanol-5-essigsäure-5, C₁₀H₁₈O₃ (VI.). Aus vorstehendem Ester mit alkoh. Natriumäthylat. Prismen aus Bzn., F. 97—98°, ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer PAe. und Bzn. — 1,3-Dimethylcyclohexylidenessigsäure-5, C₁₀H₁₆O₂ (III.). Aus vorstehender S. beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Farblose, prismatische Kristalle aus verd. Methylalkohol, F. 126°, ll. in A. und Ä., wl. in Bzl., PAe., Bzn. und W. — Methyl ester, C₁₁H₁₈O₂ (III.). Aus dem Ag-Salz u. Methyljodid. Farbloses, aromatisch riechendes Öl. Kp.₁₄ 113—113,4°, D.^{15,15} 0,9568, n_D^{15,0} = 1,47628. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,90$, für $\beta - \alpha = +33\%$, für $\gamma - \alpha = +33\%$. — Äthylester, C₁₂H₂₀O₂. Farbloses Öl, Kp.₁₅ 126—128°, D.^{18,25} 0,9426, n_D^{18,25} = 1,47307. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,84$, für $\beta - \alpha = +29\%$, für $\gamma - \alpha = +30\%$. — α -1,3-Dimethylcyclohexen-3-ylidenpropionsäureäthylester-5 (Im Original steht irrtümlich: hexyliden. D. Ref.), C₁₈H₂₂O₂ (Muß wohl heißen: C₁₈H₂₀O₂? D. Ref.) (IV.). Aus 1,3-Dimethylcyclohexen-3-on-5, Zink und α -Brompropionsäureester beim Erhitzen des Rohprod. mit Kaliumbisulfat auf 160°. Farbloses Öl, Kp.₁₂ 136—138°, D.^{18,6} 0,9703, n_D^{18,7} = 1,50753. $E\Sigma$ für $\alpha = +1,41$, für $\beta - \alpha = +80\%$, für $\gamma - \alpha = +87\%$. — α -1,3-Dimethylcyclohexadien-3,5-yl-isobuttersäureäthylester-5, C₁₄H₂₂O₂ (V.). Aus 1,3-Dimethylcyclohexen-3-on-5, Zink und α -Bromisobuttersäureester; beim Erhitzen des Rohprod. mit Kaliumbisulfat auf 180—190°. Farbloses Öl, Kp.₂₀ 141—142°, D.^{13,6} 0,9687, n_D^{13,4} = 1,48950. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,37$, für $\beta - \alpha = +20\%$, für $\gamma - \alpha = +22\%$. — α -1,3-Dimethylcyclohexadien-3,5-yl-isobuttersäure, C₁₂H₁₈O₂ (V.). Aus dem Ester beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylat. Farblose, sechseckige Tafeln aus PAe., F. 114—115°, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in k. PAe. und Lg. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Ag-Salz, wl. in W., ll. in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1377—88. 25/9. [6./8.] Greifswald u. Marburg. Chem. Inst.) POSNER.

K. v. Auwers und F. Krollpfeiffer, Über hydroaromatische Cyanhydrine und α -Oxycarbonsäuren. Die Verss. der vorliegenden Arbeit wurden mit der Absicht angestellt, aus gutcharakterisierten, ungesättigten SS. CO₂ abzuspalten und so zu einheitlichen, ungesättigten, cyclischen KW-stoffen zu gelangen. Dieses Ziel wurde nicht erreicht, es wird daher nur über die dabei gesammelten Erfahrungen berichtet. Aus hydroaromatischen Ketonen wurden die zugehörigen Cyanhydrine leicht erhalten, aber schon bei der Verseifung der letzteren ergaben sich Schwierigkeiten. Anscheinend spalten Cyanhydrine mit o-ständigen Substituenten hierbei die Blausäure wieder ab. Die erhaltenen Oxyssäuren spalteten entweder zu schwer W. ab, oder es treten störende Nebenrkk. ein. Auch die direkte Wasserabspaltung aus den Cyanhydrinen verlief unbefriedigend. Am besten gelingt die Wasserabspaltung noch aus den Estern mit konz. H₂SO₄. Spektrochemisch verhalten sich die gewonnenen Verb. normal.

Experimenteller Teil. Cyclohexanol-1-carbonsäure-1. Aus Cyclohexanon

und wasserfreier Blausäure und durch Kochen des Cyanhydrins mit starker Salzsäure. Farblose Blättchen aus Bzl. + Bzn., F. 108–109°. *Äthylester*, $C_9H_{16}O_3$. Analog aus dem Nitril mit A. und Chlorwasserstoff. Farbloses Öl. Erstarrt zu derben Prismen, die allmählich in feine Nadeln übergehen. F. 20–22°, Kp_{15} 99 bis 101°, D_{17}^{20} 1,0471, n_D^{17} = 1,45675, $E\Sigma$ für α = -0,01, für $\beta - \alpha$ = +3%, für $\gamma - \alpha$ = $\pm 0\%$. *Amid*, $C_7H_{13}O_2N$. Entsteht als Nebenprod. aus dem Nitril mit A. und Chlorwasserstoff. Farblose Nadeln aus Essigester, F. 128–129°, sl. in Aceton, ll. in A., Eg., wl. in Bzl. — *1-Methylcyclohexanol-2-carbonsäurenitril-2*, $C_8H_{13}ON$. Aus 1-Methylcyclohexanon-2 und wasserfreier Blausäure. Gelbliches Öl. Ließ sich nicht zur zugehörigen S. versetzen. — *1,3-Dimethylcyclohexanol-5-carbonsäure-5*, $C_9H_{16}O_3$. Aus 1,3-Dimethylcyclohexanon-5 und wasserfreier Blausäure und durch Kochen des Nitrils mit starker Salzsäure. Farblose Blättchen aus Bzn., F. 124–125°. — *Cyclopentanol-1-carbonsäure-1* liefert mit P_2O_5 in Bzl. in schlechter Ausbeute *Cyclopenten-1-carbonsäure-1*. — *Cyclopentanol-1-carbonsäureäthylester-1*, $C_8H_{14}O_3$. Farblose, angenehm riechende Fl. Kp_{20} 99°, D_{16}^{14} 1,0603, $n_D^{16,0}$ = 1,45160, $E\Sigma$ für α = +0,02, für $\beta - \alpha$ = +3%, für $\gamma - \alpha$ = +1%. — *Cyclopentanol-1-carbonsäuremethylester*, $C_7H_{12}O_3$. Kp_{16} 85°, D_{17}^{10} 1,1047, $n_D^{17,0}$ = 1,45672, $E\Sigma$ für α = +0,01, für $\beta - \alpha$ = +2%, für $\gamma - \alpha$ = -2%. — *Cyclohexanol-1-carbonsäureäthylester-1* liefert mit PCl_5 *Cyclohexen-1-carbonsäureäthylester* (Δ^1 -*Tetrahydrobenzoesäureester*) vom Kp_{12} 91–92,5°, der aber nicht chlorfrei erhalten wurde. Beim Stehen mit konz. H_2SO_4 liefert derselbe Cyclohexanolcarbonsäureester Δ^1 -*Tetrahydrobenzoesäure*, Krystalle vom F. 38–39°, Kp_{11} 133–134°. — *Cyclohexanol-carbonsäurenitril* liefert mit Kaliumbisulfat, konz. H_2SO_4 oder P_2O_5 anscheinend keine ungesättigte Verb., sondern entweder Oxyssäure oder eine stickstoffhaltige Verb. unbekannter Zus. Farblose Nadeln aus A., F. 196–197°, unl. in Laugen. In der Kälte beständig gegen Permanganat. Wird von kochenden Laugen nicht verändert. Liefert mit starker Salzsäure NH_3 und Cyclohexanolcarbonsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1389–97. 25/9. [6/8.] Marburg. Chem. Inst.) POSNER.

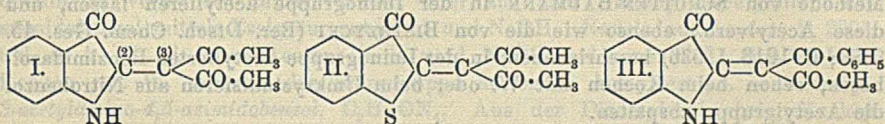
O. Hinsberg, *Über Sulfone der Thiophenreihe*. Tetraphenylthiophen (Thionessal) bildet in Eg.-Lsg. mit Hydroperoxyd Thionessalsulfon (I). 3,4-Diphenylthiophen bildet mit H_2O_2 die Verb. II. Der S der beiden Thiophene verhält sich dem O gegenüber wie zweiwertiger Sulfid-S. Die von LANFRY (C. 1911. II. 693) aus Thiophen mittels H_2O_2 dargestellte Verb. $C_4H_4SO_2$ verhält sich chemisch anders, wie die Verbb. I u. II. Diese werden durch Zn und Eg. nicht verändert, während das Thiophendioxyd durch Zn und Eg. in Thiophen umgewandelt wird. Dies spricht gegen den Sulfoncharakter des Thiophendioxyds. — *Thionessalsulfon*, *Dioxyd des Tetraphenylthiophens* (I), erhalten durch Erwärmen von Thionessal in Eg.



mit H_2O_2 ; gelbe Prismen (aus A.-Chlf.); F. 265°; unl. in Alkalien und SS., ll. in Chlf., swl. in Eg. und A.; wird beim Kochen mit Zinkstaub und Eg. nicht verändert, wohl aber bei Zusatz von konz. HCl, unter B. von *Thionessal*. — *3,4-Diphenylthiophen* (III), erhalten durch Erhitzen von Diphenylthiophendicarbonsäure über freier Flamme bis zum Aufhören der CO_2 -Entw., aufnehmen in Chlf. und Krystallisieren aus starker Essigsäure und zuletzt aus verd. A.; farblose Prismen (aus Eg.), F. 144°; ll. in A. und Chlf.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe beim Erwärmen; die Lsg. wird bei Zusatz von Isatin blaugrün. — *3,4-Diphenylthiophendi-*

oxyd (II). B. analog aus Diphenylthiophen in Eg. mit H_2O_2 ; die mit Wasser gereinigten und aus Essigsäure und A. umkrystallisierten Krystalle werden zuletzt aus Eg. unter Zusatz von Zinkstaub umkrystallisiert; schwach gelbe Nadeln; gelbe Prismen aus A. oder Essigsäure; F. 182° ; zll. in A., ll. in Eg. u. Chlf. — *3-Methyl-piazthiol* wird in Eg.-Lsg. durch H_2O_2 bei der Wasserbadtemp. nicht angegriffen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1611—14. 23/10. [4/10.] Freiburg i. Br.) SCHÖNFELD.

W. Herzog und Ad. Jolles, *Über aromatisch-kettenförmig-aliphatische indigoide Farbstoffe*. Für die Synthese *indigoider Farbstoffe* aromatisch-kettenförmig-aliphatischer, bezw. kettenförmig-bialiphatischer Natur kommen nur die Anilide von o-Diketonen, bezw. deren Homologe in Betracht; die o-Diketone selbst oder die α -Halogenketoverbb. konnten nicht zur Rk. gebracht werden. Vff. versuchten zunächst, Verb. mit der Gruppe $\cdot CO \cdot CH_3$ für die Darst. der Farbstoffe heranzuziehen, z. B. durch Kupplung von α -Isatinanilid mit Methyläthylketon; die Rk. blieb aus. Als besonders geeignet erwiesen sich aliphatische Verb. mit der Gruppe $\cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot$, also vom Charakter der β -Diketone, deren zwischen den CO-Gruppen befindliche H-Atome mit den Ketoaniliden unter Austritt von Anilin, bezw. dessen Homologen unter B. indigoider Farbstoffe zu reagieren beginnen. Durch Kondensation von α -Isatinanilid, bezw. *Thionaphthenchinonanilid* mit Acetylaceton wurden die Farbstoffe I. und II. synthetisiert.

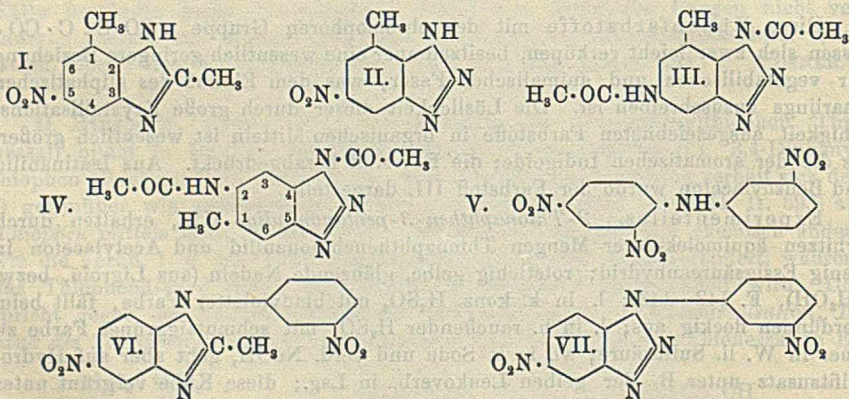


Diese Küpenfarbstoffe mit der chromophoren Gruppe $\cdot CO \cdot C : C \cdot CO \cdot$ lassen sich zwar leicht verküpen, besitzen aber eine wesentlich geringere Beziehung zur vegetabilischen und animalischen Faser, was dem Einfluß des aliphatischen Paarlings zuzuschreiben ist. Die Löslichkeit dieser durch große Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneten Farbstoffe in organischen Mitteln ist wesentlich größer, als die der aromatischen Indigoide; die FF. sind herabgedrückt. Aus Isatinanilid und Benzoylaceton wurde der Farbstoff III. dargestellt.

Experimentelles. *2-Thionaphthen-3-pentanonindigo* (II), erhalten durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Thionaphthenchinonanilid und Acetylaceton in wenig Essigsäureanhydrid; rotstichig gelbe, glänzende Nadeln (aus Ligroin, bezw. CH_3OH), F. $142-143^\circ$; l. in k. konz. H_2SO_4 mit blauvioletter Farbe, fällt beim Verdünnen flockig aus; l. in h. rauchender H_2SO_4 mit schmutziggrüner Farbe zu einer in W. ll. Sulfosäure; wl. in k. Soda und verd. NaOH, geht aber auf Hydrosulfitzusatz unter B. der gelben Leukoverb. in Lsg.; diese Küpe vergrünt unter B. einer fraisefarbigen Blume; zll. in organischen Mitteln, schwerer in Lg. und CH_3OH . — *2-Indol-3-pentanonindigo* (I), B. analog aus α -Isatinanilid mit Acetylaceton; rote Nadeln aus Amylalkohol oder Amylacetat; F. ca. 200° unter Zers.; sublimiert unter teilweiser Zers. unter B. gelbroter Dämpfe; schwerer l. in niedriger sd. Mitteln, sowie in Lg.; l. in rauchender H_2SO_4 mit tief weinroter Farbe; beim Erwärmen schlägt die Farbe in Schmutziggrün um; wl. in k. verd. Alkali u. Soda; wird beim Erwärmen der konzentrierteren alkal. Lsgg. zers.; der Farbstoff ist leicht verküper, die Hydrosulfitküpe, welche auf der Faser zu Violett vergrünt, ist orangegeb. Wird beim Spülen der Baumwollfärbung fast gänzlich heruntergezogen; schwache bräunliche Färbungen auf Wolle. Die spektroskopische Unters. der Farbstoffe wurde von HASCHEK ausgeführt. — *2-Indol-3-benzoylpropanindigo* (III), B. analog aus α -Isatinanilid mit Benzoylaceton; rote Nadeln aus A.;

F. 180—181°; l. in k. konz. und rauchender H_2SO_4 mit schmutziggroter Farbe, die in Blaugrün umschlägt; beim Verdünnen fällt die Sulfosäure (braunes Pulver) aus; beim Erwärmen der Lsg. in H_2SO_4 erfolgt Farbumschlag ins Violette; wl. in Alkali, bildet auf Zusatz von Hydrosulfit eine gelbbraune Küpe, die mit himbeerfarbiger Blume vergrünt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1574—78. 23/10. [16/8.] Chem. Lab. JOLLES. Wien.) SCHÖNFELD.

O. Kym und M. Ringer, *Zur Kenntnis einiger Aminoazimidobasen, sowie deren Azofarbstoffderivate*. Durch eine Reihe von Unterss. (vgl. u. a. Kym, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2919; C. 1911. II. 1809) ist festgestellt worden, daß die Azofarbstoffe aus Benzoxazolen, Benzthiazolen und Benzimidazolen substantive Eigenschaften besitzen. Die gleiche Eigenschaft weisen auch die Azofarbstoffe auf, die aus Basen der Azimidobenzolreihe gewonnen werden. Im Vergleich mit den entsprechenden Benzimidazolfarbstoffen stehen die Azimidofarbstoffe in ihrer Verwandtschaft zur Baumwollfaser gegen jene zurück. Die Derivate der Monoaminoazimidobasen färben Baumwolle nur in lichten Tönen an u. ziehen die Flotte keineswegs aus. Auch sind die Nuancen der Azimidobenzolderivate weit mehr nach Rot gerückt als die der Benzimidazolderivate. Letzteres zeigt sich besonders bei den Tetrazofarbstoffen. — Die Vff. haben die für ihre Unterss. dargestellten Aziminobasen durch eine Reihe von Derivaten charakterisiert und hierbei festgestellt, daß die Basen sich nach der Methode von SCHOTTEN-BAUMANN in der Iminogruppe acetylieren lassen, und diese Acetylverb., ebenso wie die von BISTRZYCKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3483; C. 1913. I. 536) beschriebenen, in der Iminogruppe acetylierten Benzimidazolbasen, schon beim Kochen mit W. oder beim Umkrystallisieren aus Nitrobenzol die Acetylgruppe abspalten.



5-Nitro-2,3-toluylendiamin, $C_8H_9(CH_3)(NH_2)_2(NO_2)$. Aus Dinitro-*o*-toluidin in sd. A. mittels Natriumsulfid in W. Orangerote Nadeln aus verd. A., F. 185°; wl. in W., ll. in h. A. und Eg. — *5-Nitro-2,3-diacetyl-toluylendiamin*, $C_{11}H_{15}ON_3$. Aus der Base und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Blaßgelbe Nadeln aus verd. A., F. 234°; wl. in h. W., ll. in Eg. und h. A.; geht beim Erhitzen mit HCl in das Nitrodimethylbenzimidazol über. — *5-Nitro-1-methyl-α-methylbenzimidazol* (I). Beim Kochen des Nitrotoluylendiamins mit Eg. Gelblichweiße Nadeln aus W., F. 186°; wl. in W., ll. in A.; ll. in verd. HCl; ll. in k. verd. NaOH mit gelber Farbe. — *5-Nitro-1-methylbenzimidazol*, $C_8H_7O_2N_3$. Beim Kochen des Nitrotoluylendiamins mit Ameisensäure. Nadeln aus W., F. 199—200°; wl. in W., l. in k. A., ll. in verd. HCl; ll. in verd. NaOH mit gelber Farbe. — *5-Nitro-1-methyl-α-hydr-*

oxylbenzimidazol, $C_8H_7O_3N_3$. Aus Nitrotoluyldiamin und Harnstoff bei 160—170°. Nadeln aus W., F. 329—330°; unl. in k. W., l. in k. verd. NaOH mit rotgelber Farbe; überschüssige konz. Lauge fällt aus der alkal. Lsg. ein ziegelrotes Na-Salz. — *5-Nitro-1-methyl-2,3-azimidobenzol* (II.). Aus Nitrotoluyldiamin in verd. HCl mittels $NaNO_2$ unter Eiskühlung. Gelbe Nadeln aus A., F. 252—253°; fast unl. in h. W., ll. in h. A. und Eg. mit gelblicher Farbe; ll. in verd. HCl; ll. in verd. NaOH mit gelber Farbe. — *5-Amino-1-methyl-2,3-azimidobenzol*, $C_7H_8N_4$. Aus der entsprechenden Nitroverb. mit $SnCl_2$, konz. HCl und etwas Sn. Bräunliche Nadeln, verliert bei 80—85° Krystallwasser, wird dann wieder fest und schm. bei 161—162°; wl. in k. W., sl. in A., äußerst ll. in k. verd. Lauge. — *5-Acetyl-amino-1-methyl-2,3-azimidobenzol*, $C_9H_{10}ON_4$. Beim Kochen des salzsauren Aminoazimidotoluols mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat. Nadeln aus sehr verd. A., F. 283°; wl. in h. W., sl. in A., unl. in verd. HCl; ll. in verd. NaOH. — *Diacetyl-derivat des Methylazimidobenzols* (III.). Aus dem eben beschriebenen Acetyl-derivat mittels eiskalter NaOH und Essigsäureanhydrid. Nadeln aus Aceton, F. 239—240°; spaltet beim Kochen mit W. Essigsäure ab unter Rückbildung des Ausgangskörpers. — *5-Aminodiacetyl-m-toluyldiamin* (MARON, SALZBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3004; C. 1911. II. 1939). Beim Eintragen von p-Nitro-m-diacetyl-toluyldiamin in ein auf dem Wasserbade erwärmtes Gemisch von Fe und 5%ig. Essigsäure. — *1-Methyl-2-acetyl-amino-4,5-acetylazimidobenzol* (IV.). Aus dem Aminodiacetyl-toluyldiamin in verd. HCl mittels NaOH oder aus dem 1-Methyl-2-acetyl-amino-4,5-azimidobenzol mittels Essigsäureanhydrid und NaOH. Nadeln aus Aceton, F. 220°; unl. in k. W., ll. in w. Aceton; ll. in verd. NaOH und konz. HCl. Spaltet beim Kochen mit W. den an der Iminogruppe haftenden Acetylrest ab. — *1-Methyl-2-acetyl-amino-4,5-azimidobenzol*, $C_9H_{10}ON_4$. Aus der Diacetyl-verb. beim Kochen mit W. oder beim Umkrystallisieren aus Nitrobenzol oder beim Eindampfen der Lsg. in verd. Pyridin. Nadeln aus W., F. 235°; ll. in h. W., sl. in A. und Eg., l. in verd. Alkalien und konz. HCl; gibt nach Zugabe von $NaNO_2$ mit β -Naphthol keinen Farbstoff. — *1-Methyl-2-amino-4,5-azimidobenzol*, $C_7H_8N_4$. Aus dem Acetat mittels wss.-alkoh. HCl. Farblose Nadeln aus W., F. 173°; rotbraune, krystallwasserhaltige Prismen beim langsamen Erkalten der wss. Lsg.; schm. im Krystallwasser bei 80—83°; wl. in k. W., sl. in verd. NaOH; gibt mit konz. HCl ein darin wl. Salz.

Bei den Aminobenzimidazolen verstärkt eine zweite in den α -Phenylkern eingeführte Amino-, bzw. Azogruppe die Farbkraft der entsprechenden Farbstoff-derivate bedeutend. Um den Einfluß einer zweiten Azogruppe auch bei den obigen Azimidoderivaten zu prüfen, haben die Vff. das N-m-Aminophenyl-p-aminoazimidobenzol dargestellt. — *2,4,3'-Trinitrodiphenylamin*. Aus Dinitrochlorbenzol und m-Nitranilin bei 180—190°. — *o-Amino-p,m'-dinitrodiphenylamin* (V.). Aus dem Trinitrodiphenylamin in Aceton + A. mittels Natriumsulfid in W. auf dem Wasserbade. Nadeln aus A., F. 207—208°; swl. in h. W., ll. in h. Aceton, Eg., Pyridin, weniger l. in h. A.; ll. in verd. HCl; löst sich in sd. NaOH unter NH_3 -Entw. mit roter Farbe. — *o-Acetyl-amino-p,m'-dinitrodiphenylamin*, $C_{14}H_{13}O_2N_4$. Goldgelbe Nadeln aus verd. Aceton, F. 205°. — *N,m-Nitrophenyl- α -methyl-p-nitrobenzimidazol* (VI.). Aus Aminodinitrodiphenylamin in h. Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4 oder aus dem Acetylaminodinitrodiphenylamin beim Erhitzen auf seinen F. oder beim Kochen mit verd. HCl. Nadeln aus A., F. 226—227°; unl. in W., wl. in h. A., ll. in h. Eg. und in k. verd. HCl; unl. in Lauge. — *N,m-Nitrophenyl-p-nitroazimidobenzol* (VII.). Aus o-Aminodinitrodiphenylamin in verd. HCl mittels $NaNO_2$. Gelbbraune Nadeln aus Pyridin + W., F. 181°; unl. in W., wl. in h. Eg., ll. in h. Pyridin, unl. in HCl und NaOH. — *N,m-Aminophenyl-p-aminoazimidobenzol*, $C_{12}H_{11}N_5$. Aus der eben beschriebenen Dinitroverb. mittels $SnCl_2$, konz. HCl und

etwas Sn auf dem Wasserbade. Bräunliche Nadeln aus wss. Aceton, F. 214—215°; ll. in h. Aceton und Eg., wl. in h. A.; ll. in verd. S. — *Diacetylverb.*, $C_{14}H_{19}O_2N_5$. Aus der Base mittels Essigsäureanhydrid. Schuppen, F. 248—249°; unl. in W., sl. in h. Eg. — Die Vff. verweisen bezüglich der Darst. etc. der Azimidazofarbstoffe auf die Dissertation von RINGER (Zürich 1915) und teilen kurz das Ergebnis der mit diesen Farbstoffen erhaltenen Ausfärbungen mit, worüber näheres im Original einzusehen ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1671—85. 23/10. [13/9.] Zürich. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Rudolf Boehm und Konrad Bournot, *Über die 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure (Atophan) und ihre Oxydationsprodukte.* Die 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure geht beim Durchgang durch dem menschlichen Organismus in Oxyphenylchinolin-carbonsäuren über. Über das Verhalten der S. bei der Oxydation in vitro liegen bisher keine Beobachtungen vor. In der Kälte wird sie in wss. alkal. Lsg. von Permanganat nur wenig u. langsam angegriffen. In der Wärme verläuft die Oxydation in zwei Richtungen, indem der Chinolinkern einerseits am Pyridinkern unter B. von *Benzenylaminophenol (Phenylbenzoxazol)*, andererseits am Benzolkern unter B. von α -Phenyl- α',β',γ -pyridintricarbonsäure angegriffen wird. Als Nebenprod. treten geringe Mengen Benzoesäure auf. Die Phenylpyridintricarbonsäure läßt sich durch Erhitzen auf 180° oder Kochen mit Eg. in die α -Phenyl- β',γ -pyridindicarbonsäure überführen. — Die 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure (*Atophan*) wird nach dem Verf. von DOEBNER und GIESECKE (LIEBIGS Ann. 242. 291; C. 88. 41) dargestellt, wobei man zweckmäßig Methylalkohol an Stelle von Äthylalkohol als Lösungsmittel benutzt. Nadeln aus Methylalkohol, F. 212—213°; löst sich in der Siedehitze in 20 Tln. absol. A., in 25 Tln. Methylalkohol, in 35 Tln. Aceton und in 250 Tln. Bzl. Die Alkalisalze sind farblos und krystallinisch; das Na-Salz ist in konz. (15%) NaOH wl. Kocht man eine Lsg. der S. in 15%ig. KOH mit einer wss. Permanganatlsg., so erhält man das Benzenylaminophenol und die α -Phenyl- α',β',γ -pyridintricarbonsäure. Ersteres isoliert man aus dem Oxydationsgemisch durch Dest. mit Wasserdampf, letzteres gewinnt man aus der vom Braunstein abfiltrierten u. mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Lsg. durch Einengen bis zum Auskrystallisieren des Kaliumsulfats, Abfiltrieren des Salzes und Hinzufügen von verd. H_2SO_4 zu der Mutterlauge als übersaures K-Salz. — α -Phenyl- α',β',γ -pyridintricarbonsäure, $C_{14}H_9O_3N$. Prismatische Krystalle mit 1 Mol. W. aus W., zersetzt sich bei 183—185° unter Kohlensäureabgabe; ll. in W., A., weniger l. in Ä., swl. in Bzl., Chlf., PAe.; sublimiert bei höherer Temp teilweise unzers., die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine Rotfärbung. — *Übersaures K-Salz*, $K \cdot C_{14}H_8O_3N, C_{14}H_9O_3N \cdot \frac{1}{2} H_2O$. Tafeln und Prismen aus W. — $Ag_2 \cdot C_{14}H_8O_3N + H_2O$. Amorphes, fast farbloses Pulver, fast unl. in W. — α -Phenyl- β',γ -pyridindicarbonsäure, $C_{13}H_9O_4N$. Beim Kochen der Tricarbonsäure mit Eg. und Essigsäureanhydrid. Schwach gelbliche Nadeln und Prismen aus W., F. 248—250°; wl. in W. und Ä., leichter l. in A. — $Ag_2 \cdot C_{13}H_7O_4N$. Krystalle, wl. — *Übersaures K-Salz*, $K \cdot C_{13}H_8O_4N, C_{13}H_9O_4N$. Nadeln, zers. sich bei 279° unter Kohlensäureentw. — *Dimethylester*, $C_{15}H_{15}O_4N$. Aus der Dicarbonsäure mittels Methylalkohol u. HCl. Plättchen aus Chlf., F. 74°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1570—74. 23/10. [30/9.] Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Physiologische Chemie.

Oskar Loew, *Über Atomumlagerungen bei physiologischen Vorgängen.* Es ist nicht gerechtfertigt, einen wesentlichen großen Unterschied zwischen der Wrkg. von Toxinen und derjenigen chemisch reiner Gifte zu machen. Mit der Veränder-

lichkeit, der die Aktivität jener unterliegt, lassen sich die folgenden Arten chemischer Vorgänge in Parallele stellen. 1. Leicht stattfindende Veränderungen oder Umlagerungen, die ebenso leicht wieder rückgängig gemacht werden können. Dazu gehören die B. von Lactonen aus γ - und δ -Oxysäuren, von Lactamen aus entsprechenden Aminosäuren, der farblosen freien Basen aus manchen Anilinfarbstoffen durch KOH, die Chromoisomerie bei verschiedenen Indicatorsubstanzen, Tautomerie bei Acetessigester usw. — 2. Leicht stattfindende Veränderungen oder Umlagerungen, die nur unter speziellen, oft schwierigen, Bedingungen rückgängig gemacht werden können, wie Depolymerisierung der Cyanursäure oder polymerer Aldehyde, Umwandlung von Fumar- in Maleinsäure. — 3. Veränderungen durch Umlagerung, die leicht vor sich gehen, deren Rückverwandlung jedoch unmöglich ist; Beispiele: Umlagerungen von $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ und Diaminoaceton nach Freimachung aus den Salzen, Übergang von Zucker in die isomere Saccharinsäure, bezw. deren Lactone durch CaO, Umlagerungen der Eiweißkörper des Protoplasmas bei Absterben der Zellen.

Von derartigen Umlagerungen kann möglicherweise besonders das Freiwerden einer NH_2 - oder CO-Gruppe bei Aktivierung inaktiv gewordener Substanzen eine Rolle spielen. Es sind Unterschiede in der physiologischen Wrkg. solcher Gruppen je nach der Natur benachbarter Atomgruppen, bekannt, die anzeigen, daß sie bald nur einen „haptophoren“, bald auch „toxophoren“ Charakter besitzen. Letzterer ist nur eine Steigerung der Eigenschaften des ersten. (Arch. f. Hyg. 84. 215—20. [1/3.] München.) SPIEGEL.

Droste, *Die Bedeutung des Solanins als Kartoffelgift.* Vf. hat in Bestätigung der Beobachtungen von WINTGEN festgestellt, daß der Solaningehalt der Kartoffeln ein sehr schwankender ist und bei längerer Lagerung nicht zunimmt. In fauligen Stellen der Kartoffeln waren nur Spuren von Solanin zugegen. Die Anhäufung des Solanins erfolgt in den äußeren Schichten, vor allem in der Schale, wo der Solaningehalt bis zu 70% des Gesamtgehaltes steigen kann. Verss. mit verschiedenen Bakterien, insbesondere mit *Bacterium solaniferum colorabile*, die als Solaninbildner angesprochen worden sind, ergaben keine Stütze für die Richtigkeit dieser Vermutung. Nach allen anderen Forschungen ist anzunehmen, daß die Solaninbildung in der Kartoffel selbst unter günstigen Umständen so gering ist, daß die nach Kartoffelgenuß beobachteten Erkrankungen in anderen Ursachen als dem Solaningehalt zu suchen sind. (Pharm. Zentralhalle 56. 311—12. 1/7. Hannover.) DÜSTERBEHN.

W. L. Mendenhall, *Faktoren, die die Koagulationszeit des Blutes beeinflussen.* VII. *Der Einfluß einiger Anaesthetica.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 34. 232; C. 1914. II. 246.) Die Versuchsergebnisse machen folgende Schlußfolgerungen wahrscheinlich: Die Koagulationszeit wird durch *Chloralhydrat* wenig beeinflusst, außer sie ist an sich schon von normaler Kürze, so wird sie verlängert. *Chloroform* verhält sich ähnlich, d. h. wenn überhaupt eine Beeinflussung festzustellen ist, so besteht sie häufiger in einer Verlängerung der Zeit als in einer Beschleunigung. Die Beeinflussung durch Chloralhydrat und Chlf. beruhen wahrscheinlich auf einer Funktionsstörung zweier oder mehrerer Organe, die für die Koagulation von Wichtigkeit sind, vermutlich Leber und Nebennieren (Darm?). Beweise für das Auftreten einer hemmenden Substanz ließen sich nicht erbringen. Durch *Ätheranästhesie* wird die Koagulation beschleunigt, sie wirkt nämlich auf die Nebennieren. (Amer. Journ. Physiol. 38. 33—51. 1/7. [1/4.] HARVARD Medical School.) FRANCK.

H. C. Bradley, *Studien über Autolyse. II. Die Beschleunigung der Leberautolyse.* (Forts. v. S. 715.) Es wurde die Einw. des Zusatzes von Casein, Pepton, gekochten Leberproteinen und anderen Proteinen auf die Autolyse der Leber in Ggw. und in Abwesenheit von Mn-Salzen untersucht, u. zwar wurden die Proteine bei einigen Verss. sofort, bei anderen aber erst dann zugesetzt, wenn die Autolyse bis zum Gleichgewichtszustande vorgeschritten war. Die frühere Auffassung, betreffend den Mechanismus der Beschleunigung der Leberautolyse, wird durch die Verss. bestätigt. (Journ. of Biol. Chem. 22. 113—23. August. Madison. University of Wisconsin.) HENLE.

Max Morse, *Die Rolle der Halogene als Beschleuniger der Gewebsenzymwirkung.* Es wurde die Einw. eines Zusatzes von Jod, J-KJ, KJ, Schilddrüsengewebe, jodiertem Blutalbumin und von Bromwasser auf die Autolyse von Schweine- und Hundelebern untersucht. Eine geringfügige Beeinflussung der Geschwindigkeit der Autolyse erfolgte unter der Einw. von freiem u. von anorganisch gebundenem Jod; vermutlich beruht die Wirkung auf der B. geringer Mengen von HJ. Auch kleine Mengen Br wirkten auf die Geschwindigkeit der Autolyse, und zwar beschleunigend, ein; wahrscheinlich infolge Steigerung der H-Ionenkonzentration. (Journ. of Biol. Chem. 22. 125—32. August. Madison. University of Wisconsin.) HENLE.

J. Howard Mueller, *Die Assimilierung des Cholesterins und seiner Ester.* (Vgl. S. 716.) Es wurde der Gehalt des Chylus von Hunden an freiem und gebundenem Cholesterin kurz vor u. zu verschiedenen Zeitpunkten nach Verfütterung von Cholesterin u. Cholesterinestern bestimmt. Die Verss. lehren, daß Cholesterin aus dem Darmtraktus leicht durch den Chylus resorbiert wird u. im Inhalt des Ductus thoracicus nachgewiesen werden kann. Wurde Cholesterin lediglich in freiem Zustande verabreicht, so wurde ein Teil während der Resorption verestert u. erschien im Chylus in gebundenem Zustande; umgekehrt trat auch freies Cholesterin im Chylus auf, wenn lediglich Cholesterinester verabreicht wurden. (Journ. of Biol. Chem. 22. 1—9. August. New York. Columbia University.) HENLE.

Walter J. Meek und J. A. E. Eyster, *Der Einfluß von Adrenalin auf die Herztätigkeit.* (Vgl. GASSER und MEEK, Amer. Journ. Physiol. 34. 48.) Die intravenöse Injektion von physiologischen Dosen (2—3 ccm von Lsgg. von 1 : 50000 bis 1 : 500000) von *Adrenalin* an gesunde, nicht narkotisierte Hunde mit gutem Vagustonus verursacht ausnahmslos eine Herabsetzung der Herztätigkeit. Die Wrkg. des Adrenalins ist zweifelsohne eine zweifache: es beschleunigt den Herzschlag durch direkte Reizung und hemmt ihn gleichzeitig durch den Vagus. In den Verss. der Vff. ergab sich als Gleichgewichtsergebnis eine Herabsetzung der Herzpulsation. Aus diesem experimentellen Befund ziehen die Vff. den Schluß, daß die Adrenalinsekretion schwerlich eine Rolle bei der Herzbeschleunigung nach mäßiger Arbeit spielt. Bei übertriebener Arbeit allerdings könnte eine beschleunigende Wrkg. des Adrenalins in Betracht kommen, da hierbei eine Schwächung des Vagustonus eintritt. Damit würde also auch bei der Herztätigkeit die stimulierende Wrkg. des Adrenalins sich erst bei starkem physiologischen Bedürfnis geltend machen — wie bei seinen anderen Wrkkg. ja auch. (Amer. Journ. Physiol. 38. 62—66. 1/7. [22/4.] Univ. of Wisconsin.) FRANCK.

William Salant und A. E. Livingston, *Der Einfluß des Chenopodiumöles auf Kreislauf und Atmung.* (Vgl. S. 36.) Die intravenöse Injektion von Dosen von 0,02—0,085 ccm von *Chenopodiumöl* auf das Kilo Körpergewicht verursacht bei Hunden, Katzen und Kaninchen eine Blutdruckherabsetzung. Allmählich (nach

15 Minuten) tritt Erholung ein. Bei Hunden ist die Wrkg. stärker als bei den anderen Tieren. Eine zweite, gleich große Dosis hat eine stärkere Wrkg., aber wenn die Injektion bis zu einer Verabreichung von 0,2 ccm pro kg getrieben wird, so läßt sich keine Folgeerscheinung des Kreislaufes beobachten. Besonders ist dies wahrnehmbar bei Hunden, weniger bei Katzen, bei Kaninchen gar nicht. Das Sinken des Blutdruckes rührt vom Herzen her, da sich das Nierenvolumen mit der Blutdruckdepression vermindert. Die Herzfrequenz ist nach *Chenopodium* herabgesetzt. Desgleichen die Vagusreizbarkeit. Die Beeinflussungen der Atmung: kleinere Amplitude und verminderte Tätigkeit mit Apnoe, sind gleichfalls eine Folge von *Chenopodium*, doch ist diese Wrkg. bei kleinen Dosen weniger konstant als beim Kreislauf. Hier reagieren Katzen schneller als Hunde. Bei Kaninchen beschleunigen kleine Dosen die Atmung, selbst nach großen Dosen wird selten Apnoe beobachtet. Selbst nach intravenöser Injektion von 0,02—0,024 ccm pro kg, resp. nach Darreichung von 2 g pro kg in den Magen und Dünndarm der Katze trat weder Methämoglobin, noch Hämolyse auf. Als Ursache der Atmungshemmung und der Apnoe wird die Freimachung von O₂ im Körper durch *Ascaridol* angesehen. Die Wrkg. des *Chenopodiums* auf die Atmung ist unabhängig von der auf den Kreislauf. Die Dosis tolerata des *Chenopodiums* bei intravenöser Injektion variiert bei den einzelnen Tieren, durchschnittlich beträgt sie zwischen 0,03 und 0,35 ccm pro kg Tier bei Katzen, Hunden und Kaninchen. Die geringe depressive Wirksamkeit des *Chenopodiums* auf die Atmung von Kaninchen wird den höheren CO₂-Gehalt des Kaninchenblutes zugeschrieben. (Amer. Journ. Physiol. 38. 67 bis 92. 1/7. [26/4.] U. S. Department of Agriculture.) FRANCK.

Charles H. Frazier und Max Minor Peet, *Die Einwirkung von Dijodtyrosin und Jodothyryn auf die Sekretion der Cerebrospinalflüssigkeit.* (Vgl. S. 36.) Die intravenöse Injektion von *Dijodtyrosin* hat einen hemmenden Einfluß auf das Sekretionsverhältnis des choroiden Plexus. Diese Sekretionsherabsetzung erscheint gewöhnlich in der ersten halben Stunde nach der Injektion, doch ist sie nicht so groß wie die mit Salzextrakten frischer Drüsen. — Intravenöse Injektion von gel. *Jodothyryn* hat in kleinen Dosen (0,05 g) geringen Einfluß auf die Ausscheidung der Cerebrospinalflüssigkeit. In Dosen von 0,3—0,5 g wird die Sekretion des choroiden Plexus gehemmt, aber nicht in dem Grade wie bei *Dijodtyrosin* oder frischen Drüsenextrakten. (Amer. Journ. Physiol. 38. 93—97. 1/7. [26/4.] Univ. of Pennsylvania.) FRANCK.

Hans Walter Frickhinger, *Ein Beitrag zur Beseitigung der Läuseplage.* Eine kritische Besprechung der bisher angewandten Läusevertilgungsmittel und Mitteilung von Verss. mit *Lausol*. *Lausol* ist ein Carbolsulfochlorat sol., dem als Prophylacticum gegen das Verlausen Bitterstoffe zugesetzt sind, die sich lange Zeit auf der Haut erhalten. Ein Bestandteil des Präparates ist gleichzeitig ein recht wirksames Bakteriendesinfiziens. Die Verss. führten zu günstigen Ergebnissen. (Vtljchr. f. öff. Gesundh.-Pflege 47. 266—74. Würzburg.) BORINSKI.

Hugo Preisz, *Untersuchungen über die Wirkungsweise des Antipneumokokken-serums.* Im Gegensatz zu RÖMER gelangt Vf. zu dem Ergebnis, daß die immunisierende Wrkg. des Serums, entsprechend den Angaben von NEUFELD u. RIMPAU, auf Steigerung der Phagocytose beruht. Diese Steigerung konnte bei den überlebenden Serumtieren im Vergleich mit Kontrolltieren nachgewiesen werden, eine andere Ursache der Schutzwrkg. nicht. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 77. 89—100. 8/9. Budapest. Bakteriolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Josef Roček, Über die Wirkung des Indols auf Typhusbacillenkulturen als Grundlage für therapeutische Versuche. Indol hemmt schon in geringer Konzentration (0,00417 g auf 10 ccm Nährboden) das Wachstum der Typhusbacillen vollständig und tötet sie in stärkerer ab. In Typhusstühlen mit positivem bakteriologischen Befund fand sich niemals Indol, das in der Mehrzahl der n. Stühle nachgewiesen werden konnte. Es könnte danach das Fehlen dieses Bestandteiles im Darminhalt die lange Beherbergung von Typhusbacillen bei Bacillenträgern ermöglichen, wogegen demgemäß durch innerliche Zufuhr von Indol anzukämpfen wäre. Die Menge Indol, die einer Tagesmenge von 1 g für den Menschen entspricht, konnte ohne irgendwelche Schädigung Meerschweinchen und Kaninchen auf einmal subcutan oder intraperitoneal beigebracht werden. Ebenso anstandslos vertrugen Hunde von 2,5—8 kg je 0,5 g Indol per os. — Die Löslichkeit des Indols wurde in 96%ig. A. zu 1 g in 1 ccm bei 18°, in W. von 20°, falls die alkoh. Lsg. tropfenweise unter Schütteln zugegeben wird, zu 1:500 ermittelt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 77. 100—2. 8/9. K. K. böhm. Hygien. Inst. u. K. K. Epidemie-lab. im Felde Nr. 6.)

SPIEGEL.

Fritz Schanz, Über die Beziehungen des Lebens zum Licht. (Vgl. S. 420.) Die Veränderung der Eiweißkörper durch das Licht wird durch viele in der Natur vorkommende Stoffe, die wie positive oder negative Katalysatoren wirken, beeinflusst. Der verbreitetste Photokatalysator ist das Chlorophyll. Ebenso wie dieses wirkt das Phylloporphyrin und das diesem sehr nahe stehende Hämatorphyrin, welches einen der kräftigsten positiven Photokatalysatoren darstellt. Das Wesen der Photokatalyse wird kurz besprochen. (Münch. med. Wehschr. 62. 1315—16. 28/9. Dresden.)

BORINSKI.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Z. A. Braïlovsky-Lounkevitch, Beitrag zum Studium der gewöhnlichen Mikrobenflora des normalen Mundes (Neugeborene, Kinder, Erwachsene). Verfasserin untersuchte die Mundflora in den verschiedenen Lebensaltern und in den verschiedenen Teilen der Mundhöhle. Von den aufgefundenen Arten werden 7, die mit schon bekannten nicht sicher identifiziert werden konnten, kurz unter Beigabe von Photogrammen beschrieben, nämlich *Coccobacillus gazogenes liquefaciens*, *Leptothrix buccalis*, ein Streptobacillus, 2 Vibrionen und 2 Spirochäten. Die Gesamtergebnisse führen zu folgenden Schlüssen: Beim Kinde unmittelbar nach der Geburt und in den ersten Lebensstunden ist der Mund steril, dann bevölkert er sich sehr rasch unter Vorherrschen des *Streptococcus salivarius* und seiner Varietäten, die in den Ausstrichen stets in Form zerstreuter Diplokokken auftreten. Die übrigen Mikroben sind nur zufällige Gäste, so daß die „gewöhnliche Flora“ in diesem Alter eine fakultativ aerobe oder anaerobe ist, in der nur selten ein strenger Anaerobier, *Parvulus*, auftritt. — Mit dem Erscheinen der Zähne wandelt sich die Flora, indem sich die strengen Anaerobier *Leptothrix buccalis*, Spirochäten, Spirillen, Vibrionen, *Parvulus*, *Bacillus anaerobius gracilis* usw. dazu gesellen. Sie ist dann mit derjenigen Erwachsener identisch.

Innerhalb der verschiedenen Mundteile finden sich Abweichungen, u. es herrscht darin bei verschiedenen Individuen eine gewisse Ähnlichkeit. — Wahre proteolytische Anaerobier finden sich im hygienisch gut gehaltenen Munde nicht. Pathogene Arten werden gelegentlich angetroffen und zeigen im n. Munde abgeschwächte Virulenz. Die Sauberkeit des Mundes im weitesten Sinne ist von großer Bedeutung, denn sie hält die Bedingungen, z. B. alkalische Rk. des Speichels, fern, die das

Gedeihen pathogener Mikroben u. die Zahnaries begünstigen. (Ann. Inst. Pasteur 29. 379—404. August. Paris. Inst. PASTEUR. Lab. von METCHNIKOFF.) SPIEGEL.

Gottlieb Salus, Über anaerobe Streptokokken. Es werden zwei aus pathologischen, menschlichen Prodd. isolierte Formen beschrieben, die nicht zu aerobem Wachstum zu bringen, also von *Strept. pyogenes* verschieden sind, eine, *Strept. putridus* Ho, aus Eiter eines Beckenabszesses, die andere, *Strept. Asch*, aus cystitischem Harn. Zur Züchtung bewährte sich das Verf. von TAROZZI-WRZOSEK (Ggw. von Organstückchen), das keine Züchtung unter aeroben Verhältnissen darstellt, vielmehr auf Unwirksamwerden des vorhandenen O₂ beruht. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 77. 1—5. 8/9. Prag. Hyg. Inst. d. Deutsch. Univ.) SPIEGEL.

Albert Fischer, Untersuchungen über die Darmflora beim gesunden Ochsen. Im ganzen wurden 105 Rinder untersucht, davon 85 Kälber von 3—4 Monaten, die sich in der Darmflora von den ausgewachsenen Ochsen (10 Stück) nicht wesentlich unterschieden, u. 10 nüchterne Kälber. Als obligatorische Arten wurden festgestellt *Bact. coli cummune*, kokkoide Coliformen, *Bact. coli aerogenes*, *Bact. lactis aerogenes*, *Bact. Güntheri*, lange Milchsäurestäbchen, *Bac. mycoides*, *Bac. megatherium*, *Bac. subtilis*, *Bac. mesentericus vulgatus*, *Microc. candidans* Flügge, ein virulenzloser *Microc. pyogenes albus*, aerober und fakultativ anaerober *Actinomyces albus*, ferner von bisher unbekanntem Arten eine sporenbildende Bakterie (Nr. 27), ein Staphylococcus (Nr. 19) u. ein Streptococcus (Nr. 24). Gelegentlich wurden festgestellt: *Bact. paracoli anindolicum*, *Bac. fluorescens liquefaciens*, *Bac. tumescens* Zopf, *Bac. mesentericus fuscus* Flügge, *Bac. mesentericus ruber*, *Bac. proteus vulgaris*, *Microc. cyclops Henrici*, *Microc. Migula*, *Microc. citrinus Unna*, *Microc. lacticus Marpm.*, *Microc. saccatus Migula*, *Microc. vitellus Mig.*, *Streptoc. albicans*, *Actinomyces chromogenes Casper* und von bisher unbekanntem drei Stäbchenformen (Nr. 6, 7, 18), eine lebhaft bewegliche Stäbchenform (Nr. 26), drei sporenbildende Bakterien (Nr. 5, 11, 36), zwei fakultative Anaerobier (Nr. 13, 14), ein Micrococcus (Nr. 21), sieben Staphylokokken (Nr. 25 und 29—34), ein Streptococcus (Nr. 23), *Streptococcus elasticus* und *Vibrio fluorescens*.

Die Verteilung der Arten wurde durch die verschiedenen Abschnitte des Verdauungskanales verfolgt. Im Pansen finden sich ziemlich alle Formen, die frei in der Natur, auf Erde und Pflanzen, vorkommen. Der Netzmagen zeigt schon eine eigentümlichere Flora, sehr häufig sind hier *Bac. Güntheri* und die langen Milchsäurestäbchen. Mit der Annäherung an den After nehmen die kohlenhydratspaltenden Bakterien an Zahl ab, die proteinspaltenden zu. Colistämme aus den oberen Abschnitten zeigen sehr starke, solche aus dem Rectum nur geringe Gärfähigkeit; im Blättermagen scheint diese noch eine große Rolle zu spielen. Im Labmagen finden sich fast ausschließlich Coli-, Milchsäure- und sporenbildende Bakterien, ferner hier u. im Dünndarm eine sehr große Zahl peptonisierender Streptokokken, die meist in längeren Ketten als sonst wachsen. Die richtige Blüte des *Bact. coli* stellt sich erst vom untersten Teile des Dünndarms an ein. Im Coecum und Rectum finden sich hauptsächlich Coliarten, einzelne Proteusarten, *Bac. subtilis*, *megatherium* und *mesentericus*.

Bei sehr jungen Kälbern sind im ganzen Darmkanal fast nur gramnegative Stäbchen, kurze und lange Milchsäurestäbchen und einzelne peptonisierende Kurzstäbchen vorhanden. Die Milchfütterung führt in hohem Grade zu vermehrter Entw. von Milchsäurestäbchen und gärfähigen Coliformen. Diese finden sich nicht häufiger bei Winter- als bei Grasfütterung, eher umgekehrt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 77. 6—39. 8/9. Kopenhagen. Inst. f. allgem. Pathol. d. Univ.)

J. G. Markl, *Über Säureagglutination von Pestbacillen.* Reinkulturen von Pestbacillen zeigen ein wohldefiniertes Optimum der H-Ionenkonzentration für die Agglutination, $8 \cdot 10^{-5}$ bis $1,6 \cdot 10^{-4}$, so daß bei Fehlen dieses Optimums die Diagnose Pest in Kulturen ausgeschlossen werden kann. Sein Vorhandensein ist aber nicht völlig beweisend, da es sich bei *Bac. pseudotuberculosis rodentium* u. einem anderen pestähnlichen Stamme auch fand. Direkte Agglutination von Emulsionen der Pestorgane kann für die Diagnose nicht gebraucht werden, da diese dieselben Optima wie n. Organe besitzen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 77. 102—8. 8/9. Triest. Staatl. Lab. f. medicin. Diagnostik.) SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. Haller, *Die Abtötung von Milzbrandsporen an Häuten und Fellen durch Natronlauge.* Nach den bisherigen Erfahrungen ist eine sichere Desinfektionswrkg. bei milzbrandinfizierten Häuten und Fellen durch die in der Gerbereitechnik angewandten gewöhnlichen und angeschrften Äscher nicht zu erwarten. Nach Verss. des Vfs. gelingt es, durch $\frac{1}{2}$ - und 1%ige Natronlauge Milzbrandsporen in Rinder-, Schaf- und Ziegenfellen bei 15—20° innerhalb 72 Stdn. abzutöten. Die Wrkg. der Lauge wird durch einen Zusatz von 5—10% NaCl noch gesteigert. Nach den bakteriologischen Verss. ist ungefähr das 10fache des Fellgewichts an Lauge anzuwenden. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 50. 96—121. September.) BORINSKI.

H. Rautmann, *Untersuchungen über den Desinfektionswert stark bewegter, trockener Heißluft.* Die Verss. wurden mit einem App. von VONDRAN in Halle a. S. angestellt, bei dem durch einen elektrisch betriebenen Ventilator ein Luftstrom zwangsläufig über einen walzenförmigen Heizkörper, dann durch den Desinfektionsraum getrieben und durch siebartige Öffnungen seines Bodens und ein Abzugsrohr zurückgesaugt wird. Bei unbeschiektem App. wurde die Innentemp. an verschiedenen Stellen ziemlich gleichmäßig, beispielsweise 155—158°, gefunden. Nach Beschickung zeigte sich, daß im Gegensatz zu den Verhältnissen bei ruhender Luft eine gleichmäßige Verteilung und dadurch schnelle Erreichung hoher Temp. auch innerhalb dichter Objekte möglich ist. Kleidungsstücke jeder Art wurden in dem App. in kürzester Zeit entlaust, ohne im geringsten Schaden zu leiden. Selbst Lederwaren wurden nicht angegriffen. Das Verf. ist auch zur Abtötung von Bakterien sehr geeignet; selbst Milzbrandsporen waren in 25 Minuten abgetötet. Der App. ist handlicher und nach Angaben des Fabrikanten in Anschaffungs- und Betriebskosten billiger als Apparate mit Wasserdampf. Vorhandene Entseuchungsanlagen können leicht entsprechend geändert werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 77. 50—62. 8/9. Halle a. S. Bakteriolog. Inst. d. Landwirtschaftskammer f. d. Provinz Sachsen.) SPIEGEL.

Hans Friedenthal, *Über Steigerung der Desinfektionskraft bei Abnahme der Giftigkeit in der Carbolreihe.* (Untersuchung von Grotan und Sagrotan.) Sagrotan ist eine klare, dicke Fl., D. 1,0275, bis zu 15% klar l. in destilliertem W. Mit Leitungswasser entstehen blau opalisierende Lsgg. Mit Luft geschüttelt, gibt Sagrotan einen dicken, beständigen Schaum. Noch Lsgg. von 0,0001% lassen Schaumbildung erkennen. Die desodorierende Kraft entspricht der des Lysols. Mit A., Ä., Glycerin, Chlf. ist es klar mischbar, in Ölen unl. Beim Ansäuern mit Ca-Salzen und Baryt entstehen starke, weiße Fällungen. Der Gehalt an Asche beträgt 4,47%. Die Rk. ist alkalisch. Zur Desinfektion von Instrumenten genügt das Abreiben mit 10%ig. Lsg. Die Giftigkeit der Sagrotanlsgg. ist bei äußerer

und stomachaler Anwendung sehr gering. — Grotan kommt in Form von Tabletten, die mit Eosin gefärbt sind, in den Handel. Die 1%ige, warm angewandte Lsg. besitzt die Desinfektionswrkg. der gebräuchlichen Sublimatlsgg., ist reizlos und greift die Instrumente nicht an. In k. Leitungswasser lösen sich die Tabletten nicht klar, sondern hinterlassen namentlich in stärkeren Lsgg. einen anilinähnlichen, schmierenden Satz. Der Geruch der verd. Lsg. ist sehr schwach, ihre Giftigkeit nur gering. (Berl. klin. Wechschr. 52. 1019—22. 27/9. Nikolassee.) BORINSKI.

E. Kraus und B. Barbará, Zur Frage der Sterilisation von Flüssigkeiten mittels Tierkohle. Während bei früheren Verss. (vgl. S. 199 und 798) gefunden wurde, daß mit Typhus- und Cholerakeimen infiziertes W. sich durch einstündigen Kontakt mit steriler Tierkohle desinfizieren läßt, haben neuere Verss. gezeigt, daß man dieselbe Wrkg. schon bei 15 Minuten langer Einw. der Kohle auf das W. erreichen kann. Es hat sich ferner ergeben, daß 100 g käufliche Milch, mit 3 g Tierkohle geschüttelt, schon nach 15 Minuten keimfrei durch Filtrierpapier filtriert. Auch Sera wurden durch dasselbe Verf. entkeimt. Eine Abnahme der Antikörper erfolgt hierbei im Gegensatz zu den Toxinen, welche vollkommen adsorbiert und entgiftet werden, nicht. Bei Verss. mit Diphtherieserum konnte keine Abnahme der antitoxischen Kraft festgestellt werden. (Wien. klin. Wechschr. 28. 1031. 23/9. Buenos-Aires. Bakter. Inst. des „Departamento Nacional de Higiene“.) BORINSKI.

Rich. Stetefeld, Frischerhaltung von Lebensmitteln. Beschreibung der Technik bei der Konservierung von Lebensmitteln durch Aufbewahren bei niederer Temp. Eingehend geschildert wird die Frischerhaltung von Fleisch, Fischen, Eiern, Milch und Milcherzeugnissen, Obst, Gemüse u. Fleischdauerwaren. (Vtljschr. f. öff. Gesundheits-Pflege 47. 227—41.) BORINSKI.

Analytische Chemie.

W. Fahrion, Über die Herstellung der Wijsschen Jodlösung. (Vgl. NIEGEMANN u. KAYSER, S. 489.) Der Vorschlag, die Chlorjodls. durch Auflösen von Jodtrichlorid u. Jod in Eg. herzustellen, rührt von HENRIQUES (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 5. 120) her. DUBOVITZ verlangt einen 100%ig. Eg., auch der Vf. hält es für empfehlenswert, das W. auszuschließen. (Chem.-Ztg. 39. 744. 2/10. [15/7.] Feuerbach-Stuttgart.) JUNG.

Hugo Dubovitz, Über die Herstellung der Wijsschen Jodlösung. (Vgl. vorst. Ref.) Der Vf. empfiehlt vor allen anderen Methoden, das Verf. von WINKLER mit folgender Abänderung. Die Fettmenge wird in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gel., wozu 25 ccm Bromatls. ($\frac{1}{5}$ -n. Kaliumbromatls., von der das Liter 40 g Bromatsalz in Lsg. hält) und 10 ccm verd. HCl gegeben werden, wobei gut durchgeschüttelt wird und 2 Stdn. ruhen gelassen. Dann gibt man zu jeder Flasche 150 ccm W., das 1 g Jodkalium enthält. Das freiwerdende Jod wird mit Thiosulfat zurücktitriert. (Chem.-Ztg. 39. 744. 2/10. [31/7.] Budapest.) JUNG.

C. Niegemann, Über die Herstellung der Wijsschen Jodlösung. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird darauf aufmerksam gemacht, daß die Erklärung des Fehlers bei Herst. der WIJSSchen Jodls. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 22. 3. 18) von Grund aus falsch ist, weil JCl nicht einwertig, sondern zweiwertig ist, und dementsprechend eine $\frac{1}{2}$ -n. Jodmonochloridlsg. 16,238 g JCl enthalten muß. (Chem.-Ztg. 39. 744. 2/10. [13/9.] Köln.) JUNG.

K. A. Hofmann und Otto Schneider, Aktivierung von Chloratlösungen durch Osmium. III. Trennung von Wasserstoff und Methan, Katalyse von Knallgasgemischen. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1666; C. 1913. II. 231.) Die Verss. über die Wrkg. der mit Os aktivierten Chloratlgg. auf H und CO wurden fortgesetzt u. verschiedene Edelmetalle auf ihre Wirksamkeit gegen H, CO, Methan und Äthylen bei Ggw. von Chloratlgg. geprüft. Die Edelmetallsalze wurden in Mengen, die 1 g OsO_4K_2 entsprachen, mit Ameisensäure zur Wasserbadtrockne gebracht und mit einer Lsg., die 15 g NaClO_3 und 2 g NaHCO_3 auf 100 ccm enthielt, in eine HEMPELSche Pipette eingefüllt. Gegen H waren die Mischungen sehr wenig wirksam in der absteigenden Ordnung: Pt, Rh, Ru, Pd, Au, Os, Ir. Gegen CO stand Os obenan mit 11 ccm in 24 Stdn.; es folgten: Rh, Au, Pt, Ru, Pd, Ir, Ag. Die sehr geringen Absorptionswerte für Methan konnten nicht genau festgestellt werden; bei Pt, vielleicht auch bei Rh und Pd, überstiegen sie die durch Diffusion verursachte Volumabnahme. Äthylen wird nur bei Os in stärkerem Grade als von V. absorbiert u. zunächst in Äthylenglykol übergeführt. — Setzt man zu diesen Katalysatoren Osmiumdioxid hinzu, so erhält man die Summe der Einzelwrkkg.; die Vereinigung Osmiumoxyd-Pd zeigt jedoch eine gesteigerte Wirksamkeit, zumal gegen H. Nimmt man die Wrkg. des Osmiumoxyds = 1, so ist die von Pd = 3 und die der Vereinigung beider = 15. Bei Pt läßt sich bei Zusatz des Oxyds eine Steigerung von 6 auf 9 beobachten. Gegen CO wird die Wirksamkeit des Pd = 1 durch die von Osmiumoxyd = 5 auf 13 erhöht. Ag = 3 wird durch Os auf 9 gebracht. Bei den übrigen Metallen bringt die Ggw. von Os keine Steigerung über die Summe hervor.

Best. von Wasserstoff durch Absorption. 1. Reiner H. Um die Absorptionsgeschwindigkeit des H auf eine für die gasanalytische Best. erforderliche Größe zu bringen, muß außer Os und Pd auch Pt von großer Oberfläche zugegen sein. Man taucht Röhren oder Stäbe aus porösem Ton in 5%ige PtCl_4 -Lsgg. und glüht sie dann so, daß sie mit einer dünnen Pt-Schicht überzogen sind. Diese füllt man, die platinieren Enden nach oben gerichtet, in eine HEMPELSche Pipette und saugt eine Lsg. von 35 g NaClO_3 , 5 g NaHCO_3 , 0,05 g PdCl_2 und 0,02 g Osmiumdioxid in 250 W. dazu. Das Sperrwasser in der Gasmeßbürette wird schwach alkal. gemacht. Der H läßt sich mit dieser Vorrichtung für sich u. im Gemenge mit N oder CH_4 bequemer bestimmen, als durch die üblichen Methoden. Die Oxydationsgeschwindigkeit des H ist von der Oberfläche der platinieren Röhren im Gasraum abhängig. Macht man diese möglichst groß u. stellt sie dicht ein (ORSAT-scher App.), und führt man die Pt-Enden bis an die obere Grenze der Pipette, so kann man von reinem H mehr als 100 ccm in 1 Stde. absorbieren (100 ccm H bei 21° u. 762 mm: die Absorption betrug nach 10 Min. 55,6 ccm; in den folgenden 10 Min. 23,6 ccm; in den folgenden 10 Min. 12,8 ccm). Die maximale Leistungsfähigkeit erreicht die Pipette, wenn sie nach der Beschickung 2-mal mit H gefüllt worden ist; es bildet sich dann auf den Pt-Röhren ein dunkler Überzug, wahrscheinlich aus Pd-Osmiumoxyd. Die Pipette absorbiert dann monatelang mit derselben Geschwindigkeit. Kontaktgifte, wie S-haltige Gase, NH_3 , Phosphordämpfe usw. sind zu vermeiden; sie kommen aber bei normalem Analysengang nicht in Betracht, weil sie durch die vorausgehenden Absorptionsmittel (KOH, alkal. Pyrogallol, Bromwasser, CuCl in HCl) absorbiert werden. Schütteln ist unnötig, was die gleichzeitige Durchführung mehrerer Analysen ermöglicht. Für die Ausrüstung genügt jede HEMPELSche Pipette mit unterem Tubus u. jeder ORSAT-sche App., der Pt-Tonröhren an Stelle der Glasröhren enthält. — 2. H neben anderen Gasen. Rohes Methan (aus Al-Carbid), das außer NH_3 und Phosphorwasserstoff (die mit CuSO_4 entfernt werden) noch viel H neben ungesättigten KW-stoffen enthält, gibt in der Pipette eine anfängliche Volumverminderung, bleibt dann aber unverändert. Man kann

also durch Waschen mit CuSO_4 und Stehenlassen über der Chloratlsg. reines Methan gewinnen. Auch im Gemisch mit Luft wird CH_4 in der Pipette nicht verändert, und Gemische von CH_4 mit H liefern richtige Absorptionswerte. Ggw. von N ist ohne Einfluß; man kann also den H im Gemisch mit Methan und Stickstoff quantitativ bestimmen. Die Absorptionsgeschwindigkeit des H im Gemisch mit N ist bei größeren H-Konz. diesen ungefähr proportional: Konz. $\text{H}_2 = 0,65$ — Geschwindigkeit = 3,2; Konz. $\text{H}_2 = 1$ — Geschwindigkeit = 5; Konz. $\text{H}_2 = 0,36$ — Geschwindigkeit = 1,6. Bei kleineren H-Konz. nimmt die Geschwindigkeit etwas schneller ab, als die Konz. — O wird von der Pipette nicht aufgenommen. Bei gleichzeitiger Ggw. von H wird letzterer sowohl vom Chlorat-O als auch vom gasförmigen O oxydiert, u. man beobachtet eine Beschleunigung der Volumabnahme, wenn der O dem H-Gehalt entspricht. Der O muß deshalb vor der Best. des H entfernt werden. — *Oxydation von Wasserstoff durch gasförmigen O ohne Chlorat.* Über die *Knallgaskatalyse* wurden folgende Verss. angestellt: O-freier H wird von der chloratfreien, sonst aber in der gleichen Weise beschickten Pipette in 1 Stde. zu 1,2 ccm, in 3 Tagen zu ca. 15 ccm aufgenommen, so daß die oben beschriebenen H-Bestst. nicht auf einer bloßen Adsorption des H durch den Kontakt beruhen können. Die Absorptionsgeschwindigkeiten der Gemische von O und H hängen von der Zus. ab. Die Absorption in den ersten 10 Min. betrug: Für die H-Konz. = 0,12; 0,14 ccm; H-Konz. = 0,34; 1,3 ccm; H-Konz. = 0,68; 11,5 ccm; H-Konz. = 0,78; 9,5 ccm; H-Konz. = 0,87; 7,2 ccm. Die größte Geschwindigkeit liegt also nicht bei der Zus. des Knallgases (H-Konz. = 0,666), sondern bei einer höheren Konz. Die Verlangsamung bei höheren O-Konz. deutet auf eine störende Wrkg. des O-Überschusses hin (etwa durch Verdrängung des H von der Katalysatoroberfläche durch den O, bzw. durch B. eines minder wirksamen Pt-Oxyds). Für die gasanalytische Best. von H oder O ist die chloratfreie Pipette ungeeignet, weil bei einem H- oder O-Überschuß die Volumabnahme größer ist, als die berechnete. Nur bei der annähernden Zus. des Knallgases erhält man die richtige Volumabnahme. Bessere Ergebnisse erzielt man mit Gemischen von H und Luft. Auch in Ggw. von CH_4 ist die H-Best. durch Vereinigung mit O genau, weil CH_4 -Luftgemische 5 Stdn. unverändert bleiben. — *Verhalten gegen CO.* CO wird sowohl von der mit Chlorat als von der mit O beschickten Pipette langsamer angegriffen als H (99,2 ccm CO gaben nach 10 Stdn. so viel CO_2 , daß die Volumabnahme über KOH 22,2 ccm betrug). Die Pt-Pd-Oberfläche wird durch CO nicht oder nicht anhaltend angegriffen (im normalen Analysengang wird CO durch CuCl entfernt). Die Wirksamkeit der Pipette bleibt fast unverändert, wenn man an Stelle von NaHCO_3 freie Phosphorsäure zusetzt. Der Pt-Pd-Kontakt mit einer Mischung von 35 g NaClO_3 , 0,05 g PdCl_2 , 0,02 g Osmiumoxyd und 5 ccm sirupöser Phosphorsäure in 250 W. absorbiert in 1 Stde. 90–100 ccm H. Das gleiche gilt für H- u. CH_4 -Gemische, doch ändern die mit Phosphorsäure beschickten Pipetten manchmal ihre Wirksamkeit. CO wirkt auch hier nicht als Kontaktgift, weil es (wenn auch langsam) in CO_2 übergeht. — Durch Kombinierung verschiedener Katalysatoren können demnach die Einzelwrkkgg. unerwartet hoch gesteigert werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1585–93. 23/10. [17/9.] Anorgan.-chem. Lab. Techn. Hochschule. Berlin.) SCHÖNFELD.

W. Lange, Über die Bestimmung des Fettes in Kakaowaren. Die bisher meist angewandte Fettextraktion mit Hilfe des von SOXHLET angegebenen App. besitzt verschiedene Mängel. Die hauptsächlichsten sind die lange Auszugsdauer u. der durch die häufige Erneuerung des Ä. bedingte Umstand, daß nicht unbedeutliche Mengen Theobromin und Kaffein in Lsg. gehen und als Fett in Rechnung gestellt werden. Vf. gibt folgendes Verf. zur Fettbest. in Kakaowaren an: Auf ein ca.

250 ccm fassendes, weithalsiges Kölbchen ist mittels eines Gummistopfens, durch den ein zur Luftpumpe führendes Knierohr führt, ein Filterrohr von 3,5–4 ccm Durchmesser und ca. 8 cm Länge aufgesetzt. In dem Filterrohr liegt eine $\frac{3}{4}$ bis 1 mm große Öffnungen enthaltende, eingeschliffene WITTSche Filterplatte. Diese wird mit einer 3–4 cm dicken Asbestschicht beschickt und darauf das Filter mit A. u. Ä. getrocknet. Zur Ausführung der Best. bringt man 5–10 g der Substanz in das Filterrohr, ebnet sie mit einem Glasstab, übergießt sie mit 10–15 ccm Ä., bedeckt das Filterrohr mit einem Uhrglas und wartet, bis die Fettlsg. abzulaufen beginnt. Dann saugt man vorsichtig ab und wiederholt das Ausziehen unter Anwendung von je 7–10 ccm Ä. so lange, bis im ganzen etwa 100 ccm verbraucht sind. Darauf vertauscht man das Kölbchen gegen ein anderes, gleichfalls gewogenes, u. verfährt in der beschriebenen Weise unter Anwendung von weiteren 50 ccm Ä. Die gesamte Extraktion nimmt bei Verwendung von 150 ccm Ä. $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ Stde. in Anspruch. Nachdem der Ä. in den Kölbchen abdestilliert ist, werden diese im Wasserdampftrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach der von den „Vereinbarungen“ und den meisten Lehrbüchern angegebenen Trockenzeit von 1 Stde. ist fast nie Gewichtskonstanz erreicht. (Arbb. Kais. Gesundheits.-Amt 50. 149–57. Sept. [Mai])

BORINSKI.

Köpke, Über die Bestimmung von Konservierungsmitteln im Kaviar. Für die Frischhaltung von Kaviar kommen abgesehen vom NaCl fast ausschließlich Borsäure in Form von Borax und Formaldehyd in Form von Urotropin in Frage. Vereinzelt sind noch Fluoride als Konservierungsmittel beobachtet worden. Der Codex alimentarius austriacus gibt außerdem noch Neurotropin (anhydromethylen-citronensaures Hexamethylentetramin) an. — Die Best. der Borsäure erfolgte nach folgender von Pfyl ausgearbeiteter Methode: 10,0 g Kaviar wurden mit 10 ccm rauchender HCl auf dem Wasserbade in einem mit absteigendem Kühler verbundenen Kölbchen bis zur Lsg. erwärmt. Zu dieser Lsg. wurden 50 ccm Methylalkohol gefügt und abdestilliert. Dies wurde so häufig wiederholt, bis das Destillat borsäurefrei war. Die Destillate wurden neutralisiert, mit einem Überschuß von 2,5 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH in einer Platinschale eingedampft und geglüht. Der Rückstand wurde in verd. HCl gelöst, mit 30 ccm 40%ig. neutraler Trinitriumcitratlsg. versetzt, unter Zusatz von 1 Tropfen 1%ig. Phenolphthaleinlsg. neutralisiert, mit so viel Mannit versetzt, daß eine 10%ig. Lsg. davon entstand, und mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH titriert. Die vom Mannitzusatz an verbrauchte NaOH entspricht der Borsäure, und zwar 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge 6,2 mg H_3BO_3 . — Zur Best. des Formaldehyds wurden 50 g Kaviar mit 100 ccm W. verrieben und nach Zusatz von 10 g NaCl und 3 g Weinsäure unter Beibehaltung des ursprünglichen Flüssigkeitsvolumens mit Wasserdampf destilliert. Qualitativ wurde das Destillat mittels Milch und eisenchloridhaltiger HCl geprüft. Zur quantitativen Best. des Formaldehyds wurde nach AUERBACH und BARSCHALL (Arbb. Kais. Gesundheits.-Amt 22. 591) ein aliquoter Teil des filtrierten Destillats mit alkoholfreier Jodlsg. und Alkali versetzt, nach einigem Stehen angesäuert und mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat das überschüssige Jod zurücktitriert. — In einer Tabelle sind die Untersuchungsergebnisse einer Anzahl Kaviarsorten des Handels zusammengestellt. (Arbb. Kais. Gesundheits.-Amt 50. 31–37. September 1915. [Juli 1914.]

BORINSKI.

Luis Filenski, Zur Frage der Verpackung der behufs Vornahme der bakteriologischen Fleischschau zur Versendung kommenden Fleischproben. Verss. haben ergeben, daß es sich empfiehlt, die zur bakteriologischen Fleischschau benötigten Proben in Kleie verpackt zu versenden. Bei größeren Proben ist das Einschlagen in mit Brennspritus leichtgetränkte Tücher zu empfehlen. Die Verwendung von

Essig, Pickelflüssigkeit, Borax und Chlorkalk ist für die Praxis nicht anzuraten. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 50. 133—48. September.) BORINSKI.

M. V. Carbonell, *Über eine neue Methode des Nachweises des Typhusbacillus im Wasser*. Das Verf. ist eine Kombination der von DITTHORN-GILDEMEISTER angegebenen Methode mit dem vom Vf. modifizierten WEILL-HALLSschen Verf. Auf dem angegebenen Wege gelang es, im Trinkwasser Typhusbacillen nachzuweisen. (Wien. klin. Wchschr. 28. 997—98. 16/9. Buenos-Aires. Bakteriolog. Inst. d. Departamento Nacional de Higiene.) BORINSKI.

Patente.

Kl. 39b. Nr. 288320 vom 12/11. 1914. [27/10. 1915].

Bohumil Jirotko, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Bau- und Isoliermaterial und Gegenständen aller Art aus Holzstoff und Holzstoffkompositionen*, dadurch gekennzeichnet, daß die erste teilweise Entwässerung der in Formen gebrachten nassen Stoffmasse durch Zentrifugalkraft erfolgt, während der Rest des Wassergehaltes in oder außerhalb der Form verdampft wird.

Kl. 39b. Nr. 288321 vom 23/6. 1914. [27/10. 1915].

J. Traube, Charlottenburg, *Verfahren zur Härtung plastischer Massen aus Leim, Glycerin und pulverförmigen Füllmitteln*, darin bestehend, daß man diese MM. nach erfolgter Formung 20—30 Min. in W. einlegt.

Kl. 39b. Nr. 288347 vom 20/5. 1914. [25/10. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 274179; C. 1914. I. 2022.)

Karl Hagendorf, Baufelde b. Fredersdorf, Ostbahn, und **Adolf Breslauer**, Berlin-Halensee, *Verfahren zur Herstellung fester, plastischer Massen*, darin bestehend, daß man Albuminlg. oder Blutserum mit 25%ig. Ameisensäure eindampft und nach Zusatz von Phenol, Trioxymethylen oder Formaldehyd, Natriumsulfit und Alkali bis zur B. eines festen Prod. erhitzt.

Kl. 40a. Nr. 288282 vom 19/5. 1914. [25/10. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 266221; früheres Zus.-Pat. 278442; C. 1914. II. 968.)

Heinrich Specketer, Griesheim a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Metallen, Metalloxyden und -sulfiden durch Erhitzen eines Gemisches von Erzen oder anderen metallhaltigen Materialien mit einem Reduktionsmittel, z. B. Kohle, in einem Drehrohrofen, nebst Drehrohrofen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Beschickung zunächst ohne Beimischung von Reduktionskohle durch die Abhitze des Reduktionsraumes vorwärmt und erst nach Einführung in den Reduktionsraum mit der erforderlichen Reduktionskohle mischt, worauf die Mischung bis zur Beendigung der Rk. erhitzt wird.

Kl. 40a. Nr. 288283 vom 17/6. 1914. [27/10. 1915].

Emil Schmidt, Berlin-Reinickendorf, *Verfahren und Ofen zur Verarbeitung von blei- oder zinkhaltigen Kupfererzen, Hüttenprodukten, Gekrätzen, Industrieabfällen u. dgl. auf Kupfer*. Es werden die zu verarbeitenden Stoffe in einem Schachtofen niedergeschmolzen, und die geschmolzene M. wird in feiner Verteilung durch einen heißen oxydierenden Gasstrom hindurch in einen Flammofen übergeführt, in welchem die Oxydation wenn nötig vervollständigt wird.

Kl. 40 a. Nr. 288322 vom 30/8. 1913. [27/10. 1915].

Heinrich Koppers, Essen, Ruhr, *Verfahren zum Abrösten von Schwefelkies u. dgl. in Schächtföfen, besonders für die Darstellung von Schwefelsäure*, dadurch gekennzeichnet, daß man dazu Schächtföfen mit drehbarer Aschenschüssel und Räumern ähnlich den bekannten Drebrostgaserzeugern, und zwar in geschlossener Form, benutzt. Die Räumvorrichtung kommt nur mit den Abbränden in Berührung, die in mehr oder minder hoher Schicht auf den Räumern lagern und diese gegen die eigentliche Verbrennungszone abgrenzen.

Kl. 78 c. Nr. 288459 vom 29/1. 1914. [29/10. 1915].

C. Claessen, Berlin, *Verfahren zur Aufarbeitung der Waschwässer der Nitrocellulosefabrikation*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Waschwässer durch öfteres Benutzen mit S. anreichert und aus den so angereicherten Waschwässern die *Salpetersäure* und *Schwefelsäure* zum Zwecke der Wiederbenutzung abtrennt. Saure Waschwässer der Nitrocellulosen kann man außer Reduktion der in ihnen vorhandenen Salpetersäure und Gewinnung derselben unter gleichzeitiger Verwertung der Schwefelsäure auch aufarbeiten, indem man sie durch Dest. voneinander trennt und die durch Dest. gewonnene Salpetersäure direkt wieder zur Herst. von Nitrocellulose benutzt, nachdem man sie vorher mit Schwefelsäure von geeigneter Stärke gemischt hat.

Kl. 80 b. Nr. 287394 vom 25/4. 1913. [29/10. 1915].

Heinrich Becker, Berlin-Niederschöneweide, *Verfahren, kristallinischen Glasfluß aus Glasrohsatz zu erzeugen*, dadurch gekennzeichnet, daß der Gemengesatz, sobald er in sämtlichen Anteilen geschmolzen ist, aus dem Bereich der Schmelztemp. abgelassen wird, ehe die einzelnen geschmolzenen Gemengeteile Zeit gefunden haben, sich vollständig ineinander aufzulösen, worauf alsdann erst der Schmelzfluß geformt und in bekannter Weise gekühlt oder gegläht wird.

Bibliographie.

Aberhalden, E., Lehrbuch der Physiologischen Chemie. 3., neu bearbeitete und erweiterte Auflage. Teil II: Anorganische Nahrungstoffe; Bedeutung des Zustandes der Bestandteile der Zellen für ihre Funktionen; Fermente; Gesamtstoffwechsel. Wien 1915. gr. 8. SS. I—VIII u. 737—1552 mit 28 Figuren. Mark 25.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1914—1915. XVI u. 1552 SS. mit 30 Figuren. Mark 46, in Leinenband Mark 50.

Barger, G., The simpler Natural Bases. London 1914. roy. 8. VIII and 215 pg. cloth. Mark 7,20.

Duparc, L., et Monnier, A., Traité de Chimie Analytique qualitative, suivi de tables systématiques pour l'Analyse Minérale. 3. édition, augmentée. Genève 1914. 8. XII et 466 pg. av. 1 planche et figures. Mark 8,50.

Euler, H., und Lindner, P., Chemie der Hefe und der alkoholischen Gärung. Leipzig 1915. gr. 8. X u. 350 SS. mit 2 Tafeln u. Figuren. Mark 14.

Höring, P., Moorbenutzung und Torfverwertung, mit besonderer Berücksichtigung der Trockendestillation. Berlin 1915. gr. 8. XX und 638 SS. Leinenband. Mark 12.