Chemisches Zentralblatt.

1915 Band II. Nr. 22. 1. Dezember.

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. B. R. Prideaux, *Allgemeine Gleichungen für die Neutralisation zweibasischer Säuren und ihre Anwendung auf die Berechnung der Acidität verdünnter Carbonatlösungen.* Für das Gleichgewicht von SS., Basen, Salzen und Ionen bei der Neutralisation einer schwachen zweibasischen S. mit einer einwertigan Base ist von MICHAELIS („Die Wasserstoffionenkonzentration", S. 30) ein Ausdruck abgeleitet worden, der aber keine genaue Gültigkeit hat, wenn die Gesamtkonzentration oder die Konzentration des Alkalis eine hohe oder niedrige ist. Vf. entwickelt demgegenüber einen Ausdruck, der sowohl für mittlere als auch für extreme Konzentrationen gilt; bei geeigneter Vereinfachung läßt er sich auf die Gleichung von MICHAELIS zurückführen. Die neuen Gleichungen lassen sich, wie an Beispielen gezeigt wird, auf die Berechnung der Acidität *carbonathaltiger Wässer* anwenden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **91**. 535—43. 1/9. [26/5.].) BUGGE.

Harry C. Jones und **J. E. L. Holmes**, *Über die verschiedene chemische Aktivität freien und gebundenen Wassers.* Mittels eines sehr empfindliches Radiomikrometers wurde die Lage der Absorptionslinien und -banden bei der *Lichtabsorption* durch *freies Wasser*, sowie ihre Intensität bestimmt. Weiter wurden Unterss. über die Lichtabsorption wss. Lsgg. *stark hydratisierter Salze* vorgenommen. Solche Lsgg. absorbieren viel weniger Licht als eine gleiche Menge reinen W. Daraus ergibt sich, daß gebundenes W. oder Hydratwasser weniger Licht absorbiert als reines W. Um weitere Unterschiede im Verhalten von freiem und gebundenem W. feststellen zu können, wurden Unterss. über die *Verseifung von Estern*, wie Methylformiat und Methylacetat, zuerst durch W. allein und dann in Ggw. wss. Lsgg. nicht hydratisierter Salze mit gleichem Wassergehalt und schließlich in Ggw. wss. Lsgg. stark hydratisierter Salze mit gleichem Wassergehalt angestellt, so daß jedesmal die gleiche Menge W. auf den Ester einwirkte. Dabei bestätigte sich die Annahme, daß gebundenes W. chemisch aktiver ist als freies, da stark hydratisierte Salze die Verseifungsgeschwindigkeit mehr beschleunigen als schwach hydratisierte Salze. Bei abnehmender Konzentration der Salzlsgg. vermindert sich die Verseifungsgeschwindigkeit bei hydratisierten Salzen mehr als bei nicht hydratisierten. Wenn die Hydratisierung eines Kations eine inverse Funktion seines Atomgewichtes ist, so müssen Mg-Salze die größte Wrkg. ausüben, dann Ca-, Sr- und Ba-Salze. Die Ergebnisse bestätigen auch diese Annahme. Im allgemeinen sind die am meisten hydratisierten Salze in wss. Lsg. auch die am stärksten hydrolysierten, das ist wahrscheinlich zum Teil auch der größeren chemischen Aktivität des gebundenen W. zuzuschreiben. Da sich die Resultate der vorliegenden Unterss. durch Hydrolyse nicht erklären lassen, muß man den Unterschied im Verhalten wss. Lsgg. von Salzen mit und ohne Hydratwasser bei der Verseifung von Estern in erster Linie auf den chemischen Unterschied zwischen freiem und gebundenem W. zurückführen. Daraus kann man schließen, daß gebundenes W. stärker ionisiert ist als freies W. (Chem. News **112**. 73—74. 13/8. [Mai.] JOHNS HOPKINS University.) JUNG.

O. W. Richardson, *Der Einfluß der Gase auf die Aussendung von Elektronen und Ionen aus heißen Metallen.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **89**. 507; C. **1914**. I. 1053.) Die Sättigungsdichte i der Elektronenströme aus heißen Metallen läßt sich darstellen durch die Formel $i = A T^{1/2} e^{-b/T}$, worin T die absol. Temp. ist, und A und b für die Substanz charakteristische Konstanten sind, die im allgemeinen von der Natur und dem Druck des umgebenden Gases und dem Metall abhängig sind. A u. b sind für *Wolfram* und *Platin* in der Weise untereinander verbunden, daß große Werte von A großen Werten von b (und umgekehrt) entsprechen. Während aber beim Wolfram das reine Metall niedrige Konstantenwerte aufweist, die durch die Ggw. von Gasen erhöht werden, sind für reines Platin hohe Konstantenwerte charakteristisch, die durch das Vorhandensein von Gasen erniedrigt werden. Die theoretischen Ausführungen über den Einfluß von Gasen auf die Emissionskonstanten müssen im Original nachgelesen werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **91**. 524—35. 1/9. [22/4.] Univ. of London. King's College.) BUGGE.

Daniel Berthelot, *Über das Kovolumen der durch Explosivstoffe entbundenen Gase.* Nach SARRAU (C. r. d. l'Acad. des sciences **94**. 847) ist das Kovolumen für eine Anzahl Gase $^1/_{1000}$ des spezifischen Volumens. Vf. leitet aus seiner Zustandsgleichung ab, daß dies nur für die Gase der Fall sein kann, bei denen die kritische Temp. merklich gleich dem Vierfachen des kritischen Druckes ist. Dies gilt nun aber in der Tat annähernd für viele Gase, wie H_2, N_2, CO, O_2, CH_4, CO_2, N_2O, HCl, H_2O; für A. dagegen ist z. B. $T_c/p_c = 8$, so daß die obige Regel keine allgemeine ist. Immerhin darf man aus einer niedrigen kritischen Temp. im allgemeinen auf einen niedrigen kritischen Druck schließen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 209—11. 23/9.) BYK.

D. Orson Wood, *Der Dampfdruck konzentrierter Zuckerlösungen.* Es wird eine *statische Methode* beschrieben, die sich zur *Best. des Dampfdruckes hochkonz. Lsgg.* eignet. Messungen des Dampfdruckes von drei Zuckerlsgg., deren Stärke 48—69 % betrug, wurden ausgeführt. Die Beziehungen der erhaltenen Resultate zur latenten Verdünnungswärme und zur Hydratationstheorie werden erörtert. Die Dampfdrucke lassen sich zur *Berechnung des osmotischen Druckes* verwenden, der sich, wie sich gezeigt hat, mit steigender Temp. verringert. Aus theoretischen Betrachtungen wird gefolgert, daß sich wahrscheinlich der wirkliche osmotische Druck nicht vermindert, indessen sich doch mit der Temp bei diesen starken Lsgg. sehr langsam verändert. (Chem. News **112**. 91—94. 20/8. 135—37. 10/9. und 146—48. 17/9.) JUNG.

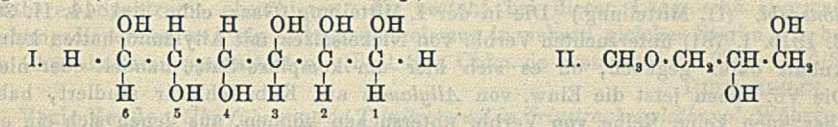
A. B. Wood, *Verflüchtigung äußerst dünner radioaktiver Niederschläge.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **28**. 808; C. **1915**. I. 190.) Die Verflüchtigung sehr dünner radioaktiver Ndd. — als typisches Beispiel wurde *Thorium B* untersucht — wird durch folgende Faktoren beeinflußt: die Oberfläche, auf der die aktive Substanz sich abgeschieden hat; die Menge des pro qcm abgeschiedenen Nd.; die Dauer des Erhitzens; die Temp.; den Druck des umgebenden Gases; die Natur dieses Gases. Es erwies sich als unmöglich, selbst bei langem Erhitzen auf 1200—1600° den auf Quarz, Nickel oder Platin gesammelten aktiven Beschlag vollständig zu verflüchtigen. Wahrscheinlich ist dies darauf zurückzuführen, daß ein kleiner Betrag des aktiven Nd. durch radioaktiven Rückstoß bis unter die Oberflächenmoleküle der Unterlage (Pt usw.) dringt u. hier festgehalten wird. Ist die Oberfläche der Emanation ohne elektrisches Feld ausgesetzt gewesen, so ist die Verflüchtigung unabhängig von der Dauer der Einw. der Emanation. Die Verflüchtigung

erfolgt praktisch nach demselben Gesetz wie die Aussendung positiver Ionen aus h. Körpern; der für letztere Emission geltende Ausdruck $A\,T^n \cdot e^{-B/T}$ muß hierbei durch die Einführung eines Faktors $\Phi\,(N)$ verändert werden, der von dem Betrage des verflüchtigten aktiven Nd. abhängig ist. Ein Vergleich der bei 760 u. 3 mm Druck erhaltenen Verflüchtigungskurven läßt eine Herabsetzung der anfänglichen Verflüchtigungstemp. bei niederem Druck erkennen. Auch bei geringen Drucken ist es praktisch nicht durchführbar, die letzten Spuren des aktiven Nd. zu entfernen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **91**. 543—60. 1/9. [1/7.] Liverpool. Univ.)
BUGGE.

S. W. Stratton, *Schmelzpunkte chemischer Elemente und andere konstante Temperaturen.* In einer Tabelle sind die FF. aller Elemente, sowie die Kpp., Sublimationstemp., Umwandlungstempp. und eutektischen Punkte wichtiger Verbb. zusammengestellt. (Chem. News **112**. 79—80. 13/8.) JUNG.

Organische Chemie.

James Colquhoun Irvine und **Ettie Stewart Steele**, *Der Einfluß der Konfiguration auf die Kondensationsreaktionen von Polyoxyverbindungen.* Teil II. *Der Einfluß von Borsäure auf Leitfähigkeit und spezifische Drehung von Methylderivaten des Mannits.* (Teil I: Journ. Chem. Soc. London **105**. 898; C. **1914** II. 204.) Nachdem es notwendig geworden war, die entständigen OH des Mannits räumlich festzulegen, sollte die Raumformel des Mannits (I.) der Prüfung durch das Verf. von BÖESEKEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2612; C. **1913**. II. 1853) unterworden werden. Da hierbei auch die Methyläther zu untersuchen waren, wurde das Verf. zuerst am *Glycerin-α-methyläther* (Journ. Chem. Soc. London **107**. 337; C. **1915**. I. 1259) erprobt, um zu sehen, ob die Methoxygruppen eine Störung bedingen. Die *Leitfähigkeit* dieses Stoffes, $k^{25} \cdot 10^6 = 116{,}4$ in $^1/_2$-n., $= 41{,}8$ in $^1/_{16}$-n. wss. Lsg., wird in Ggw. von $^1/_2$-n. Borsäure etwas erniedrigt, so daß er die Konstitution II. haben muß.



Beim *Mannit*, $k^{25} \cdot 10^6 = 92{,}9$ in n., $= 11{,}0$ in $^1/_{32}$-n. wss. Lsg. tritt eine starke Erhöhung der Leitfähigkeit in $^1/_2$-n. Borsäure ein, während *Pentamethylmannit*, $k^{25} \cdot 10^6 = 44{,}2$ in $^1/_2$-n., $= 14{,}0$ in $^1/_{32}$-n. wss. Lsg. sich wie eine typische Monooxyverb. verhält. Durch das Verhalten dieser beiden Stoffe ist bewiesen, daß man bei dem Verf. deutliche positive oder negative Ergebnisse erhält. Nun erhöht Borsäure die Leitfähigkeit des *ε,ζ-Dimethylmannits*, $k^{25} \cdot 10^6 = 33{,}6$ in $^1/_4$-n., $= 11{,}3$ in $^1/_{32}$-n. wss. Lsg., u. *γ,δ,ε,ζ-Tetramethylmannits*, $k^{25} \cdot 10^6 = 86{,}9$ in $^1/_2$-n., $= 19{,}6$ in $^1/_{32}$-n. wss. Lsg., in ungefähr demselben Maße wie die des Mannits, während *β,γ,ε ζ-Tetramethylmannit*, $[\alpha]_D^{20} = +38{,}54^0$ in W., $k^{25} \cdot 10^6 = 110{,}7$ in $^1/_4$-n., $= 30{,}8$ in $^1/_{32}$-n. wss. Lsg., ein negatives Resultat gibt. Andererseits geben *Mannitmonoaceton* $k^{25} \cdot 10^6 = 88{,}6$ in $^1/_4$-n., $= 61{,}4$ in $^1/_{16}$-n. wss. Lsg., u. *Mannitdiaceton*, $k^{25} \cdot 10^6 = 99{,}3$ in $^1/_8$-n., $= 80{,}3$ in $^1/_{32}$-n. wss. Lsg., negative Resultate. Hiernach müssen die OH in 1 und 2 auf derselben Seite, die in 5 und 6 auf verschiedenen Seiten der C-Kette stehen, was mit der Formel I. übereinstimmt. Zu demselben Ergebnis führt der Einfluß der Borsäure auf die *Drehung* dieser Verbb., doch sind die Unterschiede nicht so deutlich wie bei der Leitfähigkeit. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1221 bis 1229. August. [3/7.] St. Andrews Univ. United College of St. Salvator and St. Leonard. Chem. Unters.-Lab.) FRANZ.

James Colquhoun Irvine und **Ettie Stewart Steele**, *Der Mechanismus der Mutarotation in wässeriger Lösung.* BÖESEKENS Unters. der Mutarotation der Glucose nach dem Borsäureverf. (vgl. vorst. Ref.) enthält die Schwierigkeit, daß in der Glucose zu viele Möglichkeiten für das Zusammenwirken zweier OH gegeben sind. Um festzustellen, ob während der Mutarotation W. angelagert wird, und ob dieses bejahendenfalls an das endständige C oder an das O des Ringes tritt, muß man von einem völlig methylierten Zucker ausgehen. Nun zeigt die Veränderung der Leitfähigkeit des *Tetramethyl-α-methylglucosids*, $k^{25} \cdot 10^6 = 259{,}6$ in $^1/_2$-n., $= 35{,}4$ in $^1/_{32}$-n. wss. Lsg., durch Borsäure ein schwach positives Resultat, das auf das Vorhandensein eines OH hinweist, was aber nur in der Form eines Oxoniumhydrats möglich ist. — *Tetramethylglucose*, $k \cdot 10^6 = 47{,}7$ (10 Min.) $\longrightarrow$ 90,0 (180 Min.) in $^1/_8$-n. wss. Lsg., gibt ein stark positives Resultat; es muß also durch Eintritt eines zweiten OH eine Konstitution erzeugt werden, die mit Borsäure zu reagieren vermag, wodurch der Vorgang: γ-oxydische Form (α) $\longrightarrow$ Aldehyd $\longrightarrow$ γ-oxydische Form (α + β) ausgeschlossen wird. Solange die α-Form im Überschuß ist, vermindert Borsäure die Leitfähigkeit, die starke Erhöhung wird erreicht, wenn beide Formen im Gleichgewicht sind. Die drei während der Änderung der Leitfähigkeit in Ggw. von Borsäure zu beobachtenden Stufen zeigen sich auch während der Mutarotation. Beide Formen bestehen demnach in Lsg. als Oxoniumhydrate, das Endgleichgewicht ist: α-Form $\rightleftharpoons$ Oxoniumhydrate $\rightleftharpoons$ β-Form. Durch dieses Resultat erhält die *Theorie der Mutarotation* von ARMSTRONG (Journ. Chem. Soc. London **83**. 1305; C. **1904**. I. 86) eine starke Stütze. Die Mutarotation der *Glucose* dürfte der ihres Tetramethylderivats sehr ähnlich sein. Als notwendige Folgerung ergibt sich die Abhängigkeit der Mutarotation vom Lösungsmittel, doch dürften katalytische Spuren von W. zur Auslösung des Vorganges genügen. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1230—40. August. [3/7.] St. Andrews. Univ. United College of St. Salvator und St. Leonard. Chem. Unters.-Lab.) FRANZ.

A. Pieroni und **A. Pinotti**, *Einfluß der Doppelbindungen auf die Koordinationszahl.* (II. Mitteilung.) Die in der I. Mitteilung (Gazz. chim. ital. **44**. II. 366; C. **1915**. I. 781) untersuchten Verbb. von Nickelsalzen mit Allylamin hatten keinen Anhalt dafür gegeben, ob es sich hier um komplexe Salze handelt oder nicht. Die Vff. haben jetzt die Einw. von *Allylamin* auf Kobaltchlorür studiert, haben aber auch keine Reihe von Verbb. untersuchen können, aus denen sich ein entscheidender Schluß hätte ziehen lassen. Von vier erhaltenen Verbb. konnten zwei analysiert werden, nämlich die Verbb.: $CoCl_2$, $3\,C_3H_5NH_2$ und $CoCl_3$, $8\,C_3H_5NH_2$. Erstere verhält sich wie ein Additionprod. Sie verliert bei 60° alles Allylamin und verändert sich beim Lösen in W. unter B. von Kobalthydrat. Die zweite Verb. l. sich dagegen unzers. in W. Aus der Lsg. fällen Alkalien erst allmählich Kobalthydrat, während Schwefelammonium sofort Schwefelkobalt fällt. Nach der kryoskopischen Unters. setzt sich die Verb. aus 4 Ionen zusammen, hat also die Konstitution $[(C_3H_5NH_2)_4Co(C_3H_5NH_2)_4]Cl_3$. Hieraus würde sich ergeben, daß es nicht richtig ist, die Zahl 6 als maximale Koordinationszahl der Kobalts festzusetzen. Wenn man annimmt, daß diese Komplexe durch die Verschiedenheit des chemischen Potentials zwischen den reagierenden Komponenten zustande kommen, könnte man schließen, daß, je größer diese Verschiedenheit ist, um so größer die Koordinationszahl wird.

Allylamin. Darstellung. Aus Allylsenföl beim Kochen mit 25%ig. Salzsäure, Kp. 54—56°. *Verb.* $CoCl_2, 3\,C_3H_5NH_2$. Aus einer Lsg. von trockenem $CoCl_2$ in absol. A. mit wasserfreiem Allylamin. Rötliche Nadeln, l. in absol. A. Zers. sich mit W. Oxydiert sich an der Luft schnell. Verliert beim Erhitzen alles Allylamin. — *Verb.* $CoCl_3, 8\,C_3H_5NH_2$. Beim Durchleiten von trockener Luft oder

besser von Sauerstoff durch die Suspension der vorstehenden Verb. in absol. A. Rotviolettes, krystallinisches Pulver, unl. in absol. A., sll. in W. mit lebhaft roter Farbe. Zers. sich bei 120—140°, ohne zu schm. Die Lsg. in W. zers. sich beim Kochen. Zwei andere, noch nicht untersuchte Verbb. entstehen, wenn man die Lsg. der vorstehenden Verb. in W. mit Salpetersäure versetzt (rosafarbiges Pulver, wl. in W., swl. in A.), und wenn man den so erhaltenen Körper mit salpetersäurehaltigem W. kocht (gelbliches Pulver, unl. in W., l. in absol. A.). (Gazz. chim. ital. **45**. II. 100—6. 18/8. [28/6.] Bologna. Pharmaz.-chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

V. Grignard und **Ch. Courtot**, *Neue Methode zur Darstellung der Acetylennitrile und der 1-Halogenderivate der wahren Acetylenkohlenwasserstoffe.* (Vgl. GRIGNARD und BELLET, C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 457; C. **1914**. I. 1259.) *Cyan* und *Chlorcyan* reagieren mit den Mg-Derivaten der Acetylen-KW-stoffe in der Nitrilform unter B. der entsprechenden Acetylennitrile, während *Bromcyan* in der Carbylaminform reagiert und die 1-Bromderivate der Acetylen-KW-stoffe bildet. So erhält man aus Heptinmagnesiumbromid und Chlorcyan oder Cyan in äth. Lsg. *Amylpropiolsäurenitril*, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot C \vdots C \cdot CN$, $Kp._{745}$ 191—192° (nicht korr.), aus Phenylacetylenmagnesiumbromid und Chlorcyan oder Cyan *Phenylpropiolsäurenitril*, $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CN$, F. 38—40°, $Kp._{17}$ 105—107°. Ausbeute 60—70%. Bromcyan liefert mit Phenylacetylenmagnesiumbromid in einer Ausbeute von 80% *ω-Bromphenylacetylen*, farblose, sich allmählich rot färbende Fl., $Kp._{16}$ 95—97°. — Dagegen reagiert die Dimagnesiumverb. des Acetylens mit Cyan nur scheinbar normal, denn bei der Zers. des Prod. mit W. wird wieder Acetylen in Freiheit gesetzt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 228—31. 5/5. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

Georges Bruhat, *Untersuchung der Drehungsdispersion des Kaliumiridooxalats.* (Vgl. Philos. Magazine **28**. 302; C. **1914**. II. 1417.) Die Lsgg. der opt.-akt. Kaliumiridooxalate sind stark gelb gefärbt; die spektroskopische Prüfung der diese Lsgg. passierenden Lichtstrahlen zeigt, daß die Lsgg. das gesamte äußerste Violett des sichtbaren Spektrums absorbieren. Es besteht bei diesen Lsgg. eine anormale Drehungsdispersion und ein Zirkulardichroismus in nahezu gleicher Stärke wie bei den Chromkaliumdoppeltartraten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 223—27. 5/5.) DÜSTERBEHN.

Vezio Vender, *Überführung von Trinitrotoluol in Trinitrophenyläthanol.* Während sich aromatische Aldehyde mit Nitrotoluolen zu Stilbenderivaten kondensieren, addiert sich Formaldehyd an das gewöhnliche *1,2,4,5-Trinitrotoluol* unter B. des entsprechenden Trinitrophenyläthanols. Auch Acetaldehyd reagiert leicht, aber das Prod. zeigt keine alkoh. Eigenschaften und soll erst näher untersucht werden.

1,2,4,5-Trinitrophenyläthanol, $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$. Aus Trinitrotoluol beim Kochen mit 40%ig. Formaldehyd bei Ggw. von Kaliumbicarbonat u. etwas Natronlauge. Hellgelbe Nadeln aus Bzl. oder Toluol. Derbe Krystalle aus A., F. 112°. Schmeckt erst süß, dann bitter, zll. in Bzl., zwl. in A., l. in h. W. — *Essigsäureester*, $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Citronengelbe Nadeln aus A., F. 98°. — *Salpetersäureester*, $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$. Beim Eintragen des Äthanols in ein Gemisch von HNO_3 (1,50) mit der doppelten Menge Schwefelsäure. Schwierig erstarrendes Öl. Citronengelbe Krystalle mit Toluol, F. 83°, unl. in W., swl. in A., ll. in Bzl. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 97—99. 18/8. [23/6.].) POSNER.

James Lyttle Mc Kee, *Acetylderivate der Diphenylthiosemicarbazide* (vergl. DIXON, TAYLOR, Journ. Chem. Soc. London **101**. 2502; C. **1913**. I. 1270). *a,c-Diphenylthiosemicarbazid*, $NH(C_6H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ (BUSCH, HOLZMANN, Ber. Dtsch.

Chem. Ges. **34**. 320; C. **1901**. I. 618) vereinigt sich mit Acetylchlorid zur Verb. $NH(C_6H_5)\cdot(NH\cdot NH\cdot C_6H_5)C:SCl\cdot CO\cdot CH_3$, welche bei Abspaltung von HCl unter Verschiebung des Acetyls c-Acetyl-a,c-diphenylthiosemicarbazid, $NH(C_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$, liefert, dessen Konstitution durch die B. aus Phenylthiocarbimid und asymm. Acetylphenylhydrazin bewiesen wird. Das Additionsprod. aus dem labilen *a,b-Diphenylthiosemicarbazid*, $NH(C_6H_5)\cdot CS\cdot N(C_6H_5)\cdot NH_2$, und Acetylchlorid konnte nicht isoliert werden; beide Stoffe geben in Bzl. c-Acetyl-a,b-diphenylthiosemicarbazid (VAHLE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 1513), in Aceton aber a-Acetyl-a,c-diphenylthiosemicarbazid, $CH_3\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$, das wie die analogen Thioharnstoffe beim Kochen mit verd. H_2SO_4 Phenylthiocarbimid abspaltet. Von den fünf möglichen Acetylderivaten wurden nur diese drei erhalten, was wohl damit zusammenhängt, daß nur diejenigen Formen beständig sind, in denen die negativen Gruppen möglichst weit von der CS-Gruppe entfernt sind. Zwei weitere isomere Acetylverbb. können vom b,c-Diphenylthiosemicarbazid, $NH_2\cdot CS\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$, hergeleitet werden; von diesen konnte das a-Acetyl-b,c-diphenylthiosemicarbazid, $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$, aus Acetylthiocarbimid u. Hydrazobenzol erhalten werden.

Experimentelles. *Verb.* $C_{15}H_{16}ON_3ClS = NH(C_6H_5)\cdot C(NH\cdot NH\cdot C_6H_5):SCl\cdot CO\cdot CH_3$, aus 10 g a,c-Diphenylthiosemicarbazid, in 20 ccm Bzl. aufgeschlämmt, u. 6 ccm Acetylchlorid beim Stehen über Nacht, farblose Krystalle aus A. + etwas HCl, verfärbt sich bei 160°, sintert bei 218° und schm. bei 233° unter HCl-Entw.; verhält sich wie das Salz einer ziemlich starken Base; Nitrat, $C_{15}H_{16}ON_3S\cdot NO_3$, farblose Krystalle aus W., F. 173—174° (Zers.); Pikrat, $C_{15}H_{16}ON_3S\cdot C_6H_2O_7N_3$, F. 175°. — *c-Acetyl-a,c-diphenylthiosemicarbazid*, $C_{15}H_{15}ON_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot N(C_2H_3O)\cdot C_6H_5$, aus HCl-Verb. $C_{15}H_{16}ON_3ClS$ beim Erwärmen mit 100 ccm W. oder Schütteln mit 1 Äquivalent k., sehr verd. Na_2CO_3; aus je 1 Mol. Phenylthiocarbimid und asymm. Acetylphenylhydrazin beim Erwärmen, Krystalle aus A., F. 160° unter Zerfall in W. und das *Anhydrid*, $C_{15}H_{13}N_3S$, Nadeln aus A., F. 265°, schm. beim Einbringen in h. Bad vorübergehend bei 234°, was vielleicht auf die Existenz einer Isoform hinweist, in konz. HCl unverändert l., swl. in Bzl., Ä., ll. in Chlf., 100 ccm sd. A. lösen ca. 4 g; das Anhydrid entsteht auch beim Schm. von Verb. $C_{15}H_{16}ON_3ClS$, beim Kochen von c-Acetyl-a,c-diphenylthiosemicarbazid mit W. u. bei 2-stünd. Erhitzen von 10 g a,c-Diphenylthiosemicarbazid mit 5,6 ccm Acetanhydrid; in letzterer Rk. entsteht außerdem *c-Acetyl-a,b-diphenylthiosemicarbazid*, $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$, farblose Nadeln aus A., F. 133°, das auch aus 5 g a,b-Diphenylthiosemicarbazid beim Erhitzen mit 2,8 g Acetanhydrid in 10 Min. entsteht. — *a-Acetyl-a,c-diphenylthiosemicarbazid*, $C_{15}H_{15}ON_3S = CH_3\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$, aus 5 g a,b-Diphenylthiosemicarbazid, in Aceton aufgeschlämmt, und 3 ccm Acetylchlorid; man gießt in verd. Alkali; Prismen aus A., F. 161—162°; beim Kochen mit 20%ig. H_2SO_4 entsteht Phenylthiocarbimid, Phenylhydrazin und Essigsäure. — *a-Acetyl-b,c-diphenylthiosemicarbazid*, $C_{15}H_{15}ON_3S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$, aus 10 g Hydrazobenzol in 25 ccm h. Bzl. u. etwas überschüssigem Acetylthiocarbimid in 20 ccm Bzl., farblose Krystalle aus Eg., F. 272,5°, swl. in A., Bzl., spaltet beim Schm. Acetylthiocarbimid ab, das beim Kochen mit W. Thiocyansäure liefert. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1133—44. August. [11/5.] Cork. Univ. College.) FRANZ.

Nevil Vincent Sidgwick, William James Spurrell und **Thomas Ellis Davies**, *Die Löslichkeit der Nitrophenole und anderer isomeren Disubstitutionsprodukte des Benzols.* Wenn die drei Nitrophenole analoge Konstitution haben, sollten ihre Löslichkeitskurven zueinander in derselben Beziehung stehen, wie die anderer Gruppen von o-, m- und p-Isomeren. Der normale Einfluß der Stellung

auf die Löslichkeit wurde an den Kresolen und Toluylsäuren festgestellt. Als Lösungsmittel wurden W. und das nichtassociierende Toluol angewendet. Bei der Durchführung der Verss. wurden abgewogene Mengen der Komponenten erhitzt, bis völlige Lsg. eingetreten war, dann wurde die Temp. bestimmt, bei welcher die Abscheidung erfolgte; entstand eine feste Phase, so mußte die Temp. der völligen Auflösung bestimmt werden, was weniger genaue Ergebnisse brachte. Folgende Löslichkeiten in g auf 100 g wss. Lsg. wurden den Löslichkeitskurven entnommen:

	Kresol			*Toluylsäure*			*Nitrophenol*		
	o-	m-	p-	o-	m-	p-	o-	m-	p-
40°	3,08	2,51	2,26	—	—	—	0,330	3,02	3,28
50°	3,22	2,72	2,43	—	—	—	0,388	3,68	4,22
60°	3,40	2,98	2,69	—	—	—	0,463	4,54	5,53
70°	3,74	3,35	3,03	—	—	—	0,560	5,80	7,50
80°	4,22	3,80	3,52	2,03	1,16	—	0,685	7,90	10,85
90°	4,80	4,43	4,16	2,42	1,54	—	0,856	11,69	21,2
100°	5,30	5,47	5,10	2,97	1,98	1,16	1,078	∞	∞
110°	5,80	5,96	5,50	3,71	2,52	1,36	1,37	—	—
120°	6,22	7,00	6,58	5,10	3,24	1,75	1,59	—	—
130°	6,70	8,86	9,00	6,93	4,30	2,50	1,91	—	—
140°	7,67	12,3	15,9	9,25	5,77	4,30	2,32	—	—
150°	11,1	∞	∞	13,7	8,40	9,33	2,90	—	—
160°	23,7	—	—	30,0	19,4	∞	3,75	—	—
K	162,8°	147,0°	143,5°	161,0°	162,2°	159,1°	>200°	98,7°	92,8°
T	8,0°	—	8,7°	93,5°	91,8°	142,0°	43,5°	41,5°	39,6°
F.	29,9°	4°	33,8°	102,4°	110,5°	176,8°	44,9°	95,1°	113,8°.

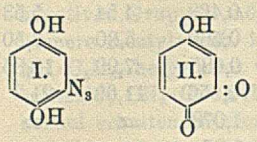
Hinter *K* stehen die kritischen Lösungstempp., hinter *T* die Tripelpunkte. Bei den Kresolen und Toluylsäuren ist der Einfluß der Stellung sehr klein, wenn die Stoffe fl. sind; das Gleichgewicht zwischen festem Stoff und Lsg. hängt sehr viel stärker von der Stellung der Substituenten ab. Da also für den fl. Zustand der Unterschied in der Stellung keine große Änderung der Löslichkeit bedingt, müssen m- und p-Nitrophenol als vollkommen normal angesehen werden, während o-Nitrophenol von den beiden Isomeren erheblich abweicht, was auf eine über den Stellungsunterschied hinausgehende Verschiedenheit der Konstitution hinweist.

Die Löslichkeitskurven der Nitrophenole und Toluol sind von den FF. der Nitrophenole bestimmt. Aus der graphisch ermittelten F.-Erniedrigung der Nitrophenole durch Toluol wurde die *Gefrierpunktserniedrigung* (*E*) und *Schmelzwärme* (*Q*) der Nitrophenole berechnet: o-, $E = 75$, $Q = 28$; m-, $E = 78$, $Q = 34$; p-, $E = 86$, $Q = 34$. Aus der Gefrierpunktserniedrigung der Nitrophenole durch W. ergibt sich der *Assoziationsfaktor des Wassers* zu 3,2 bei 45° in der o-, zu 1,21 bei 95° in der m-, zu 1,22 bei 114° in der p-Verb. In verschiedenen organischen Lösungsmitteln zeigen sich nur kleine Unterschiede in den Löslichkeiten:

	o-Nitrophenol in				p-Nitrophenol in		
	Toluol	C_6H_5Br	$C_2H_4Br_2$		Toluol	C_6H_5Br	$C_2H_4Br_2$
15°	46,9	—	40,0	70°	18,5	—	31,0
20°	55,2	48,8	47,8	80°	28,1	32,7	52,0
25°	64,6	57,7	56,8	90°	54,4	59,7	73,2
30°	74,6	67,2	67,2	100°	79,6	80,6	88,5
35°	84,5	78,3	79,0	110°	96,3	96,3	98,0
40°	93,1	89,7	90,6				

(Journ. Chem. Soc. London **107**. 1202—13. August. [5/7.] Oxford. Magdalen College. DAUBENY Lab.) FRANZ.

E. Oliveri-Mandalà, *Über Triazohydrochinone.* Das kürzlich (S. 596) beschriebene *Triazohydrochinon* (I.) zers. sich unter der Einw. auch sehr verd. Alkalien oder SS. unter Abspaltung von zwei Atomen Stickstoff in freier Form und eines Mol. NH_3. Nach den bei der Triazoessigsäure und dem Campherazid gemachten Erfahrungen müßte dabei das asymm. Oxy-o-benzochinon (II.) entstehen, das aber nicht isoliert werden konnte. Es entsteht eine rote, noch nicht untersuchte stickstofffreie Substanz. *Triazohydrochinon* reduziert ammoniakal. Silbernitratlsg. Es gibt mit Bleiacetat einen gelben, mit Quecksilbersalzen einen roten Nd. Mit alkoh. Natrium- oder Kaliumäthylat entstehen intensiv blaue Alkalisalze.



— $C_6H_3O_2N_3Na_2 + C_2H_5OH$. Blauer Nd. Beim Kochen mit alkoh. Kaliumhydroxyd entwickelt Triazohydrochinon Ammoniak und Stickstoff und liefert eine *Verb. unbekannter Zus.*, die in granatroten Kryställchen sublimiert. F. über 300°. *Verb.* $C_6H_5O_2N_3 + 2\,C_6H_5NH_2$. Aus Triazohydrochinon u. Anilin in w. A. Nädelchen aus Bzl. Zers. sich bei 125°. Oxydiert sich an der Luft allmählich. — *Diacetyltriazohydrochinon*, $C_6H_3O_2N_3(C_2H_3O)_2$. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Weiße Nadeln aus absol. A., F. 115—120°. Zers. bei 140°, zwl. in Chlf., wl. in Ä. und Bzl. Färbt sich am Sonnenlicht rot. Ist gegen sd. W. beständig. Mit Diazomethan reagiert Triazohydrochinon, indem beide Hydroxylgruppen methyliert und außerdem 2 Mol. Diazomethan an zwei Doppelbindungen addiert werden. Es entsteht eine *Verb.* $C_8H_9O_2N_3, 2\,CH_2N_2$. Prismatische Nadeln aus verd. A., F. 92°. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 120—25. 18/8. [18/6.].) POSNER.

W. Oechsner de Coninck, *Untersuchung des basischen Kupfersalicylats.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 400 u. 887.) Nachzutragen ist folgendes. Krystallisiert aus h. W. als Hydrat in hellgrünen, gelblich reflektierenden, kleinen Wärzchen oder verfilzten Nädelchen, unl. in absol. A., Ä., Essigester, kaum l. in Holzgeist, wl. in k., leichter in h. W., l. in den organischen SS., NH_3, Piperidin etc., unl. in den Ätzalkalien. Konz. und verd. HCl spalten in der Hitze Salicylsäure ab, ebenso k. konz. HNO_3, h. Eg. und h. Propionsäure. Alkalilaugen zers. das Salz in der Hitze unter Abscheidung von CuO. Gesättigte Ferrocyanidlsg. scheidet nach einigen Minuten Flocken von Kupferferrocyanid ab. Konz. Ammoniumcarbonatlsg. löst das Salz allmählich mit bläulicher Farbe; in der Hitze wird die Farbe dunkelblau, und beim Konzentrieren der Lsg. erfolgt Abscheidung eines in W. unl., grünen, noch basischeren Salzes. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 232—34. 5/5. [14/5.] Montpellier. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

E. Oliveri-Mandalà, *Einwirkung des Lichtes auf Dibenzoylstyrol.* Vf. hatte vor einiger Zeit (Gazz. chim. ital. **44**. II. 85; C. **1914**. II. 1436) bei der Einw. des Sonnenlichtes auf *Dibenzoylstyrol* ein Isomeres vom F. 117—118° erhalten, das er als das *Lacton der Triphenylcrotonsäure* ansah. Es hat sich jetzt gezeigt, daß diese Verb., deren F. in reinem Zustande bei 123—124° liegt, mit diesem Lacton nicht identisch ist. Da dieselbe mit Hydroxylamin, sowie mit HCl die gleichen Derivate liefert, wie das schon bekannte Dibenzoylstyrol, vom F. 129° liegt offenbar ein Stereoisomeres des letzteren vor. Da das Dibenzoylstyrol vom F. 129° mit Hydrazin 3,4,6-Triphenyl-1,2-diazin liefert (JAPP, WOOD, Journ. Chem. Soc. London **87**. 709; C. **1905**. II. 238), während das neu erhaltene Stereoisomere mit Hydrazin nur mit einer Carbonylgruppe reagiert, muß ersteres die Cis-, letzteres die Trans-

Verb. sein. Die Verb. vom F. 197°, die JAPP (Journ. Chem. Soc. London 57. 667; C. 90. I. 19) für *Trans-Dibenzoylstyrol* hielt, besitzt also eine andere Konstitution. Welche von beiden Formen des Dibenzoylstyrols die stabile ist, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen.

Cis-Dibenzoylstyrol (F. 129°) geht in gesättigter Bzl.-Lsg. im Sonnenlicht in *Trans-Dibenzoylstyrol*, $C_{22}H_{16}O_2$, über. Gelbe Nadeln aus A., F. 123—124°, swl. in Ä., wl. in k. A., l. in konz. H_2SO_4 mit beständiger kirschroter Farbe, die beim Verdünnen verschwindet. Wurde früher irrtümlich als mit dem *Lacton der Triphenylcrotonsäure* identisch angesehen. Die von JAPP beschriebene Verb. vom F. 197—198° ist nicht Trans-Dibenzoylstyrol. — *Hydrazon des Trans-Dibenzoylstyrols*, $C_{22}H_{18}O_2N_2$. Aus den beiden Komponenten in h. A. Weißes, krystallin. Pulver aus A., F. 165°. Mit Hydroxylamin liefert Trans-Dibenzoylstyrol das schon bekannte *Oxim des Dibenzoylstyrols*, $C_{22}H_{17}O_2N$ vom F. 175°, mit HCl-Gas in A. das ebenfalls schon bekannte *Triphenylchlorfurfuran* vom F. 115°. (Gazz. chim. ital. 45. II. 138—42. 18/8. [18/6.].) POSNER.

A. Skita, *Über die Reduktion von aromatischen Alkoholen, Aldehyden und Ketonen.* (*Katalytische Hydrierungen ungesättigter Stoffe. X.*) (Vgl. S. 879.) Wie früher gezeigt worden ist, wird Bzl. zu Hexahydrobenzol und Chinolin zu Dekahydrochinolin reduziert, wenn man diese Verb. in einer mit kolloidalem Pt geimpften, essigsauren Lsg., welche noch eine Pt-Verb. — am besten Platinchlorwasserstoffsäure neben etwas Gummi arabicum — gelöst enthält, unter einem Überdruck von 1—3 Atm. mit Wasserstoff schüttelt. Der Vf. hat, da sich Kernreduktionen bei aromatischen Verbb. abgesehen von einigen Ausnahmen nur in essigsaurer Lsg. ausführen lassen, das obige Verf. zur Darst. von hydroaromatischen Verbb. aus aromatischen Alkoholen, Aldehyden und Ketonen mittels katalytischer Reduktion benutzt. Während Benzaldehyd zu Toluol und Hexahydrotoluol und Benzophenon zu Dodekahydrodiphenylmethan reduziert wird, gibt der Zimtaldehyd neben Propyl- und Hexahydropropylbenzol hauptsächlich *Hexahydrophenylpropylalkohol.* Um den Hergang dieser Hydrierung zu ermitteln, sind die Reduktionsprodd. isoliert worden, die aus dem Zimtaldehyd bei der Aufnahme von 1 und 2 Mol H entstehen. Im ersteren Falle wird *Hydrozimtaldehyd* erhalten, aus dem durch die Aufnahme eines zweiten Mols der *Hydrozimtalkohol* entsteht. Hiernach wird bei der Hydrierung zunächst aus dem gesättigten Aldehyd wesentlich der aromatische A. gebildet, ehe dessen Reduktion zum hydrierten A. einsetzt. Bei der Reduktion des Phenylacetaldehyds wird als Hauptprod. der *Hexahydrophenyläthylalkohol* erhalten; daneben entstehen KW-stoffe, und zwar in höherem Maße als bei der Reduktion des Zimtaldehyds. Bedeutend schneller u. in höherer Ausbeute an hydriertem A. verläuft die Reduktion des Phenylacetaldehyds, wenn man ihn in Form des Acetats seiner Enolform, nämlich als Phenylvinylacetat, verwendet. Da auch hier die Reduktion des aromatischen Kernes est nach der Absättigung der aliphatischen Doppelbindung einsetzt, so wird zweckmäßig das Reduktionsprod. nach der Umwandlung in das Phenyläthylacetat isoliert, und dieses erst dann der Kernhydrierung unterworfen. Das erhaltene Acetat läßt sich leicht zu dem A. verseifen. Die KW-stoffe, Äthyl- und Hexahydroäthylbenzol, entstehen zu ca. 10%, so daß in diesem Fall die Acetylierung einen wirksamen Schutz gegen eine weitergehende Reduktion bildet. Der Schutz durch Acylierung ist kein allgemeiner. Benzylacetat, Benzylbenzoat und Benzaldehyddiacetat liefern ähnlich wie Benzylalkohol u. Benzaldehyd Toluol. Um von dem Benzaldehyd zum Hexahydrobenzaldehyd zu gelangen, bietet sich ein anderer Weg. Das aus dem Benzalanilin mittels Na und Alkohol erhaltene Benzylanilin nimmt bei der katalytischen Reduktion 12 Atome H unter B. des Dodekahydrobenzylanilins auf. Dieses geht

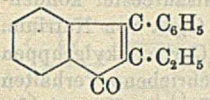
bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton in das Dodekahydrobenzalanilin über, das in saurer Lsg. in Hexahydrobenzaldehyd und Cyclohexylamin gespalten wird. Die gleiche schützende Wrkg. wie beim Benzaldehyd übt das Anilin auch beim Benzophenon aus. Das aus dem Diphenylmethylenanilin mittels Na und A. erhaltene Phenyliminodiphenylmethan nimmt bei der Kernhydrierung 12 Atome H auf und bildet als Hauptprod. das Dodekahydrophenyliminodiphenylmethan, das bei der Oxydation mit Chromsäure in Hexahydrobenzophenon und Cyclohexylamin zerfällt. Als Nebenprodd. entstehen bei der Reduktion etwas Dodekahydrodiphenylmethan zu Cyclohexylamin. Die katalytische Reduktion des Phenyliminodiphenylmethans zu der Dodekahydroverb. läuft wesentlich rascher bei der Verwendung von Platinchlorwasserstoffsäure als bei der eines aus dieser hergestellten kolloidalen Platins.

Hydrozimtaldehyd. Aus Zimtaldehyd in A. mittels 1 Mol. H in Ggw. von kolloidaler Pd-Lösung neben geringen Mengen Zimtalkohol. — *Hydrozimtalkohol, Phenylpropylalkohol.* Aus Zimtaldehyd mittels 2 Mol. H unter 1—3 Atm. Überdruck nach dem eingangs beschriebenen Verf. — *Hexahydrophenylpropylalkohol,* $C_9H_{18}O$. Aus Zimtaldehyd mittels 5 Mol. H bei 3 Atm. Überdruck in Ggw. der oben erwähnten Pt-Lsg. Fl., Kp. 222—224°; $D.^{20}$ 0,9358. — *Acetat,* $C_{11}H_{20}O_2$. $Kp._{15}$ 120—121°; $D.^{20}$ 0,9398. — *Hexahydrophenylpropionaldehyd,* $C_9H_{16}O$. Aus dem Alkohol in Eg. mittels $Na_2Cr_2O_7$ u. verd. H_2SO_4 auf dem Wasserbade. Fl., $Kp._{15}$ 87—88°. — *Semicarbazon,* $C_{10}H_{19}ON_3$. Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 128° (korr.). — *Hexahydrophenyläthylalkohol, Hexahydro-β-oxyäthylbenzol,* $C_8H_{16}O$. Man reduziert Phenyläthylacetat in Eg. mit der für 3 Mol. berechneten Menge H in Ggw. der erwähnten Pt-Lsg. unter 3 Atm. Überdruck und nimmt das Reaktionsprod. aus der alkal. gemachten Lsg. mit Ä. auf. Fl., Kp. 206—209°. — *Acetat,* $C_{10}H_{18}O_2$. $Kp._{15}$ 104°. — *Hexahydrophenylacetaldehyd, Aldehyd der Hexahydrophenylessigsäure,* $C_8H_{14}O$. Aus dem eben beschriebenen Alkohol in Eg. mittels $K_2Cr_2O_7$ u. verd. H_2SO_4. Öl, $Kp._{10}$ 79—80°. — *Semicarbazon,* $C_9H_{17}ON_3$. Krystalle aus verd. A., F. 153°. — *Dodekahydrobenzylanilin,* $C_{15}H_{25}N$. Aus Benzylanilin in Eg. mittels H bei 3 Atm. Überdruck in Ggw. der erwähnten Pt-Lsg. neben Cyclohexylamin und Hexahydrotoluol. Fl., Kp. 270°; gibt ein Nitrosamin. — *HCl-Salz.* Krystalle aus A. + Ä., F. 305° (korr.) — *Hexahydrobenzaldehyd.* Man oxydiert das Dodekahydrobenzylanilin in Aceton mit $KMnO_4$, versetzt das dabei erhaltene, ölige Reaktionsprod. mit konz. HCl und destilliert mit Wasserdampf. — *Phenyliminodiphenylmethan.* Aus Diphenylmethylenanilin mittels A. + Na. $Kp._{12}$ 224—225°. — *HCl-Salz.* F. 202,5° (korr.). — *Dodekahydrophenyliminodiphenylmethan,* $C_{19}H_{29}N$. Aus dem Phenyliminodiphenylmethan in Eg. mittels H in Ggw. der eingangs erwähnten Pt-Lsg. oder von kolloidalem PAe. Fl., $K._{12}$ 189°. — *HCl-Salz.* Nadeln aus A. + Ä., F. 276—277° (korr.). — *Dodekahydrodiphenylmethan,* $C_{13}H_{24}$. Entsteht als Nebenprod. bei der Reduktion des Phenyliminodiphenylmethans. Fl., Kp. 247—248°. — *Hexahydrobenzophenon,* $C_{13}H_{16}O$. Bei der Oxydation des Dodekahydrophenyliminodiphenylmethans mittels $Na_2Cr_2O_7$ u. sd. 50%ig. H_2SO_4. — *Semicarbazon,* $C_{14}H_{19}ON_3$. Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 175°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1685—98. 23/10. [24/7.] Freiburg i. Br. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

R. de Fazi, *Untersuchungen über die Indone. I. Synthese des α-Äthyl-β-phenylindons.* Die grüne Färbung, die verschiedene β-Phenylmilchsäuren und deren Ester, sowie verschiedene allo-Zimtsäuren mit konz. H_2SO_4 geben, hat sich als charakteristische Rk. der aus diesen Verbb. entstehenden Indone herausgestellt. Man muß daher die verschiedenen Indone aus den entsprechenden Zimtsäuren synthetisch gewinnen können. Die intermediäre B. der α-Äthyl-β-phenylzimtsäure er-

klärt auch die B. des α-Äthyl-β-phenylindons aus α-Äthyl-β-diphenylmilchsäureester und die B. des Diphenylindons aus Triphenylmilchsäure (S. 26).

α-Äthyl-β-diphenylmilchsäureäthylester, $C_{19}H_{22}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot COOC_2H_5$. Aus Benzophenon und α-Brombuttersäureester mit Zink in Bzl. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 107—108°. Gibt mit konz H_2SO_4 grüne, in der Hitze rote Färbung; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., zwl. in PAe. Liefert mit konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. *α-Äthyl-β-phenylindon*, $C_{17}H_{14}O$, von nebenstehender Konstitution. Orangegelbe Prismen aus A., F. 92—93°, ll. in A., Bzl., Chlf. und Ä. Gibt mit konz. H_2SO_4 grüne, in der Hitze rote Färbung. — *Oxim*, $C_{17}H_{15}ON$. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 182—183°. Gibt mit k. konz. H_2SO_4 blutrote Färbung. — *Phenylhydrazon*, $C_{23}H_{20}N_2$. Gelbe Prismen aus A., F. 136—138°. Gibt mit k. konz. H_2SO_4 rotbraune Färbung. — *Semicarbazon*, $C_{18}H_{17}ON_3$. Orangegelbe Nadeln aus A., F. 198—199°. Gibt mit k. konz. H_2SO_4 intensiv blaue, mit HNO_3 kirschrote Färbung; ll. in A., Bzl., Chlf., zwl. in PAe. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 143—50. 18/8. [18/6.] Rom. Chem. Lab. der öffentl. Gesundheitspflege.) POSNER.



Pasquale Poccianti, *Über stereoisomere Oxime des β-Naphthylphenylketons.* Nachdem kürzlich (S. 612) gezeigt worden ist, daß das α-Naphthylphenylketon zwei stereoisomere Oxime bildet, berichtet die vorliegende Arbeit über das Verhalten des betreffenden β-Ketons. Auch hier konnten zwei stereoisomere Oxime erhalten werden; außer dem schon bekannten vom F. 174° noch ein solches vom F. 157°. Das von PERRIER und CAILLE (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 738; C. **1908**. II. 600) beschriebene Oxim vom F. 133° ist zu streichen. Wie vorauszusehen war, reagiert Hydroxylamin mit dem β-Keton leichter als mit dem α-Keton. Die Überführung des einen Oxims in das andere gelang beim β-Keton nicht. Das Oxim vom F. 174° gibt bei der BECKMANNschen Umlagerung β-Naphthoesäureanilid, ist also das *Cis-Phenyl-β-naphthylketoxim* (I.); das Oxim vom F. 157° liefert in gleicher Weise Benzoesäure-β-naphthalid, ist also das *Trans-Phenyl-β-naphtylketoxim* (II.).

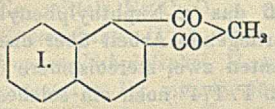
I. $C_{10}H_7\cdot C(=N\cdot OH)\cdot C_6H_5$ II. $C_{10}H_7\cdot C(=O\cdot N\cdot OH)\cdot C_6H_5$

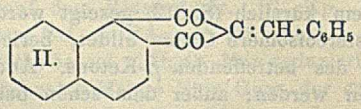
Experimentelles. *β-Naphthylphenylketon* liefert mit Hydroxylamin in neutraler oder alkal. Lsg. zwei stereoisomere Oxime nebeneinander, in saurer Lsg. vorwiegend das Oxim vom F. 174°. — *Cis-Phenyl-β-naphthylketoxim*, $C_{17}H_{13}ON$ (I.). Lange Nadeln aus A., F. 174°. Liefert mit PCl_5 in Ä. β-Naphthoesäureanilid. — *Trans-Phenyl-β-naphthylketoxim*, $C_{17}H_{13}ON$ (II.). Reguläre Rhomboeder aus A., F. 157°. Gibt mit PCl_5 in Ä. Benzoesäure-β-naphthalid. Läßt sich mit HCl nicht in das stereoisomere Oxim überführen. — *Benzoylverb. des Cis-Phenyl β-naphthylketoxims*, $C_{24}H_{17}O_2N$. Prismen aus Bzl., F. 168°, swl. in sd. A. — Benzoylverb. des *Trans-Phenyl-β-naphthylketoxims*, $C_{24}H_{17}O_2N$. Nadeln aus A., F. 172°, zwl. in sd. A., ll. in Bzl. — *Carbanilid des Cis-Phenyl-β-naphthylketoxims*, $C_{24}H_{18}O_2N_2$. Aus dem Oxim vom F. 174° mit Phenylisocyanat. Krystallinisches Pulver aus Bzl., F. 192°, ll. in Bzl., unl. in sd. A. — *Carbanilid des Trans-Phenyl-β-naphthylketoxims*, $C_{24}H_{18}O_2N_2$. Aus dem Oxim vom F. 157° mit Phenylisocyanat. Farblose Nadeln aus A., F. 160°; zll. in sd. A. — *β-Naphthylphenylaminomethan*, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)CH\cdot NH_2$. Das Hydrochlorid entsteht aus β-Naphthylphenylketoxim durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in sd. A. Die Base ist halbölig und absorbiert CO_2. Hydrochlorid, $C_{17}H_{15}N,HCl$. Weiße Rosetten aus A., F. 265—270° unter Zers., unl. in Ä., l. in h. A. Nitrat, wl. in k. W., F. 210°. — *Acetat*, $C_{17}H_{15}N,C_2H_4O_2$. Weiße

Nadeln aus verd. A., F. 127°. — *Benzoylverb.*, $C_{24}H_{19}ON$. Nadeln aus A., F. 182°, wl. in k. A. Die beiden vorher beschriebenen Oxime zers. sich beim Aufbewahren zuweilen freiwillig unter Entw. nitroser Gase, nicht aber beim Erhitzen auf den F. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 111—19. 18/8. [23/6.] Florenz. Lab. f. allgem. Chem. d. Inst. f. höhere Studien.) POSNER.

F. Noto, *1,2-Naphthindandion.* Im Gegensatz zum Phthalsäureester kondensiert sich der Peri-Naphthalsäureester nicht mit Essigester bei Ggw. von Natrium. Daß dies Verhalten nur auf die Peri-Stellung der beiden Carboxalkylgruppen zurückzuführen ist, zeigt das in der vorliegenden Arbeit beschriebene Verhalten des *1,2-Naphthalindicarbonsäureesters*, der bei der erwähnten Rk. ein Diketohydrinden liefert.

1,2-Naphthalindicarbonsäuremethylester, $C_{14}H_{12}O_4$. Aus der S. mit Dimethylsulfat. Farblose Krystalle aus Methylalkohol, F. 80°. Liefert mit Essigester und Natriumdraht *1,2-Naphthindandion*, $C_{13}H_8O_2$ (I.). Nadeln aus A., F. 180°, l. in Eg., swl. in Bzl. u. Ä. Mit roter Farbe l. in Alkalien. — *Bisphenylhydrazon*, $C_{25}H_{20}N_4$. Aus 1,2-Naphthindandion und Phenylhydrazin in A. Orangegelbe Nadeln aus Eg., F. 220° unter Zers.; wl. in A. u. Bzl., unl. in W. u. Alkalien. — *Benzal-1,2-Naphthindandion*, $C_{20}H_{12}O_2$ (II.). Aus Naphthindandion und Benzaldehyd in sd. A. bei

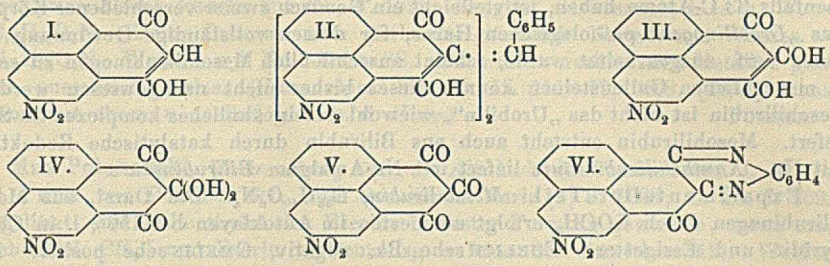




Ggw. von etwas Pyridin. Citronengelbe Nadeln aus Eg., F. 190°, unl. in W., l. in Bzl. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien in seine Komponenten. 1,2-Naphthindandion liefert mit Alkali und Dimethylsulfat eine *Verb.* $C_{14}H_{10}O_2$. Rötlichgelbe Krystalle aus A., F. 118°, unl. in W. und Alkalien, ll. in Methylalkohol, Bzl. und PAe. Zers. sich beim Kochen mit alkoh. Kalilauge. — *Diketohydrinden* liefert mit Alkali und Dimethylsulfat ein Kondensationsprod. aus 2 Mol. Diketohydrinden minus 1 Mol. H_2O, F. 206°; l. in Alkali mit roter bis violetter Farbe. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 126—30. 18/8. [18/6.] Palermo. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

E. Calderaro, *Über 3-Nitrooxyketoperinaphthinden. 3-Nitroperinaphthalsäureanhydrid* liefert beim Erhitzen mit Malonester u. Chlorzink auf 160—180° *3-Nitrooxyketoperinaphthinden*, $C_{13}H_7O_4N$ (I.). Orangegelbe Nadeln aus Eg. Schwärzt sich gegen 300°, ohne zu schm., unl. in Bzl., swl. in W. und A., zwl. in sd. Eg. Mit roter Farbe l. in Alkalien, Alkalicarbonaten und in konz. H_2SO_4. Läßt sich mit A. und Salzsäure nicht veräthern. — $NaC_{13}H_6O_4N$. Rotbraune Krystalle aus A., sll. in A. u. W. Gibt mit Schwermetallsalzen unl. Ndd. — *Methyläther*, $C_{14}H_9O_4N$. Aus dem Ag-Salz mit Methyljodid oder aus den Alkalisalzen mit Dimethylsulfat. Gelbe, krystallinische Kügelchen aus Xylol. Beginnt bei 230° zu schm. Erst bei 245° ganz fl., unl. in Alkalien, wl. in A., zll. in Bzl., ll. in Eg. Wird beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck verseift. — *Äthyläther*, $C_{15}H_{11}O_4N$. Rotbraune, krystallinische Krusten aus Bzl., F. 195—197°, unl. in Alkalien, wl. in A., zll. in Eg. — *Acetylverb.* $C_{15}H_9O_5N$. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Gelbbraune Kügelchen aus Bzl., F. 194—195°, swl. in A., wl. in Bzl. und Eg., zll. in Xylol. — *Benzal-bis-3-nitrooxyketoperinaphthinden*, $C_{33}H_{18}O_8N_2$ (II.). Aus Nitrooxyketoperinaphthinden und Benzaldehyd in sd. A. bei Ggw. von etwas Pyridin. Rote Krystalle aus Bzl., F. 275—276° unter Zers., unl. in W., swl. in A., wl. in Bzl u. Eg., zll. in Xylol. Mit roter Farbe l. in alkoh. Alkalien. 3-Nitrooxyketoperinaphthinden liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin in A. *3-Nitrodioxyketoperinaphthinden*,

$C_{13}H_7O_5N$ (III.). Dasselbe entsteht besser aus dem unten beschriebenen Nitroperinaphthindantrionhydrat durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff. Rote, krystalli-



nische Flocken aus Xylol, F. 265—266° unter Zers., unl. in W., swl. in Bzl. u. A., zll. in Eg. Rotviolett bis blau l. Alkalien. Reduziert ammoniakal. Silberlsg. — *3-Nitroperinaphthindantrionhydrat*, $C_{13}H_7O_6N$ (IV.). Aus dem aus Nitrooxyketoperinaphthinden u. Phenylhydrazin erhaltenen Rohprod. beim Kochen mit Bromwasser. Orangegelbe Nadeln aus schwach essigsaurem W., wl. in Bzl., ll. in Eg. und A. Krystallisiert als Alkoholat. Liefert beim Erhitzen über 100° *3-Nitroperinaphthindantrion* (V.). Rotbraune Krystalle, F. 172—173° unter Zers. Reduziert ammoniakal. Silberlsg. Die wss. Lsg. färbt Papier blau. — *Phenazin des 3-Nitroperinaphthindantrions*, $C_{19}H_9O_3N_3$ (VI.). Aus dem Nitronaphthindantrionhydrat und o-Phenylendiamin in h. A. bei Ggw. von etwas Eg. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 276 bis 277°, wl. in A., zll. in Bzl., ll. in Eg. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 131—38. 18/8. [18/7.] Palermo. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

J. A. Menzies, *Die Affinitäten von Hämatin.* Stellt man durch Zugabe verd. S. zu Blut oder zu Hämoglobin Hämatin dar und fügt, ehe dasselbe ausfällt, $(NH_4)_2S$ zu, so daß sich das Hämatin in Hämochromogen verwandelt, so ändert sich beim Stehen das Spektrum und verwandelt sich wieder in das des Hämoglobins, bezw. des Oxyhämoglobins (vgl. Journ. of Physiol. **17**. 415). Nach dem spektroskopischen Verhalten scheint also unter diesen Bedingungen eine Synthese von Hämatin und Globin möglich zu sein. Wird jedoch das Hämatin durch Fällung abgetrennt und als solches oder als Hämochromogen mit verschiedenen Eiweißkörpern oder Aminosäurengemischen zusammengebracht, so läßt sich auch unter variierten Bedingungen keine Synthese von Hämoglobin erzielen. Nach des Vfs. Ansicht ist im Hämoglobin das Hämatin als schwache S. an das schwach basische Globin gebunden. Bringt man das gefällte Hämatin mit Alkali in Lsg., so ist das schwach basische Globin nicht imstande, das Alkali aus seiner Bindung zu verdrängen. Hält man das Hämatin umgekehrt in saurer Lsg., so vereinigt sich die S. mit dem Globin, ehe sich das schwach saure Hämatin damit verbinden kann. Das spektroskopische Verhalten des nicht ausgefällten Hämatins, welches auf eine Synthese von Globin und Hämatin deutet, erklärt sich entweder durch die Annahme, daß das nicht gefällte Hämatin chemisch verschieden ist vom gefällten, oder daß es noch lose mit dem Globin verbunden ist. (Journ. of Physiol. **49**. 452—57. 31/8. Newcastle-upon-Tyne. Physiol. Lab. d. Univ. Durham. College of medicine.) GUGGENHEIM.

Hans Fischer, *Zur Kenntnis der Gallenfarbstoffe.* VI. Mitteilung. *Über Mesobilirubin und Mesobilirubinogen.* (V. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 255; C. **1914**. I. 1435.) Mesobilirubin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2330; C. **1914**. II, 938) steht zu *Hemibilirubin*, das aus ihm durch Na-Amalgam zurückgewonnen werden kann, im Verhältnis Farbstoff : Leukoverbindung; für das letzte wird, da es gleich

hohes Molekül hat, wie Mesobilirubin und Bilirubin, der passendere Name „Mesobilirubinogen" gewählt. *Bilirubin* dürfte in Übereinstimmung mit den vorgenannten ebenfalls 33 C-Atome haben, ist vielleicht ein Gemisch zweier verschiedener Körper. Das „*Urobilinogen*" pathologischen Harns, für dessen vollständige Gewinnung ein neues Verf. ausgearbeitet wurde, scheint ausschließlich Mesobilirubinogen zu sein; in menschlichen Gallensteinen konnte dieses bisher nicht nachgewiesen werden. Mesobilirubin ist nicht das „Urobilin", wiewohl es ein ähnliches komplexes Cu-Salz liefert. Mesobilirubin entsteht auch aus Bilirubin durch katalytische Reduktion mit H_2. *Xanthobilirubinsäure* liefert mit Na-Amalgam *Bilirubinsäure*.

Experimenteller Teil. *Mesobilirubin*, $C_{33}H_{40}O_6N_4$. Die Darst. aus Mesobilirubinogen durch $KOCH_3$ erfolgt am besten im Autoklaven bei 150°; l. in Chlf., Pyridin und Essigester. EHRLICHsche Rk. negativ, GMELINsche positiv. Mit $NaNO_2$ in Eg. Oxydation unter B. von *Methyläthylmaleinimid*, F. 66°. — Bei Reduktion von Bilirubin mit H_2 in NaOH bei Ggw. von kolloidalem Pd entsteht neben Mesobilirubin eine *Verb.* mit niedrigem C-Gehalt (C 65,26, 65,44; H 6,52, 6,63; N 9,40), braunrote Prismen (aus Chlf.), F. 320° unter Zersetzung. — *Xanthobilirubinsäure*, $C_{17}H_{22}O_3N_2$, neben Mesobilirubin aus Mesobilirubinogen durch $KOCH_3$, am besten bei 190°; F. 294°, außerordentlich wl. in den gebräuchlichen Mitteln. EHRLICHsche Rk. negativ, auch nach Schütteln mit Na-Amalgam in der Kälte. *Methylester* der so dargestellten S. schmolz bei 190°, der von aus Bilirubinsäure mit $NaOCH_3$ dargestellter S. erst bei 212° (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2333; C. **1914**. II. 938), diese S. selbst bei 285°. Durch Na-Amalgam liefern beide Ss. die gleiche Bilirubinsäure. — *Verb.* $(C_{13}H_{18}O_3N_2)_x$. Die von FISCHER und RÖSE (Ztschr. f. physiol. Ch. **91**. 192; C. **1914**. II. 404) durch Einw. von $NaNO_2$ auf Bilirubin erhaltene Substanz, F. 87—88°, verändert sich in einigen Tagen, F. dann 260° (Zers.), nicht mehr l. in Ä., wahrscheinlich nicht einheitlich. — *Mesobilirubinogen*, $C_{33}H_{44}O_6N_4$, aus Mesobilirubin durch Na-Amalgam in NaOH. Farblos. F. 203°.

Mesobilirubinogen aus Harn. Die vollständige Gewinnung aus dem Harn, der nicht zersetzt oder in Gärung begriffen sein darf, gelingt durch Ausschütteln mit Chlf. bei essigsaurer Rk. Die Chlf.-Lsg. wird mit 1%ig. NH_3 ausgeschüttelt, diese Ausschüttlung dann erst mit Ä. und nach Ansäuern mit H_2SO_4 wieder mit Chlf. extrahiert. Der Rückstand des Chlf.-Extrakts wird mit Essigester aufgenommen und filtriert. Es wurden zwei Krystallisationen, F. 201° und 202° gewonnen, die krystallographisch durch STEINMETZ als identisch mit dem früher untersuchten Hemibilirubin (FISCHER und MEYER-BETZ, Ztschr. f. physiol. Ch. **75**. 232; C. **1912**. I. 418) erkannt wurden. Die EHRLICHsche Aldehydprobe war intensiv, ebenso Fluorescenzproben mit $Zn(C_2H_3O_2)_2$ und die Cu-Rk. mit charakteristischem Streifen in Rot. — Da bei dem Patienten, dessen Harn benutzt wurde, die EHRLICHsche Rk. stark schwankte, wurde an Tagen, wo sie negativ war, auf Mesobilirubin gefahndet, das aber nicht nachgewiesen werden konnte. Den Schwankungen der Rk. entsprachen solche im Gehalte an Mesobilirubinogen. (Ztschr. f. Biologie **65**. 163—82. 22/12. [10/8.] 1914. München. Physiolog. Instit. der Univ.) SPIEGEL.

Mario Betti und **Sergio Berlingozzi**, *Über zwei isomere Diphenylisoxazolcarbonsäuren.* In einer kürzlich (S. 597) erschienenen Arbeit ist die B. einer *Diphenylisoxazolcarbonsäure* vom F. 233° beschrieben worden, die aus dem zugehörigen Amid durch Verseifung mit konz. Alkali entsteht. Wenn man nun die Verseifung desselben Amids mit stark verd. Alkali ausführt, erhält man eine mit der erwähnten S. isomere Verb. vom F. 153°. Diese hat anscheinend die gleiche Struktur, ließ sich aber nicht synthetisch aus Dibenzoylessigester und Hydroxylamin gewinnen. Ob hier Stereoisomerie vorliegt, ist noch nicht aufgeklärt.

Diphenylisoxazolcarbonsäureamid (l. c.) liefert bei der Verseifung mit starkem

Alkali die schon beschriebene *Diphenylisoxazolcarbonsäure vom F. 233°*, mit verd. (5%ig.) Alkali aber eine *isomere Diphenylisoxazolcarbonsäure vom F. 153°*. $C_{16}H_{11}O_3N$. Gelbe, prismatische Nadeln aus W., F. 153°. Reagiert stark sauer, l. in h. W. — $NaC_{16}H_{12}O_4N$. Kleine Prismen oder perlmutterglänzende Nadeln aus Wasser. — $AgC_{16}H_{12}O_4N$. Weißer, unl. Nd. Beide SS. geben mit verschiedenen Metallen ganz gleich aussehende Salze. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 151—59. 18/8. [28/6.] Siena. Pharmazeut.-chem. u. toxikolog. Lab. d. Univ.) POSNER.

Max Polonovski, *Untersuchung über die Alkaloide der Calabarbohne. I. Eserin.* (Vgl. PETIT und POLONOVSKI, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **9**. 1008; C. **94**. I. 209.) Es gelingt, das Jodmethylat des Eserins in fester Form zu gewinnen, wenn man gleiche Mol. CH_3J und Eserin in Benzollsg. aufeinander einwirken läßt. Weißes, sehr hygroskopisches Pulver, erweicht gegen 100°, schm. bei 120—125° unter Zers. — Leitet man in eine absol.-äth. Eserinlsg. trocknes SO_2-Gas ein, so scheidet sich Eserinsulfit in Form eines weißen, krystallinischen, luftbeständigen, nicht hygroskopischen Nd. ab, F. 106° unter Zers., l. in W. mit schwach saurer Rk. Das $[\alpha]_D$ einer wss. Lsg. des Sulfits (0,32 g in 200 ccm) ist anfangs gleich Null, nach 1 Stde. $= +20°$. Wird diese farblose Lsg. mit SO_2 gesättigt, so färbt sie sich gelb, und ihr Drehungsvermögen steigt auf $+87,6°$. Wird die Lsg. nunmehr zur Trockne gedampft, so entfärbt sie sich u. hinterläßt Eserinsulfat. Löst man den Rückstand in W. zur ursprünglichen Konzentration, so zeigt die Lsg. das $[\alpha]_D = -93,9°$, welches beim Sättigen der Lsg. mit SO_2 unter Gelbfärbung wieder auf $+87,6°$ steigt. Leitet man in eine aus reinem Eserin und H_2SO_4 bereitete Eserinsulfatlsg. SO_2 ein, so steigt das Drehungsvermögen von $-130°$ plötzlich auf $+103°$ unter gleichzeitiger Gelbfärbung der Fl., um beim Verjagen der SO_2 durch Hitze oder einen Luftstrom wieder auf $-130°$ zu fallen.

Einw. von Alkalien auf das Eserin. Die Zers. des Eserins durch sd. Barytwasser bestätigte die früheren Angaben des Vfs., wonach bei der Spaltung nur je 1 Mol. CO_2 u. Methylamin gebildet wird, und demnach die Gruppe $R \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ im Mol. des Eserins präexistiert. — Einw. der Hitze und der Oxydationsmittel. Wird Eserin über seinen F. erhitzt, so tritt bei 150—160° starke Entw. von Methylisocyanat auf. Auch bei der Oxydation durch $KMnO_4$ in saurer Lsg. ist die B. dieser Verb. zu beobachten; nach Verbrauch von 8 Mol. O_2 ist die Einw. des $KMnO_4$ beendigt. Es entsteht hierbei eine nicht krystallisierende S., welche noch N enthält, u. ein ebenfalls nicht krystallisierendes Ba-Salz bildet. — Einw. von Na-Äthylat. Durch Na-Äthylat wird das Eserin in absol.-alkoh. Lsg. in *Eserolin* und Methylurethan zerlegt. — Eserolin, $C_{13}H_{18}ON_2$. Weiße Krystalle aus Ä., F. 129°, ll. in A., l. in Ä. u. PAe., $[\alpha]_D = -107°$ (in absol. A.), ist eine schwache Base, reagiert Lackmus gegenüber schwach alkal., l. in Alkalien mit roter Farbe, bildet mit SS. gut krystallisierende Salze. Pikrat, orangegelbe Nadeln, F. 190°, ist offenbar dimorph. Das Chlorhydrat bildet prächtige Krystalle vom F. 212—213°. Das Bromhydrat krystallisiert mit 1 Mol. W. und schm. bei 112°, wasserfrei bei 218°. Das Sulfat krystallisiert aus A. + Ä., F. 202—203°, $[\alpha]_D = -164°$ in neutraler oder schwefelsaurer Lsg., berechnet auf freie Base. Das Jodmethylat bildet Prismen vom F. 188°, die bei der Behandlung mit Alkalien keine in Ä. l. Base liefern.

Eserethol. Unterwirft man das Eserin der Einw. von C_2H_5Br u. Na-Äthylat in absol.-alkoh. Lsg., besser noch der Einw. von Toluolsulfosäureäthylester u. Na-Äthylat, so tritt Abspaltung der CH_3NHCO-Gruppe unter B. von Methylurethan ein, und es entsteht *Eserethol*, $C_{13}H_{17}N_2OC_2H_5$. Letzterer Körper wird auch erhalten, wenn Eserolin in gleicher Weise der Einw. von C_2H_5Br oder Toluolsulfosäureäthylester in Ggw. von Na-Äthylat ausgesetzt wird. Farblose, dickliche Fl.,

Kp. 308—310° unter geringer Zers., unl. in W. u. Alkalien, ll. in den organischen Lösungsmitteln, $[\alpha]_D = -81°$ (in A.), reagiert gegenüber Lackmus stark alkal., bildet mit SS. neutrale, gut krystallisierende Salze. Das Bromhydrat scheidet sich aus Aceton in farblosen Prismen vom F. 178° ab. Das Pikrat bildet dunkelgelbe Krystalle vom F. 133°. Das Eserethol ist beständig gegen Alkalien. In alkoh., noch besser in äth. Lsg. bildet Eserethol mit CH_3J ein in farblosen Blättchen krystallisierendes Jodmethylat, $C_{13}H_{17}N_2OC_2H_5 \cdot CH_3J$, F. 171°, welches unter der Einw. von Alkali eine in Ä. l. Base vom F. 80° liefert. — Dem Eserin dürfte demnach die Formel $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot OC_{13}H_{17}N_2$ zukommen.

Methylisocyanat bildet mit Eserolin anscheinend ein Isomeres des Eserins, F. 195—196°, welches unter der Einw. von Barytwasser ebenfalls je 1 Mol. CO_2 und Methylamin abspaltet und Eserolin zurückbildet. Phenylisocyanat bildet mit Eserolin eine Verb. vom F. 184° u. zu gleicher Zeit ein öliges Prod. Eserin selbst reagiert gleichfalls mit Phenylisocyanat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 235—44. 5/5. [11/6.].) DÜSTERBEHN.

Max Polonovski und **Charles Nitzberg**, *Untersuchung über die Alkaloide der Calabarbohne. II. Das Geneserin, ein neues Alkaloid der Bohne.* Das beste Extraktionsverf. zur Isolierung des Geneserins besteht darin, das Drogenpulver mit 2%ig. Natronlauge zu behandeln und die M. sodann mit Ä. zu erschöpfen. Ausbeute fast 1 g pro kg. Das *Geneserin*, $C_{15}H_{21}O_3N_3$ bildet orthogonale Krystalle, F. 128—129°, unl. in W., l. in A., Bzl. u. Chlf., wl. in k. Ä., l. in verd. SS., l. in verd. H_2SO_4 mit charakteristischer, gelblicher Farbe, $[\alpha]_D = -175°$ (in A.), $= -188°$ (in verd. H_2SO_4). Ist eine schwache Base und bildet mit verd. Mineralsäure keine krystallinischen Salze. Salicylat, Krystalle, F. 89—90°. Pikrat, blaßgelbe Nadeln, F. 175°. Jodmethylat, $C_{15}H_{21}O_3N_3 \cdot CH_3J$, Nadeln aus A., F. 215°, liefert bei der Behandlung mit Sodalsg. eine in Ä. l., stark alkal. reagierende Base in Form einer glasigen M. In der Mutterlauge dieses Jodmethylats ist noch ein zweites Jodmethylat enthalten, in dem anscheinend das Jodmethylat des Eserins vorliegt.

Durch Alkalien wird das Geneserin weniger rasch gerötet, als das Eserin. Beim Erhitzen auf 160° zers. sich das Geneserin unter Entw. von Methylisocyanat, ebenso bei der Oxydation durch $KMnO_4$ oder CrO_3 in saurer Lsg. $AgNO_3$-Lsg. wird durch das Geneserin bereits in der Kälte unter Spiegelbildung reduziert. Brom und Jod wird vom Geneserin noch leichter unter B. von Perbromid und Perjodid addiert, als vom Eserin. Verd. HNO_3 ruft B. eines Nitrokörpers hervor, konz. HNO_3 oxydiert lebhaft unter Entw. von N u. CO_2. — Beim Erhitzen mit Natronlauge oder Barytwasser spaltet das Geneserin je ein Mol. CO_2 u. Methylamin. ab. Einw. von Na-Äthylat in absol.-alkoh. Lsg. führt zu Methylurethan und *Geneserolin*, $C_{13}H_{18}O_2N_2$. Das Geneserolin bildet weiße Krystalle, F. 150°, l. in A., wl. in Ä., Bzl. u. PAe., l. in Alkalien unter starker Rotfärbung, oxydiert sich sehr leicht an der Luft, $[\alpha]_D = -176°$ (in A.), $= -230°$ (in verd. H_2SO_4). Pikrat, orangerote Krystalle, F. 175°. Bromhydrat, Krystalle aus A. + Ä., F. 208°. Chlorhydrat, $C_{13}H_{18}O_2N_2 \cdot HCl + H_2O$, F. wasserfrei 154°. Neutrales Sulfat, $(C_{13}H_{18}O_2N_2)_2 \cdot H_2SO_4$, weiße Krystalle, bräunen sich bei 130°, schm. unter Zers. bei 160°, ll. in A. Saures Sulfat, $C_{13}H_{18}O_2N_2 \cdot H_2SO_4$, prismatische Nadeln aus h. absol. A., F. 183—184° unter Zers.

Wird das Geneserin in Ggw. von Na-Äthylat der Einw. von C_2H_5Br, besser noch von Toluolsulfonsäureäthylester unterworfen, so tritt wie beim Eserin Abspaltung von Methylurethan ein, und es entsteht ein Äther des Geneserolins, das *Geneserethol*, $C_{15}H_{22}O_2N_2$. Blättchen aus PAe., F. 83°, ll. in A. u. Ä., luftbeständig, unl. in Alkalien, nahezu ohne Zers. destillierbar, $[\alpha]_D = -182°$ (in A.), Pikrat, gelbe Krystalle, F. 156—157°. Jodhydrat, $C_{15}H_{22}O_2N_2 \cdot HJ + H_2O$, weiße Nadeln,

F. 108°. Chlorhydratkrystalle, F. 121—122°. Bei der Einw. von CH_3J auf das Geneserethol entstehen neben einer braunen Jodverb. vom F. 225° zwei Jodmethylate, von denen das eine bei 140° schm. u. durch Ätzalkalien nicht zers. wird, während das andere, das Hauptprod., bei 214° schm. u. bei der Behandlung mit Alkalien eine in Ä. l. quaternäre Base liefert, welche ihrerseits ein Jodmethylat vom F. 129° bildet; letzteres wird durch Alkalien nicht, wohl aber durch AgOH unter B. einer neuen quaternären Base (Jodmethylat, F. 120°) zers. Geneserolin liefert dagegen bei der Behandlung mit Toluolsulfonsäureäthylester und Na-Äthylat in der Hauptsache *Eserethol* neben geringen Mengen von Geneserethol.

Eine direkte Umwandlung des Geneserins in *Eserin* gelingt durch Reduktion des ersteren mittels Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lsg. oder durch Reduktion eines Geneserinsalzes in wss. Lsg. mittels SO_2. Im letzteren Falle entsteht gleichzeitig eine Sulfonsäure des Eserins vom F. 176°. Wird die Reduktion durch Zinkstaub in Ggw. von verd. H_2SO_4 ausgeführt, so geht die Rk. anscheinend weiter bis zu einem *Hydroeserin*, welches in schwefelsaurer Lsg. das $[\alpha]_D = -54°$ zeigt und sich auch aus Eserin bei der gleichen Behandlung gewinnen läßt. Geneserolin läßt sich durch Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lsg. oder durch SO_2 in analoger Weise zu *Eserolin* reduzieren. Bei dem letzteren Verf. entsteht ebenfalls in beträchtlicher Menge eine Sulfonsäure des Eserolins, $C_{13}H_{17}ON_2 \cdot SO_3H$, F. 235°, $[\alpha]_D = -100°$. Die Reduktion des Geneserethols durch Zinkstaub und Essigsäure oder SO_2 führt analog zum *Eserethol*. — Das Geneserin besitzt keine nennenswerte pupillenverengernde Wrkg.

Das Geneserin besitzt die Formel $CH_3 \cdot NH \cdot COO \cdot C_{13}H_{17}ON_2$ und ist ohne Zweifel in der Calabarbohne vorgebildet enthalten. Es ist ein Hauptalkaloid der Bohne, jedoch ist die Frage, ob das Eserin erst bei der Extraktion der Alkaloide aus dem Geneserin durch Reduktion entsteht oder neben diesem Alkaloid präexistiert, noch unentschieden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 244—56. 5/5. [11/6.].) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Julius Zellner, *Zur Chemie der höheren Pilze. XI. Mitteilung: Über Lactarius scrobiculatus Scop., Hydnum ferrugineum Fr., Hydnum imbricatum L. und Polyporus applanatus Wallr.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie **34**. 311; C. **1913**. I. 1611.) Phytochemische Analyse einiger bisher wenig oder gar nicht untersuchter Arten. — I. Lactarius scrobiculatus Scop. 1. Petrolätherauszug: 11—12% des lufttrockenen Materials. SZ. 122, VZ. 182. Hauptbestandteil der festen Fettsäuren ist Stearinsäure, die zum großen Teil in freiem Zustand vorhanden ist. Unterlauge enthielt Phosphorsäure, Cholin und wenig Glycerin. Das Unverseifbare besteht aus einer gelben, amorphen M. und einem farblosen Ergosteringemisch, Krystalle (aus Essigester), sintert bei 145°, F. 155°. — 2. Ätherauszug: Besteht hauptsächlich aus einem Harz. — 3. Alkoholauszug: Enthält einen phlobaphenartigen Körper (etwas l. in h. W., leichter in wss. A. und Laugen; aus letzteren in braunen Flocken gefällt), Mannit, wenig Glucose und verhältnismäßig reichlich Cholin. — 4. Der h. bereitete Wasserauszug enthält *Viscosin*; gallertig-faserig (aus h. W. mit A.), wl. in W. und Lauge, trocknet zu harten Krümeln ein; quillt in trockenem Zustand mit W. nur auf. Die wss. Lsg. ist fällbar durch Bleiessig, nicht durch Bleizucker; $Ba(OH)_2$ fällt unvollständig, Kupferacetat gar nicht, Phosphorwolframsäure fällt in saurer Lsg. eine Gallerte. Wird durch sd. verd. H_2SO_4 nur schwer hydrolysiert; rascher gelingt der Abbau beim Erhitzen mit 2%ig. H_2SO_4 unter Druck. Das Hydrolysat enthält Glucose und sehr wahrscheinlich Mannose.

II. Hydnum ferrugineum Fr. 1. Petrolätherauszug: Beträgt 5—5,5%; SZ. 104, VZ. 189, 15,25% Unverseifbares, besteht aus einem rotgelben, amorphen Körper und einem ungefärbten Ergosteringemisch, Krystalle (aus Essigester), sintert bei 146°, F. 154°. — 2. Ätherauszug: Etwa 6—7%; enthält Benzoesäure, wahrscheinlich auch Fumarsäure, ferner Resinotannole. — 3. Alkoholauszug: Mannit, Glucose, Cholin, Thelephorsäure und 2 Benzoesäureester, die als Hydnoresinotannolbenzoesäureester A u. B zu bezeichnen sind. — *Thelephorsäure* bildet ein dunkles, in dünner Schicht violettblaues, mikrokrystallinisches Pulver mit kupferbräunlichem Oberflächenglanz (aus A.); wl. in A. und Essigester, swl. in Eg., fast unl. in Bzl., Nitrobenzol, Ä. und PAe.; trocken auch in A., Alkalien und verd. SS. fast unl. Die weinrote alkoh. Lsg. wird mit NH_3 blau, mit fixen Alkalien blaugrün, mit SS. rot, mit Kupferacetat und $SnCl_2$ blau. — *Hydnoresinotannolbenzoesäureester A*, $C_{33}H_{26}O_8$, mkr., anscheinend rhombische Krystalle (aus sd. A.), bräunt sich von 230° an, F. 272° (unkorr.) unter Zers.; wl. in h. A. und Essigester, nicht luftempfindlich, unl. in k. verd. Lauge, gibt mit $FeCl_3$ in A. keine Rk. — Gibt mit sd. Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine *Acetylverb.*; der Muttersubstanz sehr ähnliche Krystalle; F. 276° (unkorr.) unter Gelbfärbung. — *Hydnoresinotannolbenzoesäureester B*, $C_{30}H_{20}O_7$ oder $C_{30}H_{22}O_7$, mkr. Krystalle (aus h. A. oder Aceton mit PAe.), bräunt sich von ca. 210° an, F. 251—252° (unkorr.) unter Zers.; ll. in h. A. und Essigester, fast unl. in Bzl., trocken beständig, färbt sich in Ggw. von Lösungsmitteln rötlich, schließlich ziegelrot. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. allmählich dunkelgelb, konz. alkoh. KOH fällt unter Dunkelfärbung ein in W. ll. krystallinisches Kaliumsalz. Der Ester B gibt keine ausgesprochenen Phytosterinrkk.; mit Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4 entsteht eine gelbliche Färbung. Die Verb. ist opt.-inakt. — Mit sd. Essigsäureanhydrid entsteht eine *Diacetylverb.*, $C_{30}H_{18}O_7(COCH_3)_2$ oder $C_{30}H_{20}O_7(COCH_3)_2$, sandiges Pulver, u. Mk. Drusen aus Nädelchen u. Prismen (aus A. mit Bzn.), F. 182° (unkorr.); ll. in Eg., Essigester und Bzl. — Ester B liefert mit mäßig konz. HNO_3 auf dem Wasserbad neben viel Pikrinsäure eine *Nitroverb.*, feines, blaßgelbes Pulver, u. Mk. Nadeln und Prismen (aus Eg.), F. 227° (unkorr.) unter Zers.; fast unl. in W., swl. in A. — Benzoesäurehaltige Harzstoffe sind in Pilzen bisher noch nicht beobachtet worden. — Der h. bereitete Wasserauszug enthält etwas Thelephorsäure, ein braunes, amorphes Phlobaphen (fast unl. in k., wl. in h. W., zll. in wss. A., fällt aus alkal. Lsg. durch SS. in braunen Flocken) und ein gummiartiges Kohlenhydrat.

III. Hydnum imbricatum L. 1. Petrolätherauszug: Enthält neben Fett Harzstoffe. SZ. 106, VZ. 170, Jodzahl 93. Der unverseifbare Anteil (9,04%) besteht außer einer gelben, amorphen Substanz hauptsächlich aus Ergosterinen, Krystalle (aus Essigester), sintern bei 154°, F. 159°. — 2. Ätherauszug: Harz und ergosterinartige Stoffe; das Harz ist frei von Benzoesäure. — 3. Alkoholauszug: Enthält reichlich Mannit, ferner einen braunen, amorphen Körper, der im ganzen die Rkk. eines Phlobaphens zeigt, sich aber durch sein indicatorartiges Verhalten von solchen Stoffen unterscheidet; die braunviolette, alkoh. Lsg. wird mit Alkalien schmutziggrün, mit SS. wieder rotbraun. — IV. Polyporus applanatus Wallr. 1. Petrolätherauszug: SZ. 54, VZ. 137; 32,26% Unverseifbares, bestehend aus amorphen, gelben Prodd. und einem Ergosteringemisch, Krystalle (aus Essigester oder CH_3OH), sintern bei 154°, F. 160°. — 2. Ätherauszug: Braunrotes Harz und Ergosterin. — 3. Alkoholauszug: Enthält außer etwas Mannit und Glucose einen phlobaphenartigen Körper der Zus. $(C_3H_8O)_x$, erdiges, ockerfarbiges Pulver (aus Aceton mit verd. S.), ll. in w. Aceton und A. mit tief rotgelber Farbe, swl. in Ä.; Alkalien färben die Lsgg. dunkelbraun, $FeCl_3$ verändert nicht merklich. — 4. Wasserauszug: Enthält ein amorphes Kohlenhydrat. (Monatshefte f. Chemie **36**. 611—32. 28/8. [29/4.*]) HÖHN.

V. Galippe, *Der Parasitismus der Samen; seine Bedeutung für die allgemeine Biologie.* Vf. weist auf die Bedeutung, welche die an einer großen Zahl von Pflanzen mit Regelmäßigkeit nachgewiesene Infektion der Fortpflanzungsorgane (Antheren, Pollen, Narben, Griffel, Fruchtknoten, Samen) durch Mikroorganismen auf die Eigenschaften dieser Pflanzen auszuüben vermag, und welche vielleicht die Ursache gewisser plötzlicher Variationen (DE VRIES) darstellen. Anschließend hieran erinnert **Armand Gautier** an seine früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **153**. 531; C. **1911**. II. 1462) entwickelten ähnlichen Anschauungen über den Mechanismus der Variationen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 112—19. [2/8.*.) GUGGENHEIM.

M. L. Menten und **G. W. Crile**, *Untersuchungen über die H-Ionenkonzentration des Blutes unter verschiedenen anormalen Bedingungen.* Die $[H^+]$-Konzentration des Blutes während großer emotioneller Störungen, so z. B. Furcht bei Hunden und Kaninchen oder Schmerz bei Katzen ist merklich gesteigert und erreicht bei 20° oft eine Acidität von pH (SÖRENSEN) = 7,00. Dies rührt vermutlich von der gesteigerten CO_2-Tension her. Bei durch Äther, Chloroform, Lachgas hervorgerufener Anästhesie steigt die $[H^+]$-Konzentration ebenso hoch. Der Wechsel der Acidität beginnt, wenn das eingeatmete Anaestheticum mit dem Blut reagiert, und hängt angenähert von dem Grade der Narkose ab. 45 Min. nach Aufhören der Einatmung ist die normale Rk. des Blutes wieder hergestellt. In 2 Fällen von Schock war die Acidität sehr stark gesteigert. Das aus den Nebennieren fließende Blut ist alkalischer als venöses Blut sonstwo im Körper. Es ist dies eine lokale Alkalität, die nicht über die nächste Umgebung der Nebennieren hinausgeht u. vom Adrenalin herrührt. (Amer. Journ. Physiol. **38**. 225—32. 1/8. [16/6.] Western Reserve University, Cleveland Ohio.) FRANCK.

Rudolf Emmerich und **Oskar Loew**, *Studien über den Einfluß mehrerer Salze auf den Fortpflanzungsprozeß.* (Vgl. S. 717.) Durch Verss. an Mäusen, Meerschweinchen u. Kaninchen wurde gezeigt, daß eine vermehrte Calciumzufuhr eine Vermehrung der Würfe u. eine durchschnittliche Vermehrung der Jungenzahl in einem Wurf bewirkt. NaCl begünstigt ebenfalls die Zahl der Würfe in einem gewissen Grade, aber nicht immer die Zahl der Jungen in einem Wurf. Chlorkalium und Chlormagnesium üben keinen Einfluß aus. Die Wrkg. des Calciums kann entweder darauf beruhen, daß die Eier infolge erhöhter Ovariumstätigkeit rascher reifen, oder darauf, daß bei gleicher Eierzahl die Befruchtungsmöglichkeit bei Calciumzufuhr günstiger ist. (Arch. f. Hyg. **84**. 261—82. [4/4.].) BORINSKI.

J. F. Mc Clendon, *Die Erhaltung des Lebens des Froscheies und der Beginn der Entwicklung durch Vergrößerung der Permeabilität.* Befruchtung oder elektrische Reizung vergrößert die Permeabilität des Froscheies, so daß Na, K, Li, Mg, Ca, Cl, SO_4 und CO_3 schneller hinausdiffundieren. Wahrscheinlich wird die Schwellung des Pericardiums, die von der Einw. reiner Salzlsgg. herrührt, verursacht durch zu große Permeabilitätssteigerung. Ungeachtet der Hinausdiffusion der Salze absorbiert das Ei W., andererseits verhindert die Zufügung von osmotischen Substanzen zum Medium die Wasserabsorption und verhindert die Segmentierung der weißen Hemisphere und die Gastrulation. Das abnorm schnelle Schwellen des unbefruchteten Eies ist vermutlich die Ursache seines Todes, während die Permeabilitätssteigerung bei der Befruchtung den osmotischen Druck herabsetzt und so sein Leben rettet. (Amer. Journ. Physiol. **38**. 163—72. 1/8. [29/4.] University of Minnesota.) FRANCK.

J. F. Mc Clendon, *Die Einwirkung von Anaestheticis auf die Hemmung der Permeabilitätssteigerung der Zelle.* Anaesthetica in Konzentrationen, die die Entw. verzögern (2—3% Alkohol oder 0,5% Äther) hindern die permeabilitätssteigernde Wrkg. einer $^1/_{10}$-molaren Lsg. von $NaNO_3$ auf die Eier u. Embryonen des Hechtes. (Amer. Journ. Physiol. **38.** 173—79. 1/8. [5/5.] University of Minnesota.) FRANCK.

Anton Ed. Prant, *Nährhefe als Ersatz der Fleischnahrung.* Es wird die von F. HAYDUCK im Institut für Gärungsgewerbe in Berlin hergestellte entbitterte Trockenhefe und ihr Wert als Volksnahrungsmittel besprochen. (Pharm. Post **48.** 629—33. 7/8.) DÜSTERBEHN.

G. B. Reed, *Die Rolle der Oxydasen bei der Atmung.* Es wurde die Oxydation eines Gemisches von p-Phenylendiamin oder Dimethyl-p-phenylendiamin mit α-Naphthol in wss. Lsg. bei Ggw. von Gelatine u. anderen Kolloiden mkr. untersucht. Es zeigte sich, daß die Kolloide das bei der Oxydation sich bildende Indophenol oder Dimethylindophenol in körniger Form ausfallen lassen, wogegen es sich bei Abwesenheit von Kolloiden krystallinisch abscheidet. Pflanzliche u. tierische Gewebe ließ man alsdann auf eine wss. Lsg. von α-Naphthol und p-Phenylendiamin in Ggw. und in Abwesenheit von Oxydasen einwirken. Bei Abwesenheit von Oxydasen erfolgte keine Indophenolbildung; entgegen den Angaben von LILLIE (Journ. of Biol. Chem. **15.** 237; C. **1913.** II. 1419) muß demnach den Oxydasen die Hauptrolle bei den Oxydationen in lebenden Zellen zugeschrieben werden. (Journ. of Biol. Chem. **22.** 99—111. August. Cambridge. HARVARD University.) HENLE.

Edward Waldo Emerson Schear, *Der Zuckergehalt des Katzenblutes unter dem Einfluß von Cocain.* Der direkte Einfluß des Cocains scheint die Konzentration des Zuckers im Blut herabzusetzen, jedoch ist der Unterschied gegen die Norm gering. Die gelegentlich bei Cocain beobachtete Blutzuckererhöhung rührt von der Erregung her. Wahrscheinlich wird diese Hyperglykämie auf indirektem Wege hervorgerufen. Bei Benutzung von Cocain für Lokalanästhesien bei gleichzeitig vorzunehmenden Zuckeranalysen muß dieser indirekte Einfluß berücksichtigt werden. (Amer. Journ. Physiol. **38.** 269—73. 1/8. [29/6.] Columbia University.) FRANCK.

Lafayette B. Mendel und **Emil J. Baumann**, *Die Frage der Resorption von Fett aus dem Säugetiermagen.* Es wurde der Fettgehalt des Blutes von Hunden und Katzen vor und nach Einführung von Fett in den abgebundenen Magen bestimmt; anderen Tieren wurde mit Sudan gefärbtes Fett in den abgebundenen Magen gebracht und alsdann Lymphe, Blut und Galle auf die Ggw. von Farbstoff untersucht. Alle Verss. lehren übereinstimmend, daß eine Resorption von Fett vom Magen her bei Hunden u. Katzen nicht statthat. (Journ. of Biol. Chem. **22.** 165—90. August. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

A. J. Carlson, **H. Hager** und **M. P. Rogers**, *Beiträge zur Physiologie des Magens. XXV. Notiz über die Chemie des normalen menschlichen Magensaftes.* (Vgl. S. 963.) Vff. berichten über ihre Beobachtungen an zwei Fällen von völliger narbiger Oesophagusstenose. Die Unterss., deren Resultate im Original in den Tabellen eingesehen werden müssen, behandeln die Zus., das spezifische Gewicht, den osmotischen Druck, den N-Gehalt, NH_3-Gehalt, Aminosäuregehalt, die Selbstverdauung, die Proteine u. die Konzentration des Pepsins des menschlichen Magensaftes. (Amer. Journ. Physiol. **38.** 248—68. 1/8. [29/6.] University of Chicago.) FRANCK.

Seizaburo Okada, *Über die Gallensekretion.* Die an Hunden mit permanenter Gallenfistel ausgeführten Verss. ergeben folgende Resultate: Brot-, Butter- und Fleischkost zeigen in ihrer Wrkg. auf die Gallensekretion in den ersten 6—7 Stdn. nach der Verfütterung keine wesentlichen Unterschiede, wenn sie in äquicalorischen Mengen gegeben werden; bei Brotkost nimmt die Sekretionssteigerung rascher ab. Hunger vermindert die Gallensekretion und schwächt die Leberzellen, so daß sie nach der Hungerperiode durch Nahrungszufuhr weniger stark sekretionsfördernd gereizt werden. Rohes und gekochtes Eiereiweiß, Fett und Öl, Seifenlsg., SS., WITTEs Pepton, Fleischextrakt, Gallensalze und Galle wirken bei stomachaler Zufuhr sekretionsfördernd. Die unter dem Einfluß dieser Substanzen vermehrt ausgeschiedene Galle ist verdünnter, mit Ausnahme bei der Zufuhr von Galle und Gallensalzen, wo Sekretion einer hellerfarbigen, aber gehaltreicheren Galle stattfindet.

Das in den Blutstrom injizierte Sekretin verursacht gesteigerte Sekretion einer verdünnteren Galle, ebenso intravenöse Injektion von WITTEs Pepton. Intravenöse Injektion von Hämoglobinlsg. vermehrt die Pigmente der Galle. Rohrzucker, Cakes aus Zucker und Stärke, W., $NaHCO_3$-Lsg. haben wenig oder keine Wrkg. Na-Salicylat, Salol, Chloralhydrat, Brechweinstein und A. wirken sekretionsfördernd, Kalomel ist ohne Wrkg. Atropin verursacht eine geringe Verminderung, Pilocarpin eine geringe Steigerung der Sekretion, Nicotin zeigt ein wechselndes Verhalten. (Journ. of Physiol. **49**. 457—82. 31/8. London. Physiol. Inst. Univ. Coll.) GUGGENH.

J. R. Murlin, Graham Lusk und **J. A. Riche**, *Tierische Calorimetrie.* XII. Mitteilung. *Der Einfluß der Fettaufnahme.* (Forts. von S. 668.) Es wurden Stoffwechsel und Wärmeproduktion zweier Hunde untersucht, denen Fett, Glucose und Glykokoll einzeln, nacheinander oder in Mischung verabreicht waren. Die Verss. lehren, daß die Aufnahme von Fett eine bedeutende Steigerung der Wärmeerzeugung zur Folge hat, und daß die Wärmeerzeugung noch weiter gesteigert wird, wenn auf der Höhe der Fettverdauung Glucose aufgenommen wird. Wurden Glucose und Glykokoll zusammen verabreicht, und zwar so, daß sie in die Zirkulation gelangten, wenn die Fettresorption ihren Höhepunkt erreicht hatte, so erfolgte eine Steigerung des Stoffwechsels, die annähernd gleich war der Summe der Steigerungen, welche jede der drei Substanzen allein verursacht haben würde. (Journ. of Biol. Chem. **22**. 15—41. August. New York. CORNELL Medical College.) HENLE.

Lafayette B. Mendel und **Raymond L. Stehle**, *Die Rolle der verdauenden Drüsen bei der Ausscheidung endogener Harnsäure.* Es wurde die stündliche Harnsäureausscheidung beim Menschen nach Verabreichung von Sucrose, Butter, Gluten, Casein, Hühnereiweiß, Bananen, Käse, EPSOMschem Salz, Ricinusöl, Phenolphthalein, Pilocarpin, Atropin und Äthylalkohol ermittelt. Die Verss. sprechen für die Annahme, daß ein Teil der endogenen Harnsäure durch die Tätigkeit der Verdauungsdrüsen gebildet wird. Es folgt dies insbesondere aus der Tatsache, daß nach Eiweißaufnahme u. nach Verabfolgung von Pilocarpin eine gesteigerte Harnsäureausscheidung beobachtet wird; Pilocarpin ist bekanntlich ein Mittel, welches auf die verdauenden Drüsen als Reiz einwirkt. (Journ. of Biol. Chem. **22**. 215 bis 231. August. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

W. L. Gaines, *Ein Beitrag zur Physiologie der Lactation.* Die Transfusion von Blut aus einer trächtigen Ziege in eine milchende Ziege hemmt vorübergehend die Milchsekretion. Placenta- u. Mammaextrakte einer trächtigen Kuh haben einen ähnlichen Einfluß. Beim Mammaextrakt scheint hinterher sich ein beschleunigender Einfluß geltend zu machen. Die Bluttransfusion von einer frischen gutmilchenden Ziege auf

eine schlecht milchende verursacht keine Verbesserung der Milchsekretion. — Pituitrin übt eine muskuläre Wrkg. auf die aktive Milchdrüse aus, indem es eine Zusammenziehung der Milchgänge unter Herauspressen von Milch veranlaßt. Auch bei fehlender Zirkulation wirkt Pituitrin so auf die excidierte Drüse. Die Menge der herausgedrückten Milch ist abhängig von der in den Mammis vorhandenen, der Anschein einer echten Sekretion ist nicht gegeben. Die nichtmilchende Drüse selbst in vorgeschrittener Gravidität ist unempfindlich für Pituitrin. — Saugen, Melken oder Einführen einer Kanüle in die Zitze ruft eine Reflexwirkung der Drüsenmuskulatur und das Herausdrücken von Milch hervor. Es besteht eine Latenszeit von 35—65 Sekunden. Melken wirkt stärker wie die Einführung der Kanüle, Saugen wieder stärker wie Melken, und die direkte Einw. von Pituitrin in manchen Fällen stärker wie Saugen. Das Ausfließen der Milch kann durch Anästhesie verhindert werden. Die thermischen und mechanischen Effekte des Saugens sind in ihrer Reflexwirkung stark beeinflußt durch psychische Momente. — Die interne Kapazität der Mamma der Ziege ist größer als das auf einmal abgemolkene Volumen Milch, und der Euter schrumpft während des Melkens ungefähr um das ausgemelkte Volumen Milch. Praktisch ist also alle Milch im Momente des Melkbeginnens in der Drüse vorhanden, und wird durch die Reflexkontraktion der Drüsenmuskulatur auf den Reiz des Melkens hin ejiciert. — Filtration der Milch durch ein Papierfilter trennt sie in Fraktionen von verschiedenem Fettgehalt, die der Vormilch und der Nachmilch ähnlich sind. Eine physikalische Filtration im Euter mag zum Teil die Ursache sein für das Ansteigen des Fettgehaltes während des Melkens. (Amer. Journ. Physiol. **38**. 285—312. 1/8. [29/6.] University of Chicago.) FRANCK.

George P. Denny und **George R. Minot**, *Der Ursprung des Antithrombins.* Das Antithrombin wird in der *Leber* gebildet. Venöses Blut aus der Leber, Milz, Nieren u. Darm enthält nicht wesentlich mehr Antithrombin als das Blut aus der Jugularisvene. Ruft man eine Stauung in diesen Organen hervor, so zeigt allein das Leberblut einen höheren Antithrombingehalt. Durchströmt man die Leber mit defibriniertem Blut, so vermehrt sich das Antithrombin im Perfusat. Durchblutung des Kopfes, der Milz u. der Hinterbeine führte im allgemeinen zu einer Abnahme des Antithrombins. Verss., die Leber durch Galle, Gallensalze, Sekretin oder elektrische Reizung zu einer B. von Antithrombin zu bringen, verliefen negativ. Injektion kleiner Mengen von Thrombin in den Pfortaderkreislauf führte zu einer kleinen Antithrombinvermehrung. Hunde mit Phosphorvergiftung und Leberzerstörung zeigten einen deutlichen Antithrombinabfall und verminderten Fibrinogengehalt. (Amer. Journ. Physiol. **38**. 233—47. 1/8. [17/5.] JOHNS HOPKINS Medical School.) FRANCK.

D. R. Hooker, *Die Durchströmung der Säugetiermedulla: Die Einwirkung von Calcium und Kalium auf die respiratorischen und kardialen Zentren.* Die Medulla des Hundes kann längere Zeit mit einer Salzlsg., die rote Hundeblutkörperchen enthält, durchströmt werden, u. die kardialen u. respiratorischen Zentren behalten dabei für 2 Stdn. und länger ihre Funktionsfähigkeit. Vf. beschreibt einen zur Durchlüftung des Blutes geeigneten App. Der Effekt einer Lsg., die Ca und K, ersteres aber überwiegend enthält, besteht in Reizung des Atemzentrums und Beschleunigung des Herzschlages; umgekehrt wird bei Überwiegen des K das respiratorische Zentrum gehemmt und die Herztätigkeit verlangsamt. Nach Durchschneiden der Acceleratoren verursacht Steigerung des Kaliums ausgesprochene Herzverlangsamung, während Steigerung des Calciums leichte Herzbeschleunigung zur Folge hat. Durchschneidung der Vagi wirkt ähnlich, nur ist die Herzbeschleunigung beim Ca markant, und die Hemmung beim Ca nur leicht. Diese Resultate

sind nicht der unvollständigen Isolierung der Medulla zuzuschreiben. (Amer. Journ. Physiol. **38**. 200—8. 1/8. [10/6.] JOHNS HOPKINS University.) FRANCK.

A. L. I. Maxwell und **A. C. H. Rothera**, *Die Wirkung von Pituitrin auf die Sekretion der Milch.* Die Injektion von Hypophysenextrakt bewirkte an Ziegen und Kühen eine längere Zeit dauernde Zunahme der Milchsekretion, welche einer wahren Sekretionsförderung und nicht bloß einer kontrahierenden Wrkg. auf die glatte Muskulatur der Drüse zuzuschreiben ist. An Katzen konnte gezeigt werden, daß auch der Saugakt eine wahre Sekretionsförderung der Mamma bewirkt. (Journ. of Physiol. **49**. 483—91. 31/8. Melbourne. Biochem. Abt. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Medizinische Chemie.

Douglas Cow, *Diurese, eine Funktion der Hypophyse.* Die nach Injektion von Duodenalextrakt eintretende Diurese (vgl. S. 669) wird durch onkometrische Nierenmessungen, durch Messung der Stromgeschwindigkeit in situ durchströmter Nieren, durch Verss. an hypophysektomierten Tieren einer näheren Analyse unterworfen. Injiziert wurden: 1. Extrakt von Duodenalschleimhaut mit Ringerlsg., 2. Extrakt von Duodenalschleimhaut, der vorher $1^1/_2$—4 Stdn. a) durch das ganze Tier, b) durch den Kopf-Halskreislauf, c) Halskreislauf, d) Kreislauf der Hinterglieder zirkuliert war, 3. Ringerlsg., die wie sub 2 zirkuliert hatte, 4. oxygenierter Ringerlösungextrakt von Duodenalschleimhaut, 5. Ringerlösungextrakte von Hypophyse, Schilddrüse und Pankreas. Die Resultate führen zu folgender Auffassung der Diurese: Die durch den Mund aufgenommene Fl. wird im Darm mit einer in der Darmschleimhaut enthaltenen Substanz resorbiert; diese reizt die Hypophyse zur vermehrten Sekretion, was schließlich Diurese zur Folge hat. (Journ. of Physiol. **49**. 441—51. 31/8. Cambridge. Pharmakol. Lab.) GUGGENHEIM.

Vladislav Švestka, *Die Urochromogenreaktion Weiß im Harn bei Typhus abdominalis.* (Vortrag, gehalten am Feldärztlichen Abend in Mähr.-Ostrau 15. Sept. 1914.) Vergleichende Bestst. ergaben, daß die EHRLICHsche Diazork. und die WEISZsche Probe in allen Fällen dieselben Ergebnisse zeigten. Bei Typhusfällen, welche als solche erst am Ende der zweiten Woche bakteriologisch festgestellt wurden, waren die Proben schon in der ersten Woche positiv. Derselbe Ausfall beider Rkk. zeigte sich bei drei Paratyphus B-Fällen. Die WEISZsche Probe ist als ein wertvolles Hilfsmittel für die Typhusdiagnose zu betrachten. (Wien. klin. Wchschr. **28**. 1054—55. 30/9. Mähr.-Ostrau. Epidemielab. d. K. u. K. Reservespitals.) BORINSKI.

A. Begun, **R. Herrmann** und **E. Münzer**, *Über Acidosis und deren Regulation im menschlichen Körper.* Selbstverss. von BEGUN und HERRMANN zeigten, daß bei Zufuhr von HCl mit sonst gleicher Nahrung der NH_3-Gehalt des Harnes steigt, der CO_2-Gehalt der Alveolarluft aber sich nicht wesentlich ändert. Mit dieser Beobachtung bezüglich NH_3 stimmen klinische Erfahrungen überein, nach denen NH_3 schon früher als Säureindicator angesprochen wurde. Da der CO_2-Gehalt der Alveolarluft als Maß der CO_2-Spannung im Blute zu gelten hat, so ergibt sich, daß SS. zunächst diese Spannung nicht ändern, daß also ihre Verminderung nicht ohne weiteres, wie die Theorie von PORGES, LEIMDÖRFER und MARKOVICI (Ztschr. f. klin. Med. **73**. Heft 5 u. 6) verlangt, als Maß der Acidosis gelten kann. Erst bei andauernder Acidosis sinkt der CO_2-Gehalt des venösen Blutes infolge der schließlich eintretenden Verarmung an CO_2-Bindern, vielleicht auch infolge Gewebsveränderung; ob und wieweit die Atmung daran beteiligt ist, müssen weitere

Unterss. lehren. Ein solches Sinken kann auch ohne jede Säuerung eintreten. (Biochem. Ztschr. **71**. 255—67. 4/10. 20/6.] Prag. Handelsspital.) SPIEGEL.

W. Schürmann, *Die bakteriologische Diphtheriediagnose, mit besonderer Berücksichtigung neuerer Forschungsergebnisse.* Ein Überblick über den augenblicklichen Stand der Diphtheriediagnose. (Hygien. Rdsch. **25**. 729—45. 15/10. Halle a. S.) BORINSKI.

Levy, *Gonorrhoebehandlung mit Optochin.* Die Verwendung von Optochin zur Behandlung der Gonorrhoe wird empfohlen. (Berl. klin. Wchschr. **52**. 1097—98. 18/10. Köln-Bayenthal.) BORINSKI.

Pharmazeutische Chemie.

Christian Petri & Co., *Petrintabletten.* Zu der Analyse von C. MANNICH und B. KATHER (S. 802) bemerkt die darstellende Firma, daß bei der Herst. der Tabletten sehr wohl Kastanienauszüge, bezw. Blüten, Schalen und Blätter der Kastanie verwendet würden, und daß der gefundene Sand nur aus dem Kastanienmaterial stammen könne und in Zukunft durch sorgfältiges Sieben ferngehalten werden solle. Hierauf erwidert C. MANNICH, daß unter Kastanienauszug keine zerkleinerten Teile der Kastanie zu verstehen seien, daß unter den in den Tabletten gefundenen Vegetabilien Elemente enthalten gewesen seien, die nicht der Kastanie angehörten, und daß die neuerdings untersuchten Tabletten wiederum mit Sand verunreinigt gewesen seien. (Apoth.-Ztg. **30**. 438. 7/8.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich und B. Kather, *Combustin.* Das von der Chemischen Fabrik zu Fährbrücke in Sachsen unter der Bezeichnung „Winters Heilsalbe Combustin" vertriebene Prod. besteht zu etwa 54% aus einer aus Vaseline und einem wachsartigen Stoff bereiteten Grundmasse und enthält 24% Stärke, 2% einer unl. Wismutverb. (vermutlich Subnitrat), 19% ZnO, 0,3% einer Aluminiumverb., ferner etwas Borsäure und, nach dem Geruch zu urteilen, etwas Perubalsam. (Apoth.-Ztg. **30**. 472. 25/8. Göttingen, Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

R. Werner, *Granulierendes Wundöl-Knoll.* Das granulierende Wundöl-Knoll ist ein aus therapeutischen Gründen nur teilweise gereinigtes Mineralöl ausgesuchter Herkunft, dem unter Befreiung von schädlich wirkenden Stoffen ein biologisch verbürgter Gehalt an wirksamen Bestandteilen belassen wurde. Nicht unangenehm riechendes, in A. nahezu unl., gelbes Öl von neutraler Rk., welches zu etwa 70% zwischen 300 und 360° sd. Teilweise hydrierte KW-stoffe sind die Hauptträger seiner Wrkg. Seine stete Gleichwertigkeit wird durch wiederholte biologische Prüfung verbürgt. Dieses Wundöl, dessen Herst. durch die Arbeiten von ROST, Heidelberg, ermöglicht worden ist, reinigt die Wunden und fördert deren festen Schluß von innen heraus. (Pharm. Zentralhalle **56**. 479—81. 2/9.) DÜSTERBEHN.

Erw. Richter, *Die Vorschriften des homöopatischen Arzneibuches zu Causticum Hahnemanni und Calcium causticum Segini.* Vf. kritisiert die Vorschriften zur Darst. der beiden homöopatischen Arzneimittel und bezeichnet sie als ungeeignet. Der Zusatz von A. zum Kalkwasser, wie er bei der Herst. des calcium causticum Segini vorgeschrieben wird, ist deshalb unangebracht, weil $Ca(OH)_2$ in A. schwerer l. ist als in W. Das Causticum Hahnemanni, bereitet durch Umsetzung von $Ca(OH)_2$ mit K_2SO_4 und Destillation des Reaktionsprod. kann, wenn chemisch reine Körper verwendet werden, nur aus dest. W. bestehen; etwa vorhandenes NH_3 und orga-

nische Substanzen können nur zufällige Verunreinigungen sein. (Apoth.-Ztg. **30**. 437—38. 7/8.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Haselhoff, *Über die Wirkung von Chlormagnesium enthaltender Endlauge von Chlorkaliumfabriken auf die Ernteerträgnisse.* Nach J. KÖNIG liegt die Schädlichkeitsgrenze chloridhaltiger Abwässer im Rieselbetrieb bei 0,5 g Chlorid in 1 l W., bei Überstauungen bei 0,7 g Chlorid + Sulfat. J. H. VOGEL (VOGEL, „Die Abwässer aus der Kaliindustrie" **1913**. 171 und: „Die Abwässer aus der Kaliindustrie, Ergänzungsheft" **1915**. 43) glaubt bei Stau- u. Überschwemmungswiesen dagegen bis zu 2,0 g $MgCl_2$ in 1 l zulassen zu dürfen. Er stützt sich hierbei hauptsächlich auf die von A. STUTZER und W. HAUPT („Dreijährige Versuche über die Wirkung von Chlormagnesium enthaltender Endlauge von Chlorkaliumfabriken auf die Ernteerträge", Berlin 1915, Verlag von P. PAREY) gefundenen Ergebnisse. Vf. unterzieht diese Arbeit einer eingehenden Kritik u. gelangt zu dem Ergebnis, daß die Verss. der genannten Autoren auf die Frage, ob die Endlauge die Ernteerträge schmälert, keine Antwort geben. (Ges.-Ing. **38**. 429—32. 18/9. Harlershausen.) BORINSKI.

T. E. Woodward, W. F. Turner und **David Griffiths**, *Die Feigendistel als Futter für Milchkühe.* Es sollten in dieser Beziehung bereits gemachte Erfahrungen durch eingehende Fütterungsverss. erweitert und bestätigt werden. Verwendet wurden 3 Arten der Feigendistel: Opuntia gommei, O. cyanella u. eine unbenannte Spielart, deren V. vermutlich auf das Deltagebiet des Rio Grande beschränkt ist. Die Verss. wurden in Brownsville, Südtexas, vom Oktober 1911 bis April 1913 ausgeführt; sie werden hinsichtlich Ausführung, Ergebnissen, Art der Unters. und Berechnung der Ergebnisse eingehend beschrieben. Die durchschnittliche Zus. des Feigendistelfutters war (%): W. 91,30, Rohprotein (N × 6,25) 0,58, Albuminoidprotein 0,29, Ätherauszug 0,12, N-freier Auszug 4,67, Rohfaser 1,16, Asche 1,76. Es ergab sich, daß die Feigendistel ein sehr wohlschmeckendes Futter für Milchkühe ist, selbst wenn sie den größeren Teil des Rauhfutteranteils betrug, u. selbst, wenn von einer Kuh am Tage 100—150 Pfund verzehrt wurden. Die Feigendistel verursachte eine Zunahme der Milchmenge, eine Abnahme des Fettgehaltes der Milch u. des gesamten erzeugten Fettes. Die Abnahme des Fettgehaltes wuchs in dem Maße, wie der Anteil der Feigendistel im Futter zunahm. Mäßige Mengen Feigendistel im Futter schienen wenig Einw. auf die Verdaulichkeit der anderen Futterbestandteile zu haben, größere Mengen setzten die Verdaulichkeit herab, wenngleich nicht in einem irgend größeren Betrage. Die Feigendistel hat eine entschieden abführende Wrkg. Allein verfüttert, befriedigt die Feigendistel nicht; eine Kuh verlor damit in 70 Tagen 30,2 Pfund Lebendgewicht. Die durchschnittlichen Verdauungskoeffizienten bei 2 Verss., bei denen nur Feigendistel verfüttert wurde, waren (%) für Trockensubstanz 61,58, Asche 38,37, Rohprotein 71,56, Rohfaser 42,98, N-freier Auszug 71,55, Ätherauszug 65,88, organische Substanz 67,21. Das Feigendistelfutter erzeugte eine starkgefärbte Butter, hatte aber keine wahrnehmbare Einw. auf Geruch und Haltbarkeit der Milch. Ein großer Unterschied hinsichtlich Zus., Schmackhaftigkeit und Nährwert war zwischen den dornigen und dornlosen Arten der Feigendistel nicht festzustellen. Am besten ist es, die Feigendistel in mittleren Mengen, 60—75 Pfund am Tag auf die Kuh, zu verfüttern; größere Mengen wirken übermäßig abführend. (Journ. of Agricultural Research **4**. 405—50. 16/8. Dept. of Agriculture, Washington, D. C. Sep. v. Vf.) RÜHLE.

A. Morgen und **C. Beger**, *Über den schädlichen, auf eine Säurevergiftung zurückzuführenden Einfluß einer ausschließlichen Haferfütterung.* Die Fütterungsverss. wurden an Kaninchen ausgeführt; sie ergaben, daß bei alleiniger Verfütterung von Hafer an Kaninchen die Tiere beständig an Lebendgewicht abnehmen und schließlich zugrunde gehen. Beigaben von Dicalciumphosphat und Natriumchlorid waren ohne Wirkung. Beigabe von Calciumcarbonat wirkte der Lebendgewichtabnahme entgegen, die Tiere nahmen an Gewicht sogar zu bei steigendem Verzehr an Hafer, gingen jedoch nach längerer Zeit ein. Eine günstige Wrkg. hatte die Beigabe von Natriumdicarbonat. Die Tiere blieben bei guter Freßlust und Gesundheit. Die Ursache der schädlichen Wrkg. alleiniger Haferfütterung liegt nach Ansicht der Vff. nicht in einem Kalkmangel, sondern vielmehr in einer Säurevergiftung, die dadurch zustande kommt, daß die im Hafer enthaltenden basischen Mineralstoffe zur Neutralisation der bei der Oxydation der Proteinstoffe gebildeten H_2SO_4 und H_3PO_4 nicht genügen. Diese Säurevergiftung kann unter Umständen auch eine Knochenerkrankung zur Folge haben. (Ztschr. f. physiol. Ch. **94**. 324 bis 336. 29/7. [3/6.] K. Württ. landwirtschaftl.-chem. Versuchsstation Hohenheim.)
PFLÜCKE.

Nicolai von Ertzdorff-Kupffer, *Nutzwert und Verdaulichkeit der Streupflanzen Juncus effusus L. und Scirpus lacustris L.* Die Analyse der beiden Pflanzen hat folgende Zahlen ergeben:

	organ. Substanz	Asche	Roh-protein	Rein-protein	Amide	Roh-fett	Roh-faser	N-freie Extraktstoffe
Juncus effusus	96,38	3,62	8,61	7,02	1,59	2,39	31,08	54,30
Scirpus lacustris	92,16	7,84	6,10	4,95	1,15	2,68	39,94	43,44

Die an Kaninchen u. Milchkühen angestellten Verss. über die Zus., Verdaulichkeit u. den Nährwert der Pflanzen u. weitere Verss. über die Wrkg. des Juncusfettes auf die Verdaulichkeit der anderen Nährstoffe des Futtermittels und der entfetteten Cocoskuchen ergaben, daß 1. die Rohfette (Ätherextrakte) eine verschiedene Wrkg. und Verdaulichkeit haben, und daß sie gegenseitig eine verbessernde oder verschlechternde Wrkg. auf die Verdaulichkeit der anderen Nährstoffe des Futters ausüben können, je nachdem sie in besser oder schlechter verdauliches Futter, als dem sie ursprünglich angehören, eingeführt werden. Die untersuchten Binsen (Juncus effusus) sind schlecht verdaulich und haben geringen Nährwert, besonders die entfetteten. Die gute Verdaulichkeit der Cocoskuchen ist (an Kaninchen) bestätigt worden. Die Möglichkeit, der Rohfettextrakt verschulde vielleicht die schlechte Verdaulichkeit von Juncus effusus, wurde zum Teil bestätigt. — An Kühen angestellte Fütterungsverss. mit Simsenheu (Scirpus lacustris L.) ergaben folgendes: Die Verfütterung verlief (6 kg pro Kopf) ohne Gesundheitsschädigung. Der Milchertrag ist im Vergleich zur Haferstrohfütterung wesentlich gefallen. Das Gewicht der Tiere ist normal geblieben. Das Butterfett zeigt, was die äußeren Eigenschaften betrifft, keine ungünstige Veränderung; die R.-M.-Z., KZ. sind durch Simsenheu erniedrigt, die JZ. ist erhöht worden. — Die beiden Pflanzen lassen sich als Notstreu in getrocknetem u. gehäckseltem Zustande gut verwenden. Das Aufsaugungsvermögen und der *Dünge*wert waren ausreichend. (Landw. Jahrbb. **48**. 529—87. 20/9. Riga.)
SCHÖNFELD.

Analytische Chemie.

Armand Gautier, *Über die Bestimmung von Kohlenoxydspuren in der Luft.* Vf. macht im Anschluß an die Veröffentlichungen von GRAHAM und WINMILL (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1996; C. **1914**. II. 1287) geltend, daß er diese

Methode bereits 1898 ausgearbeitet und bekannt gegeben habe. (Bull. Soc. Chim. de France [4]. **17**. 256—60. 5/5.) DÜSTERBEHN.

J. F. Mc Clendon, *Neue Wasserstoffelektroden und Schnellmethoden zur Bestimmung der [H^+]-Ionenkonzentrationen.* Die MICHAELISsche Methode der [H^+]-Ionenkonzentrationsbest. wird so modifiziert, daß eine Best. in 2—3 Minuten erfolgen kann. Eine Elektrode, die vom O_2 des Oxyhämoglobins und der CO_2 herrührende Fehler ausschließt, wird beschrieben. Einzelheiten hierüber wie über das Potentiometer, das an Stelle des Millivolts direkt die [H^+]-Konzz. abzulesen erlaubt, sind im Original nachzulesen. (Amer. Journ. Physiol. **38**. 180—85. 1/8. [8/5.] University of Minnesota.) FRANCK.

J. F. Mc Clendon, *Ein Potentiometer mit direkter Ablesung zum Bestimmen von [H^+]-Ionenkonzentrationen.* Die Beschreibung des App. muß im Original eingesehen werden. (Amer. Journ. Physiol. **38**. 186—90. 1/8. [14/5.] University of Minnesota.) FRANCK.

J. F. Mc Clendon, *Aciditätskurve des Magens und Duodenums von Erwachsenen und Kindern, erhalten durch eine verbesserte Methode der H-Ionenkonzentrationsbestimmung.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Acidität des Magens vom Erwachsenen steigt schnell während der anderthalb bis drei Stunden nach dem Essen, danach bleibt sie stehen, bis fast alle Speise den Magen verlassen hat. Je schwerer die Speise und je proteinreicher, um so geringer ist die Geschwindigkeit der Aciditätssteigerung, doch sprechen auch individuelle Unterschiede mit. Die Höhe der Acidität ist durchaus individuell. Der Duodenalinhalt vom Erwachsenen ist schwach alkal., die [H^+]-Konzentration ist unter 0,00000002.

Die Acidität des kindlichen Magens (im ersten Monat) steigt langsam in der Zeit von 15 Min. bis 1 Stde. nach dem Nähren, steigt dann aber schnell, bis der Magen leer ist. Nach 4 Stdn. ist die Acidität die gleiche wie beim Erwachsenen. Sie reicht aus, um das Pepsinogen zu aktivieren, aber die zurückbleibende Menge Milch ist so gering, daß die peptische Verdauung unbedeutend erscheint. Das infantile Duodenum ist stärker sauer als durchschnittlich der Magen. Pepsin ist gleichfalls vorhanden, so daß peptische Verdauung stattfindet. (Amer. Journ. Physiol. **38**. 191—99. 1/8. [14/5.] Minnesota.) FRANCK.

P. Medinger, *Nachweis und Schätzung kleinster Mengen Phosphorsäure, besonders im Trinkwasser.* Zum *Nachweis von Phosphorsäure* eignet sich das folgendermaßen bereitete Reagens: Fein filtrierte Lsg. von 40 g *Ammoniummolybdat* in 100 ccm dest. W. wird unter kräftigem Umschütteln mit etwa 80 ccm einer gesättigten wss. Lsg. von *Strychninnitrat* versetzt, bis die entstehende Trübung durch Umschütteln nicht mehr verschwindet. Diese Lsg. gießt man zu einem gleichgroßen Vol. konz. Salpetersäure (D. 1,4), läßt über Nacht stehen u. füllt auf Tropfflaschen. Zur Prüfung des W. auf Phosphorsäure gibt man in ein Reagensglas 20 Tropfen Reagens u. dann schnell 10 ccm des W. u. schüttelt schnell um. Aus einer Tabelle ist je nach der Art der Trübung der Gehalt des W. an mg P_2O_5 im Liter zu entnehmen. Die Grenze der Empfindlichkeit dieser Rk. liegt bei einem Gehalt des W. an P_2O_5 im Liter bei 0,0001 g. Durch zeitweiligen Zusatz von einigen Tropfen Strychninnitratlsg. wird das Reagens sehr haltbar. Die Rk. läßt sich auch z. B. zur Best. von Phosphorsäure in einem eingedickten Süßwein verwerten. (Chem.-Ztg. **39**. 781—82. 16/10. Bakteriolog. Staatslab. Luxemburg.) JUNG.

Robert W. Coltman, *Jodidmethode zur Bestimmung von Kupfer in Gegenwart von Zinn.* Eine nicht mehr als 0,25 g Cu entsprechende Menge der Probe wird

im 500 ccm-Erlenmeyer unter Aufsatz eines kleinen Trichters mit 15 ccm HNO_3 (2 : 1) bis zur Zers. gekocht, mit 3 ccm H_2SO_4 (vorher mit W. verd.) versetzt und im offenen Kolben abgedampft bis zur Krystallisation. Nach dem Erkalten in 25 ccm W. gelöst und abermals zur Entfernung von NO_2 abdampfen. Lösen in 50 ccm k. W., zugeben von 25 ccm W., 10 ccm 40%ig. KJ-Lsg. und titrieren mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. Enthielt die Probe Pb, so bleibt dieses als $PbSO_4$ ungelöst. In diesem Falle zeigt sich der Endpunkt der Titration durch die B. von gelbem Bleijodid an. Antimon- und Eisensalze hindern die Best. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 764—66. September. [28/5.] Cleveland. Ohio.) GRIMME.

W. B. D. Penniman und **W. W. Randall**, *Schnellmethode zur Bestimmung ätherischer Öle in Alkohol.* (Chem. News **112**. 42. — C. **1915**. I. 920.) JUNG.

E. Lehmann, *Zur Wertbestimmung von Insektenpulver.* Vf. weist im Anschluß an die Kritik FROMMES (S. 726) darauf hin, daß die Pollenzählmethode TROTTNERS nicht als die einzig zuverlässige, sondern als eine besonders einfache, die anderen Verff. ergänzende Wertbestimmungsmethode zu betrachten sei, welche in erster Linie imstande sei, das sicher Minderwertige auszuschalten. (Apoth.-Ztg. **30**. 458—59. 18/8. Tübingen.) DÜSTERBEHN.

F. W. Sjöström, *Darstellung und Prüfung gelber Quecksilberoxydsalbe.* Eine Salbe mit einem Gehalt von 10% HgO stellt man in der Weise dar, daß man 100 Tle. $HgCl_2$ in üblicher Weise mit 50 Tln. NaOH umsetzt, den Nd. mit W. chloridfrei wäscht, ihn abtropfen läßt, bis er die Konsistenz einer weichen Salbe erreicht hat, mit 100 Tln. Lanolin und so viel weißer Vaseline verreibt, bis der Gehalt an HgO 10% beträgt. Letzteren ermittelt man wie folgt. Man löst 1 g der Salbe in 25 ccm Ä., gibt 25 ccm 10%ig. KJ-Lsg., 20 ccm $^1/_{10}$-n. HCl und 1 ccm Phenolphthaleinlsg. hinzu und titriert unter kräftigem Schütteln mit $^1/_{10}$-n. Natronlauge zurück. 1 ccm $^1/_{10}$-n. HCl = 0,010 83 g HgO. Der Best. liegt folgende Rk. zugrunde: $3\,KJ + HgO + H_2O = KHgJ_3 + 2\,KOH$.

Die von A. RÜDISÜLE angegebene Methode zur Gehaltsbest. von Ungt. Hydrarg. oxydat. flav. ist analytisch nicht ganz einwandsfrei. Die der Best. angeblich zugrunde liegende Rk.: $HgO + J_2 = HgJ_2 + O$ tritt beim Schütteln der Salbe mit überschüssiger w. $^1/_{10}$-n. Jodlsg. nicht ein. Vielmehr spielt sich folgender chemischer Vorgang ab:

$$3\,KJ + HgO + H_2O = KHgJ_3 + 2\,KOH;\quad 6\,KOH + 3\,J_2 = 5\,KJ + KJO_3 + 3\,H_2O.$$

Die Methode gibt etwas zu hohe Resultate. (Pharmaz. Ztg. **60**. 554—55. 25/8.) DÜSTERBEHN.

A. C. Fieldner und **Alex L. Feild**, *Die Schmelzbarkeit von Kohlenaschen in Mischungen von Wasserstoff und Wasserdampf.* In Verfolg früherer Verss. (vgl. S. 440) haben die Vff. die Einw. von H und Wasserdampf auf die Schmelzbarkeit von Kohlenaschen studiert. Die Einw. findet vor allem an den Fe-Verbb. statt. H allein bewirkt Reduktion bis zum metallischen Fe., Mischungen mit bis zu 30% Wasserdampf erzeugen Fe_2O_3, Steigerung des Dampfzusatzes beschleunigt die B. von Ferrosalzen, welche die Schmelztemp. erheblich heraufsetzen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 742—47. September. [22/6.*] Pittsburgh. PA. Chem. Lab. d. Bureau of Mines.) GRIMME.

Technische Chemie.

Frank S. Washburn, *Der Cyanidprozeß.* Der Vf. bespricht die verschiedenen Verff. der *Luftstickstoffverwertung* und weist darauf hin, daß durch Schmelzen von Cyanamidcalcium mit Steinsalz u. Auslaugen Cyanidlaugen erhalten werden können, die für die *Edelmetallgewinnung* wertvoll sind. (Chem. News **112**. 19—22. 9/7. u. 27—29. 16/7.) JUNG.

W. M. H. Waggaman, *Die Fabrikation saurer Phosphate.* Es werden ausführlich die Schwierigkeiten behandelt, welche sich bei der Fabrikation *saurer Phosphate* dadurch bieten, daß bestimmte Verunreinigungen der Rohmaterialien beseitigt werden müssen, da diese mit Schwefelsäure auch reagieren und dadurch die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Endprod. beeinflussen. Die Darst. sauren u. zweifach sauren Phosphats wird beschrieben. (Chem. News **111**. 296—99. 18/6. 306—9. 25/6.; **112**. 7—10. 2/7. u. 18—19. 9/7.) JUNG.

O. Bauer, *Untersuchungen über Lagermetalle: Antimon-Blei-Zinn-Legierungen.* (Auszug aus der Arbeit von HEYN und BAUER, Beiheft der Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes, Februar 1914.) Die in der Technik verwendeten *Pb-Sn-Sb-Lagermetalle* lassen sich in 3 Hauptgruppen einteilen: Legierungen mit geringem (0—22% Sn, 5—25% Sb, 58—88% Pb), mittlerem (33 bis 55% Sn, 8—26% Sb, 35—56% Pb), hohem Sn-Gehalt (68—85% Sn, 0—17% Sb, 6—24% Pb); bei allen 3 Gruppen kommen Cu-Zusätze (1—7% Cu; meist auf Kosten des Sb-Gehaltes) vor. Es wurden untersucht chemisch die Ausgangsstoffe Sn, Sb und Pb, thermisch und mikroskopisch das *ternäre Zustandsdiagramm Sn-Sb-Pb*, ferner die *Festigkeitseigenschaften* (Kugeldruckhärte, Schlagfestigkeit, Zusammendrückbarkeit) der Sn-Sb-Pb-Legierungen, sowie der *Einfluß eines Cu-Zusatzes* auf Saigerung, Gefüge, F. und mechanische Eigenschaften. Das von LOEBE Metallurgie **8**. 7; C. **1911**. I. 799) gegebene Zustandsdiagramm Sn-Sb-Pb wird im wesentlichen bestätigt. Sb und Sn bilden miteinander Mischkrystalle von 0 bis ca. 10%, 47—50% und ca. 90—100% Sn; Pb und Sn bilden Mischkrystalle von 0—18% Sn. Binäre eutektische Punkte [Pb + Sb] bei 245° und 13% Sb; [Pb-Mischkrystall + Sn] bei 181° und 64% Sn; [Sn-Mischkrystall + 50%ig. Sb-Mischkrystall] bei 243° und 92% Sn; binärer Übergangspunkt der beiden Sb-reichen Mischkrystalle bei 420° und 50% Sb; ternäre Übergangspunkte mit Blei und den beiden Sb-reichen Mischkrystallen bei 222°, sowie 10% Sn und 10% Sb; mit den Mischkrystallen von Pb, Sn und Sb bei 184°, sowie 53,5% Sn und 4% Sb.

Bei den für die Verwendung als Lagermetall in Betracht kommenden Legierungen mit weniger als 25% Sb wird durch steigenden Sn-Gehalt die Neigung, sich bei langsamer Abkühlung während der Erstarrungsperiode zu entmischen (zu saigern), erheblich vergrößert. Diese Neigung erreicht bei mittleren Sn-Gehalten ein Höchstmaß, um dann bei weiterem Steigen des Sn-Gehaltes wieder etwas zurückzugehen. Die Neigung zum Saigern wird dadurch zustande gebracht, daß die zuerst sich ausscheidenden, harten, würfelartigen, Sb-reichen Krystalle wegen ihrer geringen D. in der schweren Pb-reichen Mutterlauge nach oben schwimmen. — Die Kugeldruckhärte der Legierungen erreicht bei etwa 30% Sn und 60% Sb ein deutliches Maximum. Durch Anlassen auf 150° werden die Sn-reichen Legierungen härter, die Pb-Sb-reichen weniger hart. Während im allgemeinen mit steigender Härte die Sprödigkeit der Legierungen rasch wächst, zeigen die Legierungen mit weniger als 25% Sb selbst bei verhältnismäßig hohen Härtegraden keine Anzeichen von Sprödigkeit bei stoßweiser Beanspruchung.

Die wesentlichste Wrkg. des Cu-Zusatzes, die sich schon bei 2—3% Cu deutlich zu erkennen gibt, ist die Verhinderung der Saigerung, indem sich bei der Erstarrung zunächst ein neuer, Cu-reicher Gefügebestandteil in Gestalt dünner Nadeln ausscheidet, welcher innerhalb des noch fl. Legierungsrestes infolge des höheren Erstarrungspunktes ein Gerippe bildet, das das Aufsteigen der leichten Sb-reichen Würfel verhindert. — Zum Schluß gibt Vf. eine Zusammenstellung von Literaturangaben über die Zus. von Lagermetallen mit vorwiegendem Gehalt an Pb-Sn-Sb. (Stahl u. Eisen **35**. 445—50. 29/4. 553—58. 27/5. Charlottenburg.) GROSCHUFF.

Carleton Ellis und **A. A. Wells**, *Pontianak (Jellutong)-Kautschukharz.* Das seit einiger Zeit in ziemlichen Mengen aus Sarawak, Borneo, Sumatra und dem malayischen Archipel in den Handel kommende Jellutongharz enthält in runden Zahlen 10% Kautschuk, 20% Harz und 70% Feuchtigkeit und Verunreinigungen. Das nach dem Abscheiden des Kautschuks verbleibende Harz, eine hellgelbe, krümlige M. ist nach Verss. der Vff. am besten in Bzl. l. und kann mit Vorteil als Zusatz zu Zement und Beton benutzt werden, da es von Alkalien so gut wie gar nicht angegriffen wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 747—50. September. [14/4.] Montclair. New Jersey.) GRIMME.

A. M. Mc Afee, *Die Verwertung hochsiedender Petroleumöle durch Behandeln mit Aluminiumchlorid und die Herstellung von Gasolin als Nebenprodukt.* Nach Verss. des Vfs. werden hochsiedende Petroleumdestillate, welche sonst wenig ausnutzbar sind, bei der Dest. mit wasserfreiem $AlCl_3$ in niedrig sd. gespalten. Ungesättigte KW-stoffe entstehen dabei nicht. Die als Nebenprod. abfallende Kohle bildet in der Dest.-Blase keine harte, kompakte M., sondern einen körnigen Koks. Zur Wiedergewinnung des $AlCl_3$ wird letzteres aus dem Koks durch Behandeln mit W. oder Dampf extrahiert. Als Hauptprodd. der Spaltung entstehen Gasolin (der größte Anteil) und Kerosin. Vf. erläutert seine Methode an tabellarisch belegten Verss. mit 3 Rohölen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 737—41. Sept. [25/8.*] Bayonne. New Jersey. The Gulf Refining Co.) GRIMME.

G. A. Burrell und **H. T. Boyd**, *Die zur Bildung explosiver Gemische in Sielleitungen nötige Menge von Gasolin.* Praktische Verss. ergaben, daß in einem Siele von 1900 Fuß Länge und 9 Fuß Weite ein Gehalt von rund 250 l Gasolin zur B. explosiver Luftgemische erforderlich ist. Die Verteilung war bei einer Einlaufgeschwindigkeit von 27 l pro Minute nach 5 Stdn. vollständig. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 750—54. September. [4/6.] Pittsburgh. U. S. Bureau of Mines.) GRIMME.

Ludwig Sieder, *Oxyliquit.* Bericht über Herst. u. Handhabung von flüssigen *Sauerstoff* enthaltenden Sprengmischungen. Als oxydabler Bestandteil dient in Kieselgur aufgesaugtes Petroleum; durch Anwendung mehrerer, übereinander gesteckter Hülsen wird einer zu raschen Verdampfung des O aus den Patronen vorgebeugt. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **10**. 165—66. 15/7. 179—80. 1/8. München.) HÖHN.

A. Voigt, *Über die Ursache der Detonationsübertragung bei Sprengstoffen.* Explosivität ist stets an die Ggw. von Atomgruppen mit niedriger Bildungswärme gebunden, welche auf Anreiz infolge Zusammenschlusses vorher getrennter Atome die zur weiteren Zers. notwendige Wärmemenge selbsttätig liefern. Umgekehrt müssen Verbb. mit niedriger Wärmetönung nicht unbedingt explosive Eigenschaften haben. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **10**. 180—82. 1/8.) HÖHN.

Patente.

Kl. 12c. Nr. 288522 vom 23/1. 1914. [4/11. 1915].

F. Fiedler, Leopoldshall-Staßfurt, *Krystallisierapparat mit Gegenstromzirkulation von Lauge und Kühlflüssigkeit*, sowie Vorrichtungen zum ständigen Abschaben und Abfördern der Krystalle, gekennzeichnet durch etwa gleich große benachbarte Zellen, die in wechselnder Reihenfolge von Lauge und Kühlfl. durchflossen werden, und von denen die für die Zirkulation der Kühlfl. bestimmten mit Rührflügeln versehen sind.

Kl. 12i. Nr. 288523 vom 5/12. 1914. [1/11. 1915].

Werner Esch, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von für kohlensaure Bäder verwendbarem, aus Natriumdicarbonat und primärem Natriumphosphat bestehendem Gemisch.* Es wurde beobachtet, daß fein gemahlenes, krystallisiertes, sekundäres *Natriumphosphat* beim Überleiten kohlensäurehaltiger Gase von möglichst nicht über 50° unter beträchtlichem Krystallwasserverlust große Mengen von Kohlensäure aufnimmt und ein für die Anwendung zu h. Kohlensäurebädern verwendbares Kohlensäurebadesalz bildet.

Kl. 12k. Nr. 288496 vom 17/2. 1914. [1/11. 1915].

Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m. b. H., Neubabelsberg, *Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus den Elementen unter Benutzung von Katalysatoren*, dadurch gekennzeichnet, daß Chromoxyd als Kontaktträger in der 10—20-fachen Menge des Katalysators für sich allein oder in Mischung mit anderen Unterlagen Verwendung findet. Das Chromoxyd wird zweckmäßig in der Weise dargestellt, daß man reine Chromsäure durch Glühen an der Luft in Chromoxyd überführt. Den Katalysator verteilt man in geeigneter Weise, z. B., indem man Chromoxyd mit der wss. Lsg. eines Salzes des Kontaktmetalles tränkt. Die Kontaktmasse wird hierauf im reinen, trockenen Stickstoff-Wasserstoffstrom getrocknet u. dann in dem Kontaktofen bei erhöhter Temp. (gegebenenfalls unter Druck) zur Katalyse benutzt. Verteilt man die gleiche Menge von beispielsweise Rutheniumchlorid auf der 20-fachen Menge Uranoxyd, Vanadinsäure, Asbest, Ceroxyd, Thoroxyd u. ähnlichen Körpern, so erhält man bei 500—600° nur verhältnismäßig geringe Mengen Ammoniak. Die Ausbeute steigt aber auf das 10—20-fache, wenn statt der erwähnten Substanzen Chromoxyd als Unterlage gewählt wird. Ganz analog dem Rutheniumchlorid verhalten sich Osmiumchlorid, Iridiumchlorid, Rhodiumchlorid. Das für die Ammoniaksynthese bisher wenig wirksame Platin wird zu einem brauchbaren Katalysator bei etwa 600°, wenn es als Platinchlorid auf der 10—20-fachen Menge Chromoxyd verteilt im Kontaktofen Verwendung findet.

Kl. 12k. Nr. 288497 vom 1/5. 1914. [3/11. 1915].

Johannes Schulte, Berlin-Wilmersdorf, *Sättigungsgefäß zur Gewinnung von Ammoniumsulfat aus Destillations-, bezw. Generatorgasen, sowie aus ammoniakhaltigen Dämpfen*, dadurch gekennzeichnet, daß zur Einleitung des Gases ein mit dem unteren Ende in die Absorptionsfl. eintauchendes, ummanteltes Rohr, das bis unterhalb des Flüssigkeitsspiegels reicht, angeordnet ist zum Zweck, in dem zwischen Gaszuführungs- u. Mantelrohr gebildeten Hohlraum eine Waschung durch Blasensprudelung bis zum Überlauf zu bewirken.

Kl. 12k. Nr. 288524 vom 24/3. 1914. [4/11. 1915].

Adolf Heckert, Kochel a/See, O.-B., *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak mittels der aus den Retorten oder Kammern bei der trockenen Destillation von Kohle*

nach deren Vergasung ausgestoßenen glühenden Koksmassen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die in an sich bekannter Weise in einem geschlossenen Behälter eingeführten Koksmassen gleichzeitig Wasserdampf und freien Stickstoff enthaltende Gase einwirken läßt. Zweckmäßig werden statt reinem Stickstoff Rauchgase in gereinigtem Zustande verwendet.

Kl. 12n. Nr. 288498 vom 14/7. 1914. [1/11. 1915].

Wilhelm Buddeus, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung eines aus einem Gemisch von Natriumsulfit- und Natriumhydratlösung bestehenden Fällungsmittels für Zink aus zinkhaltigen Laugen jeder Art*, dadurch gekennzeichnet, daß die aus den Laugen gewonnenen Natriumsulfatlsgg. mittels Kalk u. Schwefeldioxyd in Natriumbisulfit und unl. Calciumsulfat umgesetzt werden, der Gips von der Lsg. getrennt, u. die Lsg. darauf mit überschüssigem Kalkhydrat zwecks Gewinnung des Fällungsmittels für die Zinklaugen gekocht wird, worauf das gleichzeitig gebildete Calciumsulfit zur wiederholten Gewinnung von Natriumbisulfit mit Natriumsulfatlsg. und schwefliger S. weiterbehandelt wird.

Kl. 12o. Nr. 288087 vom 16/4. 1914. [21/10. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 285828; C. 1915. II. 508.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von geschmacklosen Cholsäureverbindungen*, darin bestehend, daß man hier die *Cholsäure* anstatt mit Essigsäureameisensäureanhydrid mit *Ameisensäure* in Ggw. oder Abwesenheit von Kondensationsmitteln behandelt. Bei dieser Rk. treten je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Mengen Ameisensäure in die Cholsäure ein. Die neuen Verbb. sind weiße Pulver, die sich aus verd. A. oder Eg. umkrystallisiereren lassen. Sie sind l. in A., Eg. und Bzl. und liefern schwerlösliche Bariumsalze. Ein Prod., das etwa 15% Ameisensäure enthält, schm. gegen 100°, ein Prod. mit etwa 24% Ameisensäuregehalt schm. bei 190°.

Kl. 12p. Nr. 287959 vom 25/4. 1913. [13/10. 1915].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von flüssigen Estern der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure und ihrer Derivate.* Führt man die *2-Phenylchinolin-4-carbonsäure* oder ihre Derivate in die entsprechenden Isoamylester über, so erhält man Verbb., die sich infolge ihrer öligen Beschaffenheit und Resorptionsfähigkeit besonders zu Einreibungen in die Haut bei denjenigen Krankheitszuständen eignen, bei denen die 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure u. ihre Derivate Anwendung finden. Die Veresterung erfolgt in der üblichen Weise. — *2-Phenylchinolin-4-carbonsäureisoamylester*, hellgelbes Öl, Kp_2 235—240°; ll. in Ä. und A. — *6-Methyl-2-phenylchinolin-4-carbonsäureisoamylester*, goldgelbes Öl, $Kp._7$ 263°; in Ä., A., Bzl. l., mit Olivenöl mischbar. — *8-Methoxy-2-phenylchinolin-4-carbonsäureisoamylester*, goldgelbes Öl, $Kp._{18}$ 284—286°.

Kl. 85a. Nr. 288333 vom 14/2. 1914. [28/10. 1915].

Carl Theodor Thorssell, Göteborg, und **Harald Ludwig Reinhold Lundén**, Stockholm, *Verfahren und Vorrichtung zum Eindampfen und Destillieren von Wasser und ähnlichen Flüssigkeiten*, dadurch gekennzeichnet, daß das Eindampfen und Destillieren bei dem Druck und der Temp. geschieht, die dem kritischen Zustand der Fl. entsprechen, zum Zwecke, die Zuführung der sonst erforderlichen Verdampfungswärme zu vermeiden. Zweckmäßig wird die nach der Dest. fortdauernd unter hohem Druck stehende Fl., bezw. ein Teil derselben als Treibmittel für das Einpressen neuer Fl. benutzt, so daß die Energie der ersteren verwertet wird, um die neuzugeführte Fl. in den kritischen Zustand zu versetzen.

Schluß der Redaktion: den 15. November 1915.