

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Prof. Dr. A. Hesse.

Stellvertr. Redakteur: Dr. E. Förster.

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.



Ständige Mitarbeiter: Dr. E. ALEFELD in Leipzig. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Tirschenreuth i. Bayern. — Dr. P. BORINSKI in Berlin. — Dr. G. BÜGGE in Leipzig. — Dr. H. BUSCH in Frankfurt a. M. — Prof. Dr. A. BYK in Charlottenburg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Prof. Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. W. M. FISCHER in Riga. — Dr. A. FRANZ in Berlin. — Dr. E. FRÖHLICH in Riga. — Dr. C. GRIMME in Hamburg. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. M. GUGGENHEIM in Grenzach (i. Baden). — Dr. J. HELLE in New York. — Dr. K. HENLE in Rudolstadt. — Dr. F. HÖHN in Berlin. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. ELISE JUNG in Adlershof b. Berlin. — Dr. M. KEMPE in Berlin-Wilmersdorf. — Reg.-Rat Dr. MAI in Berlin. — Prof. Dr. J. MEYER in Breslau. — Dr. M. PFLÜCKE in Nowawes bei Potsdam. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Dr. O. RIESSER in Frankfurt a. M. — Dr. P. RONA in Berlin. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Stettin. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. H. SCHÖNFELD in Berlin-Wilmersdorf. — Prof. Dr. L. SPIEGEL in Charlottenburg. — Dr. H. STEINHORST in Aussig. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLMAND in Schierstein a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

88. Jahrgang (5. Folge. 21. Jahrgang) 1917. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 40 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Schaffer (F.) u. Gury (E.), App. für die Wasserbest. in Lebensmitteln 357.
Mazzaron (A.), Laboratoriumsapparat zur automatischen Filtration 357.
Magnanini (G.) u. Venturi (A.), Verbesserung des Hofmannschen Endiometers 357.
Parker (H. G.), Tiegelgabel 357.
Holmes (H. N.), Dialysator für Übungszwecke 357.
Neumann (K.) u. Spallart (R. v.), App. zur Extraktion des Schwefels aus dem As_2S_3 -Niederschlag 358.
Siegbahn (M.) u. Friman (E.), X-Strahlen-vakuumspektrographen 358.
Tüschien (K.), Wirkungsweise und An-

wendungsgebiet der gebräuchlichsten Zerkleinerungsmaschinen für die chemische Industrie 358.

Lippmann (E. O. v.), Zur Geschichte des Vakuumapparates 358.

Trambios (L.), Versuchsrübediffusionsbatterie 358.

Küppers (E. A.), Selbsttätige Gasdichteschreiber von Simmance und Abady 358.

Ohm (R.), Bade- und Desinfektionseinrichtung für den Feldgebrauch 358.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Vom Ausschuss für Einheiten und Formelgrößen des Vereins Deutscher Ingenieure festgesetzte Bezeichnungen 359.

Clayton (A.), Funktionen der höheren Valenzen 359.

- Turner (E. E.), Cyclische Theorie der Konstitution komplexer, anorganischer Verbb. 359.
- Bilecki (A.), Fundamentale Atomgewichte 196.
- Le Chatelier (H.) u. Bogitch (F.), Best. der Dichten fester Körper 360.
- Datta (A. K.) u. Dhar (N.), Genauigkeit von Kupfervoltametern 360.
- Freda (E.), Änderung des elektrischen Widerstandes eines der Wirkung eines Magnetfeldes unterworfenen Leiters 361.
- Krüger (F.), Abhängigkeit der Überführungszahlen von der Natur des Lösungsmittels 361.
- Krumreich (H.), Best. der Überführungszahlen des Silberions in 0,01 n. AgNO₃-Lösungen in Äthylalkohol-Wassergemischen bei 40° 361.
- Ratner (S.), Beweglichkeit des negativen Ions 362.
- Zeeman (P.), Mitführung der Lichtwellen und die Sonnenphänomene 362.
- Wright (R.), Molekulargewichtsbestimmungen in Brom nach dem Luftstromverfahren 363.

Anorganische Chemie.

- Walton (J. H.) u. Braun (A.), Einw. gelöster Substanzen auf die Krystallisationsgeschwindigkeit des Wassers. Existenz von Hydraten in Lsg. als Erklärung der verzögernden Wrkg. des gelösten Stoffes auf die Krystallisationsgeschwindigkeit des Wassers 363.
- Keyes (F. G.) u. Winninghoff (W. J.), Leitfähigkeit von Lsgg. gewisser Jodide in Isoamyl- und Propylalkohol 363.
- Ruff (O.), Plato (W.) u. Winterfeld (G.), Fluor aus Fluorwasserstoff oder anderen Fluoriden auf chemischem Wege 364.
- Brauner (B.), Fluor aus Trikalium-monohydro-ortho-fluoroplumbat auf chemischem Wege 364.
- Andersen (E. B.), Katalytische Oxydation des Ammoniaks 365.
- Langmuir (I.), Dissoziation des Wasserstoffs in Atome. Mechanismus der Reaktion 365.
- Ogg (A.) u. Hopwood (F. L.), Prüfung des kristallographischen Gesetzes der Valenzvolumina; eine Mitteilung über die kristallinische Struktur der Alkalisulfate 365.
- Linden (T. van der), Löslichkeit von Calciumsulfat in Wasser und in Zuckerlösungen 366.
- Hedvall (J. A.), Bildungs- u. Zersetzungstemp. der Carbonate von Ca, Sr, Ba und Mg beim Druck einer Atmosphäre 366. — Reaktionsvermögen im festen Zustand von Kieselsäureanhydrid mit den Oxyden von Ca, Ba und Mg 367.
- Findlay (A.), Die seltenen Erden 367.
- Friman (E.), Hochfrequenzspektren (L-Reihe) der Elemente Lutetium-Zink 367.

Organische Chemie.

- Windaus (A.), Cholesterin 367.
- Grüttner (G.) u. Krause (E.), Haftfestig-

keit der Alkylgruppen am Bleiatom gegenüber der abspaltenden Wirkung von Halogen: Gemischte Bleialkyle mit 3 und 4 verschiedenen Radikalen 369.

- Haas (P. C. W.), Rhodiumkatalyse der Ameisensäure 371.
- Benary (E.), Reiter (F.) u. Soenderop (H.), Aeylierung des β -Aminocrotonsäureesters und verwandter Verbb. 371.
- Votoček (E.), Deriv. der Rhodose (Abbau der Rhodose) 375.
- Braun (J. v.), Verh. der Zuckerarten gegenüber Diphenylmethandimethyldihydrazin 376.
- Hudson (C. S.) und Johnson (J. M.), Ein viertes krystallin. Pentacetat der Galaktose und einige verwandte Beziehungen 376.
- Werner (E. A.), Konstitution der Harnstoffe. Rk. von Harnstoff und Thioharnstoff mit Acetanhydrid 377.
- Schmidt (Ernst), Bldg. von Guanidin aus Thioharnstoff und Cyanamid 378.
- Biltz (H.) und Heyn (M.), Abkömmlinge der Harnsäure 379. — Darst. von Alloxan 382. — Abkömmlinge der 9-Methylharnsäure 383. — α -, ζ - und δ -Methylharnsäure 384. — Abkömmlinge der 1,3,7-Trimethylharnsäure 389.
- Biltz (H.), Heyn (M.) und Bergius (M.), Alloxansäure 382. — Spirodihydantoine 383.
- Biltz (H.) und Strufe (K.), Abkömmlinge der 1-Methylharnsäure 385. — Abkömmlinge der 1,3-Dimethylharnsäure 388. — Abkömmlinge der 1,3,7,9-Tetramethylharnsäure 391.
- Biltz (H.) und Damm (P.), Abkömmlinge der 1,7-Dimethylharnsäure 386. — Abkömmlinge der 3,7,9-Trimethylharnsäure 390.
- Meyer (Hans), Hofmann (A.) u. Lendenfeld (P. K. von), Pyrokondensationen in der aromatischen Reihe 391.
- Franzen (H.) und Kempf (H.), Bucherer'sche Reaktion 395.
- Heiduschka (A.) und Goldstein (E.), Oxydationsprod. des p-Phenylendiamins (Ursols) durch Wasserstoffsperoxyd (Bandrowskische Base; Tetraaminodiphenyl-p-azophenyl) 395.
- Abelin (J.), ω -Methylsulfoessigsäure der p-Aminophenylarsinsäure 398.
- Davis (H. S.), Übersättigte Lsgg. von Flüss. in Flüssigkeiten 398.
- Senter (G.) und Drew (H. D. K.), Walden'sche Umkehrung. Einfluß des Lösungsmittels auf den Drehungssinn des Prod. der Umwandlung von Phenylchloressigsäure in Phenylaminoessigsäure 399.
- Wislicenus (W.), Börner (K.), Kurtz (P.) u. Bilhuber (E. A.), Isomerie der Formylphenyllessigester 400.
- Scholtz (M.), Einw. von 1,3-Diketonen auf ungesättigte Ketone 402.
- Sonn (A.), Benzalverbb. des 3(5)-Carbäthoxyl-4,6- β -trioxyumarins 404.

Komppa (G.) und Hintikka (S. V.), Identität des Isocamphenilons und des Santenons, resp. die Totalsynthese des Santens 406.
 Komppa (G.) und Roschier (R. H.), Nomenklatur der Fenchene zur Darst. des β -Fenchens 407.
 Köhler (E. P.) und Patch (R. H.), Einige Rkk., die bei der Aufspaltung vielkerniger aromatischer Verbb. auftreten 407.
 McMullen (T. C.), Methylester der o-Benzoylbenzoesäure 409.
 Hudson (C. S.) und Brauns (W. H.), Kristallin. β -Methylfructosid und dessen Tetracetat 409.
 Lubrzynska (E.), Kondensation des Pyrrol-2-aldehyds mit Ketonen 409.
 Bailey (J. R.) und Pherson (A. T. Mc), 5,5-Dimethyl-3-R 2-thiohydantoine 410.
 Auwers (K. v.), Schütte (H.) u. Lämmerhirt (E.), 1,1,4-Trimethylcumaranon und 3,6-Dimethylchromanon 410.
 Fosse (R.), Ursprung und Verteilung des Harnstoffes in der Natur 411.
 Marden (J. W.) u. Dover (M. V.), Löslichkeiten gewisser Substanzen in gemischten, nicht wässerigen Lsgg. 411.
 Schulze (H.) und Liebner (A.), Pyraconitin und Pyraconin, ein Beitrag zur Kenntnis der Aconitalkaloide 412.

Physiologische Chemie.

Grasser (G.), Chem. Unters. über die Stoffe der Birke 413.
 Uchida (S.), Bemerkung über einige fette Öle 413.
 Brill (H. C.), *Hydnocarpus venenata* Gaertner: Falsches *Chaulmugra* 415.
 Lakon (G.), Eiweißgehalt panachierter Blätter, geprüft mittelst des makroskop. Verf. von Molisch 415.
 Molisch (H.), Mikrochemie der Pflanze. Über das Serratulin 415.
 Dernby (K. G.), Proteolytische Enzyme der *Drosera rotundifolia* 416.
 Bickel (A.), Pflanzensekretin 416.
 Ridgway (C. S.), Körnung des Tabakblattes 416.
 Senft (E.), Anatomie und Chemismus der Flechte *Chrysothrix Nolintangere* Mont 417.
 Odén (S.), Acidität der Zellmembranen 417.
 Tschirch (A.), Über die Membranen 418.
 Wherry (E. T.), Chem. Studie über das Vorkommen des Wanderfarns [*Camptosorus rhizophyllus* (L.) Link] 418.
 Wieler (A.), Beziehungen zwischen der schwefeligen Säure und der Assimilation 418.
 Danysz (J.), Ursachen der Anaphylaxie; Natur und Bildung der Antikörper 419.
 Ouweleen (J.), Einfluß von Serum auf die Phagocytose von Koble und Amylum 419.
 Sachs (H.), Bedeutung physikalischer Einflüsse für das Verhalten des Blutserums 420.
 Salkowski (E.), Menschliche Galle im Hinblick auf die Gallensteinbildung 420.

Lubarsch (O.), Zur Kenntnis der im Gehirnanhang vorkommenden Farbstoffablagerungen 420.
 Kossowicz (A.), Baktericidie des Eiereiweißes 421.
 Bottazzi (F.), Einw. des Respirationsgases auf die glatten Muskeln 421.
 Leschke (E.) und Pincussohn (L.), Fermente der Cerebrospinalflüssigkeit des Menschen 421.
 Neuberg (C.), Hormalbumose als teilweiser Ersatz vom Fleischeiweiß beim Hunde 422.
 Frank (H. H.), Ausnutzung synthet. Fettsäureäthylester beim Menschen und beim Hunde 422.
 Maestrini (D.), Chem. Veränderungen, die der Darminhalt vom Anfang des Colons bis zur Mastdarmblase erleidet 422. — Enzyme des Dickdarmes. 423.
 Pohl (J.) u. Rawicz (M.), Purinstoffwechsel nach Giften 423.
 Bode (K.), Läuseplage 424.
 Venema (T. A.), Phagocytosebefördernde, bzw. vermindernde Wirkung von Substanzen 424.
 Leone (G.), Giftige Wrkg. des Salicylsäuremethylesters 424. — Einfluß des Salicylsäuremethylesters auf die Erzeugung der Galle 425.
 Waddell (J. A.), Pharmakologie der Samenbläschen 425.
 Macht (D. I.), Wrkg. von Opiumalkaloiden auf die Hodengänge 425.
 Morgenroth (J.), Beziehungen zwischen chem. Konstitution und chemotherapeut. Wrkg. 425.
 Lombroso (U.), Umwandlung von Glucose in überlebenden Organen. Einw. von Darmgewebe auf in ihm kreisende Glucose 425.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Kossowicz (A.), Landwirtschaftliche und technische Verwertung der Mikroorganismen 326.
 Pigorini (L.), Einige mögliche Verwendungen des Sericins in der industriellen und Laboratoriumstechnik 426.
 Richet (C.) und Cardot (H.), Einfluß schwacher und kurzer Temperaturerhöhungen auf den Verlauf der Gärungen 426.
 Neuberg (C.) und Färber (E.), Vork. emulsinartiger von den Hefezellen abtrennbarer Fermente in den untergärigen Hefen, sowie das Fehlen von Myosin in Berliner Ober- und Unterhefen 426.
 Kulka (W.), Einfacher Differentialnährboden für die Typhus-Paratyphusgruppe 427.
 Trawiński (A.), Vork. von Bakterien der Typhus-Coligruppe im Darminhalt gesunder Schweine, zugleich ein Beitrag zur Differenzierung der Bakterien der engen Paratyphus B-Gruppe 427.
 Beauverie (J.), Einfluß des osmotischen Drucks auf die Bakterien. Fall des *Cholera vibrio* 427. 428.

Bachmann (E.), Kalklösender Pilz 428.
Paillot (A.), Mikroben als Parasiten des
Maikäfers 428.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Klut (H.), Eisenauflösende Wasser 429.
Süpfle (K.), Grotan als Desinfektionsmittel
429.
Strassmann (F.), Kohlenoxydvergiftung
und Verbrechen 429
Ujlaki (P.), Gasvergiftungen 430.
Philippe (E.), Haltbarmachung von Milch
durch Formaldehydzusatz 430.
Arnoux (A.), Mechanischer Schutz und die
Konservierung der Eier 430.
Perotti (R.) u. Bernardini (F.), Zusammen-
hang zwischen der Entwicklung des „Wein-
schimmels“ und der Wässerung des Weines
430.
Kossowicz (A.), Fleischgemüsekonserven
431.
Blake (J. C.), Verdaulichkeit von Brot.
Speichelverdauung in vitro 431.
Neumann (R. O.), Vollkornbrote und das
neue Grosssche Verfahren zur Herst. von
Vollkornbrot 432.
D'Angremond (A.), Unters. über die Ent-
zündlichkeit von verschiedenen Tabakrassen
der Anbaugebiete Semampir auf Mlessen
432.
Werckmeister, Knochenmarkmehl zur He-
bung der Volksernährung 432.
Die Schweizerische Weinstatistik,
Weine 1915 432.
Otto (R.), Jahresbericht der chem. Versuchs-
station der Kgl. Lehranstalt für Obst- und
Gartenbau zu Proskau für das Jahr 1915
433.

Medizinische Chemie.

Reiche (F.), Verbreitung und Bekämpfung
der Diphtherie 433.
Rowe (L. W.), Trichlortertärbutylalkohol-
anästhesie 433.
Hübschmann (P.), Verhalten der „aktiven“
Sera bei der Wassermannschen Rk. und die
antikomplementäre Wrkg. alter „aktiver“
Sera 433.
Müller (Wilhelm), Typhusdiagnostik und
Typhusschutzimpfung im Kriege 434.
Umnus (O.), Ruhr und ruhrähnliche Er-
krankungen 434.
Yanagawa (H.), Abscheidung der Lymphe
435.
Paneth (L.) u. Schwarz (F.), Aggluti-
nationsstudien bei Fleckfieber 436.
Schmidt (Paul), Entstehung des anaphylak-
tischen Anfalls 436.
Möser (L.), Eiweißgehalt der Stärke u. Herst.
eiweißfreier Stärkepräparate 437.
Boruttau (H.) u. Stadelmann (E.), Digi-
talisbehandlung und Herzarrhythmie 437.
Pentimalli (F.), Verpflanzbarer, austrocknen-
barer und filtrierbarer Hühnertumor 437.

Lumière (A.) u. Astier (É.), Tetanus und
Erfrierungen 438.

Tröscher (H.), Arhovin bei Gonorrhöe 438.
Dziembowski (S. v.), Zur Optochintherapie
438.

Grüter (W.), Einw. des Optochins auf die
Pneumokokkenkrankungen des Auges 438.
Baumann (E.), Wundbehandlung mit Pyok-
tanin und hochwertiger Pyoktaningaze 438.
Weichardt (W.), Proteinkörpertherapie 439.
Hey (R.), Therapeut. Verwendung des Methyl-
violets 439.
Koller (H.), Silberiontophorese (IPH) in der
Therapie der Gonorrhöe 439.
Grosser (M.), Coagulen bei Magenblutung
und Hämoptoe 439.
Koenig (A.), Behandlung der Lungenblutung
mit Digitalis 439.
Neubauer (M.), Rhinovalin, ein symptomat.
Mittel gegen Schnupfen 439.

Agrikulturchemie.

Zörnig (H.), Arzneipflanzenkultur 440.
Tschirch (A.), Kriegsbotanik 440.
Marsh (C. D.), Ursache der „Breckkrankheit“
der Schafe 440.
d'Ossat (G. de), Über die Verdunstung aus
den Böden 440.
Heinze (B.), Entwicklung der Wolfsbohnen
(Lupinen) auf leichten und schweren
Böden 440.
Moeller (W.), Humussäure und Gerbsäure
440.
Echtermeyer (T.) u. Heine, Bericht der
Kgl. Gärtnerlehranstalt Berlin-Dahlem für
die Etatsjahre 1914 und 1915 441.
Heine, Ergebnisse eines zehnjähr. Düngungs-
vers. zu Beerenobst- und Gemüsekulturen
442.
Kochs, Fruchtmark auf mikroskopischem
Wege 442. — Fettgehalt einiger Trester-
samen 442. — Giftigkeit von *Taxus baccata*
442.
Geerts (J. M.), Ergebnisse der Versuchs-
felder für Zuckerrohrkultur in Java. Ver-
gleich zwischen Chilesalpeter u. Ammonium-
sulfat 442.
Jovino (S.), Bekämpfung des Bohnenwürgers
443.
Splendore (A.), Bekämpfung der Mäuse-
plage 443.
Süchting (H.), Stärkewert oder Kraftwert
443.
Beals (C. L.) u. Lindsey (J. B.), Chem.
Zus., Verdaulichkeit und Futterwert von
Steinnußmehl 443.

Mineralogische und geologische Chemie.

Vegard (L.), Ergebnisse der Krystallanalyse
444.
Grandjean (F.), Orientierung doppelbrechen-
der Flüss. auf Krystallen 444.
Comucci (P.), Chem. Zus. eines Schwefel-
salzes von S. Giorgio in Sardinien 444.
Wells (R. C.) u. Larsen (E. S.), Lorettoit,
ein neues Mineral 445.

Winkler (L. W.), Vork. des Jods in den deutschen Kalilagern 446.

Salomon (W.), Einige im Kriege wichtigen Wasserverhältnisse des Bodens und der Gesteine 445.

Analytische Chemie.

Zyl (J. P. van), Bodenlösung: ihre Gewinnung, Zus. und Anwendung bei der Schlamm-analyse 445.

Bornand (M.), Kontrolle des Trinkwassers bei den Heeren im Felde 446.

Zay (C.), Best. des Schwefels in Pyriten 446.

Aschman (C. jr.), Best. des Bors in Borstahl 446.

Henriques (V.) u. Christiansen (E.), Über die Ammoniakmenge im Blute 447.

Medri (L.), Nachweis von Alaun in Mehl 447.

Willand (P. S.) u. James (C.), Trennung des Erbiums vom Yttrium 448.

Hallett (R. L.), Maßanalyt. Best. des Zinns 448.

Johnson (M. O.), Best. kleiner Mengen von Blausäure 448.

Spielmann (P. E.) u. Jones (F. B.), Analyse von Benzol. Die ersten Abläufe der Dest. 448.

Eder (R.), Nachweisreaktionen des Atropins und der verwandten, mydriatisch wirkenden Alkaloide 448.

Fellenberg (T. von), Allgemein anwendbare Stärkebest. 450.

Lenk (E.), Modifikation der Zuckerbest. nach Fehling 451. — Best. der Acetonkörper im Harn. Aceton und Acetessigsäure 454.

Brill (H. C.), Salicylsäurereaktion der Bohnen 451.

Linde (O.), Nachw. von Curcuma im Rhabarber 451.

Serkowski (S.), Schmutz, Eiter und Pepton in der Milch 452.

Liebmann (E.), Nachw. des CO im Blute und in hämoglobinhaltigen Organen 452.

Zuntz (N.), Best. von CO im Blute nach Gad-Andresen 452.

Rieckenberg (H.), Immunitätsreaktion bei Trypanosomeninfektion. Die Blutplättchenprobe 453.

Jorgensen (G.), Best. des Butterfettes in der Margarine 453.

Tschuncky (L.), Krieg und Harnunters. 453.

Moeller (W.), Unzulänglichkeit der Gerbstoffprüfungsmethoden 454.

Heimann (F.), Bakteriolog. Unters. beim Uterussarcinom 454.

Trinchese (J.), Positive Wassermannsche Rk. als Zeichen der Infektiosität der Lues 454.

Bruck (C.), Serochem. Rk. bei Syphilis 454.

Sonntag (E.), Spezifität der Wassermannschen Rk. Tumor- und Narkosesera 455.

Nilsson (N. O.), Blutzuckerbest. bei einem Fall von infantilem Myxödem 455.

Soucek (A.), Klin. und serolog. Diagnose des Fleckfiebers 456.

Technische Chemie.

Bugge (G.), Herst. von Laboratoriumsbedarf und chem. App. im feindlichen und neutralen Auslande 456.

Arndt (K.), Taschenlampenbatterien 456.

Juretzka (F.), Herst. von Feinzink 457.

Smith (E. A. C.), Lauge- und elektrolyt. Behandlung von Kupfererzen in Südamerika 457.

Straub (J.), Lichtechtheit von grauem Militärtuch 457.

Charpy (G.) u. Godchot (M.), Oxydation der Steinkohle 457.

Monaco (E.), Ausnutzung der italienischen Braunkohle 458.

Taylor (G. B.) u. Cope (W. C.), Empfindlichkeit von Trinitrotoluol und Tetranitromethylanilin gegen Detonation 458.

Patente.

Riebensahm (O.), Haltbarmachen von Galle etc. 458*.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Erzeugung echter Färbungen auf Baumwolle und verwandten Fasern 458*. — Deriv. der 9,10-Dichloranthracene 460*. — Schwefelnatrium, Alkalien und Wasser löslicher Farbstoffe 461*.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Färbungen 458*.

Färberei- und Appreturgesellschaft vorm. A. Clavel & Fritz Lindemeyer, Beschweren, Fixieren, Beizen, Färben und Bleichen von Seide etc. 459*.

Knote (R.), Färben von gegerbten Haarkalbfellen etc. 459*.

Zschocke (G.), Reinigung von Gasen 459*.

Polysius (G.), Mischen von Schlamm mittels Druckluft 459*.

Andriessens (H.), Durchführung chemischer Gasreaktionen mittels einer verbreiterten elektrischen Entladung 459*.

Staßfurter Chemische Fabrik vormals Vorster & Grüneberg Akt.-Ges., Darst. von in Berührung mit Wasser Sauerstoff entwickelnden Gemischen 460*.

Henkel & Co. u. Weber (W.), Wasserstoff-superoxyd 460*.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Essigsäure aus Acetaldehyd 461*.

Pintsch (J.), Metallkörper 461*.

Hammer (W.), Abschluß von unter Vakuum oder Druck stehenden Hohlkörpern 461*.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Chlordriv. des N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazins 461*.

Wedekind (R.) & Co. m. b. H., Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe 461*.

Roth (C.), Schützende Überzüge auf Flächen beliebiger Art mit Hilfe von Pech und Asphalt 462*.

Verein für Chemische Industrie in Mainz, Politur 462*.

Deutsche Erdöl-Akt.-Ges., Gewinnung

von festen Paraffin- und Ozokeritkohlenwasserstoffen aus Mineralölen 462*.
 Schmitz (A.), Türkischrotölarartige Prodd. 462*.
 Fränkel (S.), Sterile ungeformte Fermente 462*.
 Eichengrün (A.), Hartes, plastisches Material aus acetonlöslicher Acetylcellulose 463*.
 „Metallisator“ G. m. b. H., Doublirte Bleche, Stangen, Drähte usw. 463*.
 Schmidt (Werner) u. Heuser (E.), Leimen, Wasserfestmachen, Appretieren usw. von Papier, Gewebe u. dgl. 463*.
 Eichenhofer (W.) u. Mayer (Elisabeth), Behandeln von Holz mit Säure 463*.
 Lersch (J.), Preßkörper aus schwarzpulver- u. sprengsalpeterähnlichen Gemischen 463*.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Zigarettenhülle 463*.
 Eisenwerk (vorm. Nagel & Kaemp) A.-G., Ballen- oder kugelförmige Körper aus feinkörnigen oder mehligten Stoffen 464*.
 Schaeffer (W.), Schnelles Klären von Trinkwasser bei der Entkeimung desselben durch Chlorkalk 464*.
 Windscheid (F. W.), Enthärten von Wasser 464*.
 Wehner (H.), Einrichtung zum Entgasen, Enteisenen, Entmanganen und Enthärten aller Arten von Wässern 464*.

Bibliographie 464.

Namenregister.

- Abelin, J. 398.
 Andersen, E. B. 365.
 Andriessens, H. 459.
 Arndt, K. 456.
 Arnoux, A. 430.
 Aschman jr., C. 446.
 Astier, É. 438.
 Auwers, K. v. 410.
 Bachmann, E. 428.
 Badische Anilin- & Soda-Fabrik 461.
 Bailey, J. R. 410.
 Baumann, E. 438.
 Beals, C. L. 443.
 Beauverie, J. 427. 428.
 Benary, E. 371.
 Bergius, M. 382. 383.
 Bernardini, F. 430.
 Bickel, A. 416.
 Bilecki, A. 359.
 Bilhuber, E. A. 400.
 Biltz, H. 378. 379.
 382. 383. 384. 385.
 386. 388. 389. 390.
 391.
 Blake, J. C. 431.
 Bode, K. 424.
 Bogitch, F. 360.
 Bornand, M. 446.
 Boruttan, H. 437.
 Bottazzi, F. 421.
 Börner, K. 400.
 Braun, A. 363.
 Braun, J. v. 376.
 Brauner, B. 364.
 Brauns, W. H. 409.
 Brill, H. C. 415. 451.
 Bruck, C. 454.
 Bugge, G. 456.
 Cardot, H. 426.
 Charpy, G. 457.
 Chatelier, H. Le 360.
 Chemische Fabrik Giesheim-Elektron 461.
 Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges. 463.
 Christiansen, E. 447.
 Clayton, A. 359.
 Cope, W. C. 458.
 Cumucci, P. 444.
 D'Angremond, A. 431.
 Danysz, J. 419.
 Damm, P. 386. 390.
 Datta, A. K. 360.
 Davis, H. S. 398.
 Deutsche Erdöl-Akt.-Ges. 462.
 Derby, K. G. 416.
 Dhar, N. 360.
 Dover, M. V. 411.
 Drew, H. D. K. 399.
 Dziembowski, S. v. 438.
 Echtermeyer, T. 441.
 Eder, R. 448.
 Eichengrün, A. 463.
 Eichenhofer, W. 463.
 Eisenwerk (vorm. Nagel & Kaemp) A.-G. 464.
 Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning 458. 460. 461.
 Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 458.
 Färber, E. 426.
 Färberei- u. Appreturgesellschaft vorm. A. Cavé & Fritz Lindenmeyer 459.
 Fellenberg, T. von 450.
 Findlay, A. 367.
 Firman, E. 367.
 Fosse, R. 411.
 Franck, H. H. 422.
 Franzen, H. 395.
 Fränkel, S. 462.
 Freda, E. 361.
 Friman, E. 358. 367.
 Geerts, J. M. 442.
 Godchot, M. 457.
 Goldstein, E. 395.
 Grandjean, F. 444.
 Grasser, G. 413.
 Grosser, M. 439.
 Grüter, W. 438.
 Grüttner, G. 369.
 Gury, E. 357.
 Hahn, W. 454.
 Hallelt, R. L. 448.
 Hammer, W. 461.
 Haas, P. O. W. 371.
 Hedvall, J. A. 366. 367.
 Heiduschka, A. 395.
 Heimann, F. 454.
 Heine 441. 442.
 Heinze, B. 440.
 Henkel & Co. 460.
 Henriques, V. 447.
 Heuser, E. 464.
 Heyn, M. 379. 382. 383. 384. 389.
 Hey, R. 439.
 Hintikka, S. V. 406.
 Hofmann, A. 391.
 Holmes, H. N. 357.
 Hopwood, F. L. 365.
 Hudson, C. S. 376. 409.
 Hübschmann, P. 433.
 James, C. 448.
 Johnson, J. M. 376.
 Johnson, M. O. 448.
 Jones, F. B. 448.
 Jorgensen, G. 453.
 Jovino, S. 443.
 Juretzka, F. 457.
 Kempf, H. 395.
 Keyes, F. G. 363.
 Klut, H. 429.
 Knote, R. 459.
 Kochs 442.
 Koenig, A. 439.
 Kohler, E. P. 407.
 Koller, H. 439.
 Komppa, G. 406. 407.
 Kossowicz, A. 421. 426. 431.
 Kulka, W. 427.
 Kurtz, P. 400.
 Küppers, E. A. 358.
 Krause, E. 369.
 Krumreich, H. 361.
 Krüger, F. 361.
 Lakon, G. 415.
 Langmuir, I. 365.
 Larsen, E. S. 445.
 Lämmerhirt, E. 410.
 Lendenfeld, P. K. von 394.
 Lenk, E. 451. 454.
 Leone, G. 424. 425.
 Lersch, J. 463.
 Leschke, E. 421.
 Liebner, A. 412.
 Liebmann, E. 452.
 Linde, O. 451.
 Linden, T. van der 366.
 Lindsey, J. B. 443.
 Lippmann, E. O. v. 358.
 Lombroso, U. 425.
 Lumière, A. 438.
 Lubarsch, O. 420.
 Lubrzynska, E. 409.

- Macht, D. I. 425.
 Maestrini, D. 422. 423.
 Magnanini, G. 357.
 Marden, J. W. 411.
 Marsh, C. D. 440.
 Mayer, E. 463.
 Mazzaron, A. 357.
 Medrie, L. 447.
 „Metallisator“ G. m.
 b. H. 463.
 Meyer, H. 391.
 Moeller, W. 440. 454.
 Molisch, H. 415.
 Monaco, E. 458.
 Morgenroth, J. 425.
 Möser, L. 437.
 Mullen, T. C. 409.
 Müller, W. 434.
 Neubauer, M. 439.
 Neuberg, C. 422. 426.
 Neumann, K. 358.
 Neumann, R. O. 431.
 Nilsson, N. O. 455.
 d'Ossat, G. de A. 440.
 Odén, S. 417.
 Ogg, A. 365.
 Ohm, R. 358.
 Ouweleen, J. 419.
 Otto, R. 433.
 Pailott, A. 428.
 Paneth, L. 436.
 Parker, H. G. 357.
 Patch, R. H. 407.
 Pentimalli, F. 437.
 Perotti, R. 430.
 Philippe, E. 430.
 Pherson, A. T. Mac
 410.
 Pigorini, L. 426.
 Pincussohn, L. 421.
 Pintsch, J. 461.
 Plato, W. 364.
 Pohl, J. 423.
 Polysius, G. 459.
 Ratner, S. 362.
 Rawicz, M. 423.
 Reiche, F. 433.
 Reiter, F. 371.
 Richtet, C. 426.
 Ridgway, C. S. 416.
 Riebensahn, O. 458.
 Rieckenberg, H. 453.
 Roschier, R. H. 407.
 Rossteutscher, F. 454.
 Roth, C. 462.
 Rowe, L. W. 433.
 Ruff, O. 364.
 Salkowski, E. 420.
 Salomon, W. 445.
 Sachs, H. 420.
 Schaeffer, W. 464.
 Schaffner, F. 357.
 Schmidt, E. 378.
 Schmidt, P. 436.
 Schmidt, W. 463.
 Schmitz, A. 462.
 Scholtz, M. 402.
 Schulze, H. 412.
 Schütte, H. 410.
 Schwarz, F. 436.
 Senft, E. 417.
 Senter, G. 399.
 Serkowski, S. 452.
 Siegbahn, M. 358.
 Smith, E. A. C. 457.
 Soenderop, H. 371.
 Sonn, A. 404.
 Sonntag, E. 455.
 Soucek, A. 456.
 Spallart, R. v. 358.
 Spielmann, P. E. 448.
 Splendore, A. 443.
 Stadelmann, E. 437.
 Staßfurter Chem. Fa-
 brik vormals Vorster
 & Grüneberg Akt.-
 Ges. 460.
 Strassmann, F. 429.
 Straub, J. 457.
 Strufe, K. 385. 388.
 391.
 Süchting, H. 443.
 Süpfle, K. 429.
 Taylor, G. B. 458.
 Trawiński, A. 427.
 Trambics, I. 358.
 Trinchese, J. 454.
 Tröscher, H. 438.
 Tschirch, A. 418. 440.
 Tschuncky, L. 453.
 Turner, E. E. 359.
 Tüschchen, K. 358.
 Uchida, S. 413.
 Ujlaki, P. 430.
 Umnus, O. 434.
 Vegard, L. 444.
 Venema, T. A. 424.
 Venturi, A. 357.
 Verein für Chemische
 Industrie in Mainz
 462.
 Votoček, E. 375.
 Waddell, J. A. 425.
 Walton, J. H. 363.
 Weber, W. 460.
 Wedekind, R., & Co. m.
 b. H. 461.
 Wehner, H. 464.
 Weichardt, W. 439.
 Wells, R. C. 445.
 Werckmeister 432.
 Werner, E. A. 377.
 Wherry, E. T. 418.
 Wieler, A. 418.
 Willand, P. S. 448.
 Windaus, A. 367.
 Windscheid, F. W. 464.
 Winkler, L. W. 445.
 Winninghoff, W. J.
 363.
 Winterfeld, G. 364.
 Wislicenus, W. 400.
 Wright, R. 363.
 Yanagawa, H. 435.
 Yaz, C. 446.
 Zeeman, P. 362.
 Zuntz, N. 452.
 Zörnig, H. 440.
 Zschocke, G. 459.
 Zyl, J. P. van 445.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

22. Januar 1917.

- 1a, 11. B. 81047. Feinkohle, Verfahren zum Waschen von — o. dgl. mittels Wasserstrahlen Johann Julius Braun, Schmalkalden i. Thür. 4/2. 1916.
 8a, 3. F. 40628. Celluloid-Wäsche, Verfahren zur Herstellung von — mit Einlage. Fabrik wasserdichter Wäsche Leuel, Bensinger & Co., Mannheim-Neckarau. 28/2. 1916.
 12e, 2. W. 45809. Kristallmengen, Verfahren zur Erzielung großer — mit gut ausgebildeten Kristallen aus heißen konzentrierten Kristallisations-lösungen. Eduard Waskowsky, Dortmund. 30/9. 1914.
 12o, 14. 40075. Erster des Glykols, Verfahren zur Darstellung von Lösungen aus —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. 8/7. 1915.
 13b, 18. E. 21685 und 13b, 18. E. 21726. Kessel-speisewasser, Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von entlüftetem — aus Kondensat und frischem Zusatzwasser. Emil Eckmann, Erfurt. 27/5. 1916 u. 24/6. 1916.
 18b, 21. E. 20797. Eisen, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung des — mittels eines aus Alkallauge bestehenden Elektrolyts. Axel Estelle, Hagen i. W. 20/11. 1914.
 22i, 2. K. 61460. Klebstoff, Verfahren zur Herstellung eines — aus Knoblauch. Paul Krahn,

Klasse:

- Schwetzingen und Dr. Theodor Oelenheinz, Karlsruhe. 19/11. 1915.
 40a, 35. A. 26843. Muffeln, Verfahren zur Herstellung von — mit Schutzauskleidung für die Gewinnung leicht flüchtiger Metalle, wie Zink u. dgl. Aktien-Gesellschaft für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation zu Stolberg u. in Westfalen, Aachen. 27/2. 1915.
 40a, 35. A. 27623. Muffeln, Verfahren zur Herstellung von — mit Schutzauskleidung; Zus. z. Anm. A. 26843. Aktien-Gesellschaft für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation zu Stolberg u. in Westfalen, Aachen. 13/12. 1915.
 80b, 3. C. 24987. Alkali, Verfahren zur Gewinnung des — bei Herstellung von Zement aus kalkhaltigen Rohstoffen. Chemische Fabrik Rhenania, Aachen u. Dr. Anton Messerschmitt, Stolberg Rhld. 19/5. 1914.

26. Januar 1917.

- 1a, 9. L. 43901. Fein- und Schlammkohle, Verfahren zum Entwässern von — in Schwemmpumpen oder Kohlentaschen. C. Lübrig's Nachf. Fr. Gröppel, Bochum. 23/2. 1916.
 8m, 11. R. 43585. Seide, Verfahren zum Beschweren von —. Dr. Walter Roth, Cöthen, Anh. 12/8. 1916.
 12i, 22. C. 25023. Reduktionsprodukte der schwefeligen Säure, Verfahren zur Herstellung von —

Klasse:

- Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Rade-
 beul b. Dresden. 5/6. 1914.
 12r, 1. A. 26797. Solventnaphta, Verfahren zur
 Gewinnung von — und Kohlenwasserstoffen von
 mineralartigem Charakter. Dr. Erich Asser
 u. Gustav Ruth, Wansbek 13/2. 1915.
 28b, 1. B. 76709. Destillation von Rohpetroleum
 und Rohbenzolen, Verfahren und Vorrichtung
 zur ununterbrochenen, fraktionierten —. E.
 Barbet et Fils et Cle., Paris. 7/4. 1914.
 28e, 2. F. 40746. Gefüllte Seifen, Verfahren zur
 Herstellung —. Dipl.-Ing. Adolf Falke, Han-
 nover. 3/4. 1916.

29. Januar 1917.

- 1b, 6. M. 58880. Metalle, Vorrichtung zur mag-
 netischen Ausscheidung von — und metall-
 haltigen Stoffen aus Flüssigkeiten und Gemengen
 oder zur Trennung von Metallgemischen mit-
 tels eines magnetischen Drehfeldes; Zus. z.
 Anm. M. 57598. Gustav W. Meyer, Zwickau, 1. Sa.
 9/12. 1915.
 12i, 16. C. 26091. Percarbonate, Verfahren zur
 Herstellung von —. Chemische Fabrik Coswig-
 Anhalt G. m. b. H. und Dr. Hans Wächter,
 Coswig in Anhalt. 13/4. 1916.
 12i, 21. S. 41894. Bisulfite, Verfahren zur Her-
 stellung von —. Brestlav Seljak, Prag, u.
 „Flstang“ Fettindustrie- und Stärkfabriken Akt.-
 Ges., Prag-Vysocan, Böhmen. 1/4. 1914.
 16, 5. K. 62029. Ammoniumnitrat, Verfahren zur
 Herstellung von — enthaltenden Doppelsalzen.
 Dr. K. Kaiser, Charlottenburg. 18/3. 1916.
 16, 5. K. 62086. Ammoniumnitrat, Verfahren zur
 Herstellung von wenig hygroskopischem —.
 Dr. Karl Kaiser, Charlottenburg. 24/3. 1916.
 39b, 8. H. 67557. Geförnte Gebilde, Verfahren zur
 Herstellung — aus Kondensationsprodukten
 von Phenolen mit Formaldehyd. Hemming
 Manufacturing Company, Garfield County of
 Bergen, New Jersey, V. St. A. 2/11. 1914.
 40a, 18. B. 81481. Ferrisulfat, Verbesserung der
 Erzlagerung durch Vereinfachung der Über-
 führung von Ferrosulfat in —. Wilhelm Bor-
 chers und Alexis Boerer, Aachen. 15/4. 1916.
 40a, 16. S. 45759. Zinkoxyd, Filter zum Ab-
 scheiden von — aus Gasen. Friedrich Siemens,
 Berlin. 12/9. 1916.
 46d, 11. W. 47482. Wasserstoff, Verfahren, die
 Verbrennung von — in Sauerstoff oder in Luft
 bei verminderter Verbrennungswärme vor sich
 gehen zu lassen. Salomon Weiß, Berlin. 3/2.
 1916.
 48a, 12. Sch. 49791. Galvanisieren, Vorrichtung
 zum —, Polieren oder Beizen von Gegen-
 ständen. Louis Schulte, Chicago, V. St. A.
 27/3. 1916.
 55b, 1. E. 21909. Cellulose, Verfahren zur Her-
 stellung langfaseriger —. Dr. Georg Eich-
 lbaum, Charlottenburg. 10/10. 1916.
 80b, 16. H. 68319. Kunststeine, Verfahren zur
 Herstellung von — unter Benutzung von Fremd-
 stoffen als Füllmittel und als Einlage. Oscar
 Herzfeld, Charlottenburg. 19/4. 1915.
 85b, 1. Sch. 49115. Kesselstein, Verfahren zur
 Herstellung eines aus Ruß oder anderer poröser
 Kohle und Soda bestehenden Mittels zur Ver-
 hinderung des Ansetzens von —. Zus. z. Anm.
 Sch. 48071. Dr. Giovanni Giacomo Schlaepfer,
 Fratte di Salerno, Italien. 30/9. 1915.
 1. Februar 1917.
 4f, 4. St. 30153. Glühströmpfe, Verfahren zur
 Erhöhung der Haltbarkeit von —. Dr. Albert
 Stiebel, Frankfurt a. M.-Süd. 5/5. 1916.
 8a, 11. G. 39624. Bleichen und Färben von
 Kätzern, Vorrichtung zum —. Pierre Joseph
 Grandire Ellis, Darnétal, Frankreich. 30/7.
 1913.
 8i, 5. E. 20673. Halbbare Präparate, Verfahren
 zur Herstellung — aus leicht zersetzlichen Pul-
 vern. L. Elkan Erben G. m. b. H., Charlotten-
 burg. 29/7. 1914.
 12i, 18. A. 25934. Wasserstoffsäperoxyd, Verfahren
 zur Darstellung von —. Dr. Aschkenasi, Berlin.
 11/5. 1914.
 12p, 11. F. 40802. Emetin, Verfahren zur Dar-

Klasse:

- stellung von —. Farbwerke vorm. Lucius &
 Brüning, Höchst a. M. 22/4. 1916.
 39b, 2. S. 45421. Kautschukabfall, Verfahren zum
 Wiederverbrauchen von —. Dr. Alfred
 Suchler Mannheim. 13/6. 1916.
 48c, 1. K. 59532. Emailen und Glasuren, Ver-
 fahren zur Erzeugung gut getriebener — mittelst
 Zinnoxidiersatzmittel. Dr. Heliorich Kretzer,
 Koblenz-Wallersheim, und August Cappel, Kob-
 lenz. 15/7. 1914.
 49f, 18. W. 49924. Schweissstellen, Verfahren zur
 Verbesserung von — durch nachträgliches Aus-
 glühen. Friedrich Werner, Köln a. Rh. 22/2.
 1913.
 80b, 25. B. 79885. Bituminöse Stoffe, Verfahren
 zur Erhöhung der Festigkeit —. The Barber
 Asphalt Pavina Company, West Virginia, V.
 St. A. 24/7. 1915.
 85b, 1. K. 58661. Speisewasser, Verfahren zur
 Verhütung der zerstörenden Wirkungen von
 lufthaltigem —. Dipl.-Ing. Heinrich Kriegsheim,
 Berlin. 23/4. 1914.
 85b, 1. W. 45571. Gebrauchswasser, Verfahren
 zum Enthärten von — auf elektrolytischem
 Wege. Wilhelm Wiebeltz, Rostock. 16/7. 1914.
 5. Februar 1917.
 8a, 15. C. 26100. Strähngarn, Vorrichtung zum
 Naßbehandeln von —. Courtaulds Limited,
 London, und James Clayton, Coventry, England.
 14/1. 1914.
 12e, 1. D. 30891. Stoffe in feinverteiltem Zustande,
 Aufrecht stehende Vorrichtung zur Behandlung
 von — mit Gasen, Dämpfen oder Flüssigkeiten.
 Georges Desaulnis, Paris. 19/5. 1914.
 12e, 4. B. 78794. Gase und Flüssigkeiten, Vor-
 richtung zum Mischen von —, Marie Bruman,
 geb. Liebold, Berlin. 5/1. 1915.
 21g, 16. F. 41188. Röntgenstrahlen, Vorrichtung
 zur Ermittlung der Härte von —. Dr. Robert
 Fürstenau, Berlin. 30/8. 1916.
 22a, 1. F. 39269. Monoazofarbstoffe, Verfahren
 zur Darstellung von — für Wolle. Farben-
 fabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen
 b. Köln a. Rh. 27/7. 1914.
 22f, 14. A. 26416. Russ und Wasserstoff, Ver-
 fahren zur Herstellung von —. American Nitro-
 Products Company des Staates Delaware, V. St.
 A., mit dem Sitz in Pittsburgh, Pens., V. St. A.
 3/9. 1914.
 23a, 3. P. 34239. Öle, Fette, Paraffine und Wachse,
 Verfahren zum Raffinieren und Bleichen von —.
 Pilschinger Mineralwerke Gebr. Wildhagen &
 Falk, Kitzingen a. Main. 7/9. 1915.
 75b, 2. M. 57987. Bijouterie, Verfahren zur Her-
 stellung von — -Artikeln o. dgl. 3/5. 1915.
 80b, 15. K. 63122. Marmor, Verfahren zur Her-
 stellung von künstlichem —. Michael Knecht,
 Augsburg. 7/6. 1916.
 8. Februar 1917.
 12e, 4. G. 43715. Misch- und Homogenisierungs-
 apparat, Stetig arbeitender —. Johannes Gry,
 Odder, Dänemark. 10/2. 1916.
 12o, 14. S. 41346. Graphitsäure, Verfahren zur
 Herstellung von kolloidaler —. Gebrüder Sie-
 mens & Co., Berlin-Lichtenberg. 10/2. 1914.
 21b, 6. K. 60986. Depolarisationsmasse, Zusatz
 zur — an galvanischen Elementen. Wilhelm
 Kell, Berlin. 15/7. 1915.
 21b, 11. N. 16564. Elektrische Öfen, Verfahren
 zur Druckerzeugung in —. Dr. North,
 Komanditgesellschaft, Hannover. 17/10. 1916.
 22g, 10. R. 48785. Ueberzüge, Verfahren zur Her-
 stellung von schützenden — auf Flächen be-
 liebiger Art mit Hilfe von Pech und Asphalt.
 Zus. z. Pat. 246271. Dr. Carl Roth, Frank-
 furt a. M. 7/10. 1916.
 25b, 4. H. 68348. Schweisslederbänder, Ver-
 fahren und Einrichtung zur Herstellung ge-
 fochener —. The Hat Manufacturers Supply
 Co., Ltd, Stockport, England. 21/8. 1915.
 80b, 1. P. 34598. Märelkalk, Verfahren zur Her-
 stellung von — mit wassererhärtenden Eigen-
 schaften aus reinem, nicht silikathaltigem Kalk.
 Gustav Pralle, Gr. Hartmannsdorf, Kr. Bunzlau.
 15/2. 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1917 Band I.

Nr. 9/10.

7. März.

Apparate.

F. Schaffer und E. Gury, *Apparat für die Wasserbestimmung in Lebensmitteln*. Die Best. geschieht durch Dest. mit Xylol. Der App. wird auf den mit der Substanz und Xylol beschickten Kolben aufgesetzt. In dieser Lage besteht er aus einem unteren birnenförmigen Teile zur Aufnahme des überdestillierenden W. und Xylols (letzteres kann zum größeren Teile wieder zurückfließen); an diesen schließt sich ein enger, als Meßrohr ausgebildeter Teil, dessen Nullpunkt sich in dieser Lage oben befindet, und an diesen eine Erweiterung zur Aufnahme eines kleinen Kühlers. Nach Beendigung der Dest. wird der Kühler entfernt und der App. mit einem Stopfen verschlossen, der einen genau am Nullpunkt endigenden Zapfen besitzt. Nun nimmt man den App. ab, kehrt ihn vorsichtig um u. liest nach völligem Erkalten u. Absetzen ab. Um ganz geringe Wassermengen noch genügend genau ablesen zu können, kann das Meßrohr vom Nullpunkt aufwärts eine gewisse Länge enger als der übrige Teil gestaltet werden. Der App., der an Hand von 4 Abbildungen nach Einrichtung und Handhabung beschrieben wird, ist zu beziehen von E. F. BÜCHI, optisches Institut in Bern. Einige Vergleichsbest. zeigen die Brauchbarkeit des Verfs. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 7. 394—97. Bern. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes.) RÜHLE.

A. Mazzaron, *Einfacher und praktischer Laboratoriumsapparat zur automatischen Filtration*. Einrichtung und Wirkungsweise des praktischen App. ergibt sich zwanglos aus der Abbildung des Originals. (Staz. sperim. agrar. ital. 49 507—13. [August 1916.] Forli. Landwirtsch.-chem. Lab.) GRIMME.

Gaetano Magnanini und A. Venturi, *Eine Verbesserung des Hofmannschen Eudiometers*. Der Glashahn, der beim Erhitzen mit Dampf leicht zerspringt, wird ersetzt durch einen eingeschliffenen konischen Glasstöpsel, dessen breiteres Ende unten ist, und der oben einen Glasrand besitzt, der das Herabfallen des Stöpsels in die Bürette verhindert. Zur Füllung des Eudiometers wird der Stöpsel niedergedrückt, so daß sein oberer Rand auf der Röhre aufsitzt, das Wasserstoffsauerstoffgemisch durch ein seitliches Rohr eingelassen, u. das Eudiometer durch Aufziehen des Stöpsels geschlossen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1203. Juni 1916. Modena.) BUGGE.

H. G. Parker, *Eine Tiegelgabel*. Die beiden gebogenen Zinken der aus starkem Aluminiumdraht angefertigten „Gabel“ legen sich in etwas mehr als Halbkreislänge um den anzufassenden Tiegel. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1203—4. Juni 1916. Liberty. Missouri. WILLIAM JEWELL Coll.) BUGGE.

Harry N. Holmes, *Ein billiger Dialysator für Übungszwecke*. Man sprengt von einer weithalsigen Flasche den Boden ab und spannt über die Halsöffnung ein schirmartig gefaltetes, vorher in W. etwas aufgeweichtes Stück Pergamentpapier.

Um das am Glas anliegende Papier legt man einen Bindfaden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1204—5. Juni 1916. Oberlin, Ohio. OBERLIN Coll.) BUGGE.

Karl Neumann und B. v. Spallart, *Einfacher Apparat zur Extraktion des Schwefels aus dem As_2S_3 -Niederschlag*. Bisher wurde der mitgefällte S vom As_2S_3 -Nd. in der Weise befreit, daß man den Nd. in einem Goochtiegel auf einem Tondreiecke festsitzend in ein Becherglas brachte, das einige cem CS_2 enthielt. Zwecks Kondensierung der CS_2 -Dämpfe wurde auf das Glas ein kleiner Kolben mit W. aufgesetzt. Vf. hat die Vorrichtung dahin abgeändert, daß er sich einen unten zugeschmolzenen Trichter auf das Becherglas einschleifen ließ. (Chem.-Ztg. 40. 981. 18/11. 1916. Wien.) SCHÖNFELD.

Manne Siegbahn und Einar Friman, *Über einen X-Strahlenvakuumspektrographen*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 32. 39; C. 1916. II. 723.) Bei dem von den Vff. konstruierten App. ist darauf geachtet, daß der Krystall beweglich ist, da sonst Unregelmäßigkeiten seiner Struktur sich stark störend geltend machen können. Um ein hohes Auflösungsvermögen zu erzielen, ist es ferner nötig, einen engen Spalt anzuwenden und die Strahlen zu fokussieren. Die Konstruktion des App. wird im einzelnen beschrieben. (Philos. Magazine [6] 32. 494—96. November [Juni] 1916. Lund. Physikalisches Lab. d. Univ.) BYK.

Karl Tüschchen, *Über Wirkungsweise und Anwendungsgebiet der gebräuchlichsten Zerkleinerungsmaschinen für die chemische Industrie*. Bericht über diesen Gegenstand. (Chem. Apparatur 3. 157—58. 10/9. 165—67. 25/9. 175—77. 10/10. 183—85. 25/10. 1916.) BLOCH.

Edmund O. v. Lippmann, *Zur Geschichte des Vakuumapparates*. (Vgl. Chem.-Ztg. 36. 981; C. 1912. II. 1241.) Ergänzende geschichtliche Mitteilungen über die Anwendung des Vakuumapparates in der Zuckerfabrikation. (Chem.-Ztg. 40. 945. 8/11. 1916.) SCHÖNFELD.

I. Trambics, *Eine Versuchsrußdiffusionsbatterie*. An Hand von 3 Abbildungen wird die Anordnung einer Diffusionsbatterie beschrieben. Das Modell ist aus Glas angefertigt und kann außer zu Demonstrationszwecken auch zu Versuchszwecken benutzt werden. (Chem.-Ztg. 40. 1022. 2/12. 1916.) SCHÖNFELD.

E. A. Küppers, *Der selbsttätige Gassichteschreiber von Simmance und Abady*. (D. R. P. 266 588.) Der App., der an Hand von 5 Abbildungen nach Einrichtung u. Handhabung beschrieben wird, ermöglicht, das Gewicht einer 1 m hohen, langsam fließenden Gassäule durch eine einfache Wage zu bestimmen und mittels eines mit dem Wagebalken verbundenen Zeigers aufzuzeichnen. (Chem. Apparatur 3. 207—8. 10/12. 1916.) RÜHLE.

E. Ohm, *Eine neue fahrbare, der Vorschrift für Militärfahrzeuge entsprechende Bade- und Desinfektionseinrichtung für den Feldgebrauch*. Beschreibung eines fahrbaren Badewagens, für eine tägliche Leistung von 240 Bädern und eines fahrbaren Desinfektionsapparates, der außer für strömenden Dampf auch für trockene Hitze verwendbar ist. (Hersteller: F. M. LAUTENSCHLÄGER, Berlin.) (Münch. med. Wchschr. 64. 37—39. 2/1.) BORINSKI.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Vom Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen des Vereins Deutscher Ingenieure festgesetzte Bezeichnungen. Die Formelzeichen sind lateinische Kursiv- und griechische Buchstaben, die Zeichen für Maßeinheiten gerade lateinische Buchstaben. (Elektrochemische Zeitschrift 23. 133. November/Dezember 1916.)

BYK.

Arthur Clayton, *Die Funktionen der höheren Valenzen*. Im periodischen System der Elemente zeigt die Zus. der höheren Oxyde eine regelmäßige Zunahme der Valenz, während die Hydride ein Maximum in der vierten Gruppe haben. Diese Tatsache kann weder aus der Natur des H, noch aus der relativen Affinität der anderen Elemente zum H erklärt werden. Man kann aber annehmen, daß es Valenzen wesentlich verschiedener Art gibt. Betrachtet man alle möglichen Formen der Wasserstoffhydroxylverb. der Elemente:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
EH	EH ₂	EH ₃	EH ₄	EH ₅	EH ₆	EH ₇	EH ₈
E(OH)	EH(OH)	EH ₂ (OH)	EH ₃ (OH)	EH ₄ (OH)	EH ₅ (OH)	EH ₆ (OH)	EH ₇ (OH)
	E(OH) ₂	EH(OH) ₂	EH ₂ (OH) ₂	EH ₃ (OH) ₂	EH ₄ (OH) ₂	EH ₅ (OH) ₂	EH ₆ (OH) ₂
		E(OH) ₃	EH(OH) ₃	EH ₂ (OH) ₃	EH ₃ (OH) ₃	EH ₄ (OH) ₃	EH ₅ (OH) ₃
			E(OH) ₄	EH(OH) ₄	EH ₂ (OH) ₄	EH ₃ (OH) ₄	EH ₄ (OH) ₄
				E(OH) ₅	EH(OH) ₅	EH ₂ (OH) ₅	EH ₃ (OH) ₅
					E(OH) ₆	EH(OH) ₆	EH ₂ (OH) ₆
						E(OH) ₇	EH(OH) ₇
							E(OH) ₈

so findet man oberhalb der Stufenlinie Verb., welche weder für sich, noch als Anhydride existieren. Die Zahl der gebundenen H wächst regelmäßig bis 4 und bleibt dann unverändert. In allen Fällen können diese H durch OH ersetzt werden; es gibt also Valenzen, welche H oder OH binden können; diese sollen primäre heißen. Von der V. Gruppe ab treten aber, ebenfalls stetig zunehmend, sekundäre Valenzen auf, die nur durch OH gesättigt werden können. Die primären und sekundären Valenzen eines Atoms haben die starke Neigung, sich miteinander zu vereinigen, wodurch die nach außen wirksame Wertigkeit eines Atoms um ganze Vielfache von 2 gegen das Maximum vermindert wird. Scheinbar abweichende Fälle erklären sich daraus, daß die B. einer Verb. nicht von der Zahl der Valenzen der Atome allein abhängt. (Journ. Chem. Soc. London 109. 1046—50. Oktober. [23/8.] 1916. Huddersfield. 116, Halifax Old Road.)

FRANZ.

Eustace Ebenezer Turner, *Die cyclische Theorie der Konstitution komplexer, anorganischer Verbindungen. Eine Kritik*. Vf. bespricht die Schwierigkeiten, die mit den von FRIEND (Journ. Chem. Soc. London 109. 715; C. 1916. II. 1001) aufgestellten Formeln verknüpft sind. Die WERNERSche Theorie hat ihre Hauptstütze in der oktaedrischen Konfiguration der Komplexe, welche allein das Auftreten optisch-aktiver Verb. zu erklären gestattet. (Journ. Chem. Soc. London 109. 1130 bis 1134. Nov. [1/8.] 1916. Cambridge. Sydney Sussex College.)

FRANZ.

Alois Bilecki, *Fundamentale Atomgewichte*. In seiner Schrift: „Gedanken über das periodische System der Elemente“ (Troppau bei BUCHHOLZ & DIEBEL, 1915), gelangte Vf., ausgehend vom Aufbau des Systems, zu dem Ergebnis, daß die Zahl

0,31 das Maß einer großen Anzahl von At.-Geww. bildet. Da zu diesen gerade Sauerstoff nicht gehört, wählt Vf. jetzt als *Maß der Atomgewichte* versuchsweise die Zahl $n = 16 : 52 = 0,3076923$, auf welche He, C, O, Si, S, Ca, Cr usw. zurückgeführt werden können. Da die Atomtafel größtenteils abgerundete Werte aufführt, nimmt Vf. eine *Neuberechnung der Atomgewichte von Ag, Br, Cl und J* nach den neuesten Bestst. (BAXTER, sowie RICHARDS und WELL) vor. Für diese Elemente, sowie für andere mit ungeradzahlgiger Valenz (Na, K, Rb, Cs), paßt die Zahl $n_1 = 0,307350427$ besser; $n - n_1 = \frac{1}{900} n$. Zwischen den At.-Geww. von Co und Ni ist die Differenz $= 1 n$, zwischen den von Thorium und Thor-Ionium $= 2 n$. Der Aufbau der Elemente ist weit komplizierter u. auf einen weit feineren Urstoff zurückzuführen, als bisher angenommen wurde. Die Elemente scheinen zumeist zwei Bildungsreihen zu entstammen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 98. 86—96. 26/10. [30/6.] 1916. Troppau. K. K. Handelsschule.) GROSCHUFF.

Henry Le Chatelier und F. Bogitch, *Über die Bestimmung der Dichten fester Körper*. Vf. erörtern die Versuchsfehler, die bei der Best. der *Dichte* fester Körper in Betracht kommen, insbesondere das Hängenbleiben einer dünnen Luftschicht an der Oberfläche eingetauchter fester Körper. Der aus letztgenannter Ursache entspringende Fehler läßt sich vermeiden, wenn man als Fl. entweder *Kohlenstofftetrachlorid* oder *Benzol* oder *Petroläther* („essence minérale“) verwendet. Als Versuchsordnung wird ein in Zehntel-cem geteiltes, vertikales Glasrohr von 5 mm innerem Durchmesser empfohlen, das zur Hälfte mit der Fl. angefüllt ist. Man bestimmt die Lage des Meniscus, gegebenenfalls mittels Kathetometer, gibt durch einen Trichter von der zu untersuchenden Substanz eine ungefähr 2 cem entsprechende Gewichtsmenge zu und bestimmt von neuem die Lage des Meniscus. Die Substanz soll so fein gepulvert sein, daß ihre Körner durch ein Sieb mit 1250 Maschen pro cem hindurchgehen und auf einem Sieb von 5000 Maschen pro cem zurückgehalten werden. Verss. mit CCl_4 ergaben für die D. von geglühtem Sand von Fontainebleau Werte, die nur eine Differenz von 0,1% untereinander aufwiesen (2,652, 3,654, 2,655). Für die D. von feingepulvertem Bleiglanz (Körner, die durch ein Sieb von 1250 Maschen hindurchgehen) wurde mit CCl_4 der Wert 7,590, für grobgepulverten (Körner, die durch ein Sieb von 300 Maschen hindurchgehen und von einem Sieb von 1250 Maschen zurückgehalten werden) der Wert 7,584 gefunden. Bei Verwendung von W. sind die entsprechenden Werte 7,276 u. 7,331. Für die D. von feingepulverter Zinkblende wurde mit CCl_4 der Wert 4,079 ermittelt, für die von grobgepulverter derselbe Wert; letztere hatte bei Verwendung von W. die D. 4,054, während die D. von feingepulverter Blende sich mit W. infolge der großen Menge Substanz, die auf dem Meniscus schwimmt, nicht bestimmen läßt. Mit CCl_4 weichen die Messungsergebnisse um 0,1% voneinander ab, mit W. können die Unterschiede mehrere % betragen. Verss., bei denen die D. von *Stahlspänen* unter Verwendung verschiedener Fl. bestimmt wurde, ergaben folgende Werte: 7,720 (mit W.; Fehler 1,3%), 7,785 (mit A.; Fehler 0,5%), 7,788 (mit Toluol; Fehler 0,4%), 7,822 (mit Bzl.; Fehler 0,4%), 7,819 (mit PAe.; Fehler 0,4%), 7,818 (mit CCl_4 ; Fehler 0,4%). Die drei letzten Werte unterscheiden sich nur um 0,06% voneinander. (C. r. d. l'Acad. des science 163. 459—63. 30/10. 1916.) BUGGE.

Aswini Kumar Datta und Nilratan Dhar, *Genauigkeit von Kupfervoltametern*. Bei der Messung schwacher Ströme mit dem Kupfervoltmeter werden regelmäßig Werte erhalten, die niedriger sind als die mit einem Vergleichsilbervoltmeter erhaltenen. Die von den Vff. zur Aufklärung dieser Abweichungen unternommene Unters. führte zu folgenden Ergebnissen: Es ist unwesentlich, ob die Versuche in einer Kohlendioxyd- oder in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt werden; wesent-

lich ist nur die Verhütung des Eindringens von Sauerstoff in das Voltameter. Schwefelsäure ist zur Erzielung guter Resultate sehr wichtig; sie verhindert die Hydrolyse der CuSO_4 -Lsg., welche eine Abscheidung von Kupferoxyd und -oxydul an der Kathode herbeiführen würde. Sie vermindert ferner die Konzentration der Cu-Ionen in der Lsg., die auf der Zunahme der SO_4^{--} Ionen und der B. von komplexen Cu-Salzen nach der Gleichung: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$, beruht. Rohrzucker und Glucose können gut an Stelle von A. verwendet werden; noch mehr ist Weinsäure vorzuziehen, deren Zusatz die B. einer Komplexverb. mit Cu-Ionen u. damit die Verringerung der Cu-Ionenkonzentration zur Folge hat. Durch diese Verringerung wird die Auflösung des Cu in der CuSO_4 -Lsg., die bei der Messung schwacher Ströme die Versuchsergebnisse merklich beeinflußt, stark herabgesetzt. Da die Auflösung des Cu mit abnehmender Temp. auch abnimmt, erhält man bessere Resultate, wenn das Voltameter mit Eis umgeben wird; hierdurch wird gleichzeitig die Hydrolyse abgeschwächt. Sehr schwache Ströme können mit dem Kupfervoltameter nicht mit Genauigkeit gemessen werden, da in diesem Falle die Abscheidung des Cu so langsam vor sich geht, daß die geringe Konzentration des aus dem Komplex abgeschiedenen Cu-Ions genügt, das Ergebnis fehlerhaft zu gestalten, indem sich etwas von dem frisch niedergeschlagenen Cu löst. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1156—60. Juni. [21/3.] 1916. Calcutta. Presidency Coll. Physico-chem. Lab. — London. Imp. Coll. of Science.) BUGGE.

Elena Freda, *Über die Änderung des elektrischen Widerstandes eines der Wirkung eines Magnetfeldes unterworfenen Leiters*. Als Resultat der zahlreichen von verschiedenen Seiten ausgeführten Verss. zu dieser Frage gibt Vf. an, daß die ferromagnetischen Substanzen eine Widerstandsvermehrung parallel den magnetischen Kraftlinien zeigen, dagegen eine Verminderung in den Richtungen senkrecht dazu, die diamagnetischen Substanzen geben eine Widerstandsvermehrung in allen Richtungen. Es fragt sich, ob die Gesetze der Elektrizitätsbewegung in einem magnetischen Felde für sich allein von diesem experimentellen Befunde Rechenschaft geben können, oder ob Änderungen der spezifischen elektrischen Konstanten im Magnetfeld angenommen werden müssen. Vf. stellt vom Standpunkt der Elektronentheorie die Gleichungen auf, die im Falle eines homogenen Magnetfeldes und für einen homogenen und isotropen Leiter gelten, wenn man annimmt, daß sich die spezifischen Konstanten im Magnetfelde nicht ändern. Als Resultat der Rechnung ergibt sich eine Widerstandsvermehrung in allen Richtungen mit Ausnahme derjenigen der magnetischen Kraftlinien; in letzterer Richtung sollte überhaupt keine merkliche Änderung des scheinbaren spezifischen Widerstandes zu erkennen sein. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 25. II. 104—9. 16/7. 1916.) BYK.

F. Krüger, *Über die Abhängigkeit der Überführungszahlen von der Natur des Lösungsmittels*. Aus dem Erfahrungssatze, daß das Prod. von molekularer Leitfähigkeit bei unendlicher Verd. und dem Koeffizienten der inneren Reibung eine Konstante ist, folgt die Unabhängigkeit der Überführungszahl von der Natur des Lösungsmittels und der Temp. Abweichungen von dieser Regel sind ebenso wie bei dem erwähnten Erfahrungssatze zu erwarten, wenn die Moleküle des Lösungsmittels relativ groß sind, also bei assoziierten Fl. Ebenso sollte eine Änderung des Hydratations- oder allgemeiner Solvatationszustandes des Lösungsmittels Änderungen der Überführungszahl ergeben. (Ztschr. f. Elektrochem. 22. 445—46. 1/12. [1/8.] 1916. Danzig-Langfuhr. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

H. Krumreich, *Bestimmung der Überführungszahlen des Silberions in 0,01 n. AgNO_3 -Lösungen in Äthylalkohol-Wassergemischen bei 40°*. (Vgl. vorst. Ref.) Es

wurden die Überführungszahlen der Ag-Ionen in 0,01 n. AgNO_3 -Lsgg. in W.-A.-Gemischen bei 40° nach dem HITTORF'schen Verf. direkt bestimmt. Dabei wurde dieses Verf. erweitert auf die Unters. von Lsgg. mit außergewöhnlich hohem Widerstande und bei einer höheren Temp., als die Zimmertemp. beträgt. Der im allgemeinen gebräuchliche Überführungsapp. mußte zu diesem Zweck entsprechend umgeändert werden, und zur Messung mußten hochgespannte Ströme benutzt werden. Es wurden Konzentrationsketten gemessen mit verd. AgNO_3 -Lsgg. in W.-A.-Gemischen bei 40° , und für solche Messungen wurde ein besonderer App. konstruiert. Dabei wurde gezeigt, daß man mit Hilfe der Messungen an Konzentrationsketten eine bequeme Möglichkeit hat, die nach HITTORF bestimmten Überführungszahlen zu kontrollieren. (Indirekte Best. der Überführungszahlen.) Die genauere Methode bleibt die direkte Best. der Überführungszahlen; die indirekte ist gut als Kontrolle brauchbar und zur Entscheidung der Frage, ob sekundäre Rkk. das Resultat entstellen. Mit Hilfe dieser Kontrolle wurde entgegen der Annahme von CARRARA (Gazz. chim. ital. 33. 241; C. 1903. II. 176) festgestellt, daß sekundäre anodische Vorgänge bei der Elektrolyse der untersuchten Lsgg. unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht einzutreten scheinen, oder wenigstens nicht in dem Maße, daß durch sie die Best. der Überführungszahlen nach HITTORF wesentlich entstellte Resultate ergibt. Es wurden die spezifischen Leitfähigkeiten von verd. AgNO_3 -Lsgg. in W.-A.-Gemischen bei 40° bestimmt. Es wurde ein Weg der vorbereitenden Behandlung sehr verd. Lsgg. von AgNO_3 in W.-A.-Gemischen gezeigt, um auch in solchen Lsgg. das Ag titrimetrisch nach VOLHARD bestimmen zu können. (Ztschr. f. Elektrochem. 22. 446—64. 1/12. [2/6.] 1916. Danzig-Langfuhr. Physikal.-Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BYK.

S. Ratner, *Die Beweglichkeit des negativen Ions*. Es wird eine neue Methode zur Messung der Ionenbeweglichkeit in Gasen beschrieben. Gezeigt wird, daß bei einem gegebenen Druck die Beweglichkeit des negativen Ions nur in einem gewissen Bereich der angewendeten elektrischen Kräfte konstant bleibt. Bei zunehmenden elektrischen Kräften X wird ein gewisser Wert $X = X_1$ erreicht, bei dem die Beweglichkeit des Ions sich rasch steigert. Der Wert der kritischen Kraft X_1 wächst rasch mit dem Druck und beträgt ungefähr $1800 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ bei Atmosphärendruck. Es wurde die Beweglichkeit von freien Elektronen gemessen und gezeigt, daß diese bei Zunahme der elektrischen Kraft abnimmt. Ferner wurde die Beweglichkeit des negativen Ions in H_2 und in einigen schweren Gasen gemessen. Es konnte keine Anomalie in der Beweglichkeit des positiven Ions bei Drucken bis zu 5 mm abwärts und bei sehr großen elektrischen Kräften beobachtet werden. Der Druck des elektrischen Windes wurde bei der Ionisation durch Kräfte beider Vorzeichen untersucht. (Philos. Magazine [6] 32. 441—61. 1/11. [August] 1916. Cavendish Lab.) BYK.

P. Zeeman, *Die Mitführung der Lichtwellen und die Sonnenphänomene*. Für den „Mitführungskoeffizienten“ hat Vf. den Ausdruck $\epsilon = 1 - \frac{1}{\mu^2} - \frac{\lambda}{\mu} \frac{d\mu}{d\lambda}$ abgeleitet, d. h. den FRESNEL'schen Ausdruck, ergänzt durch den LORENTZ'schen Zusatzausdruck $-\frac{\lambda}{\mu} \frac{d\mu}{d\lambda}$. Er zeigt in der vorliegenden Arbeit, daß das Vorhandensein des Zusatzdruckes zu einer Änderung der Fortpflanzung der Wellen in einem Mittel führen kann, wenn die Geschwindigkeit nicht überall denselben Wert hat. Für Wasser, Schwefelkohlenstoff und Natriumdampf werden die berechneten und

beobachteten Werte für $-\frac{d\mu}{d\lambda}$, ϵ u. $-\frac{\lambda}{\mu} \frac{d\mu}{d\lambda}$ mitgeteilt. Als Hauptergebnis der Arbeit wird festgestellt, daß selbst bei einem homogenen Metaldampf das gleichzeitige Vorhandensein von Dispersion und Geschwindigkeitsunterschied die durch das Mittel gehenden Strahlen krümmen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 269—71. [11/9. 1916].) BUGGE.

Robert Wright, *Molekulargewichtsbestimmungen in Brom nach dem Luftstromverfahren* (vgl. Journ. Chem. Soc. London 107. 1527; C. 1916. I. 241). Die Best. des Dampfdruckes des Broms durch Fortführung des Dampfes im Luftstrom gab folgende Werte: 144,3 mm (16,3°), 147,2 mm (16,7°), 164,3 mm (19,2°), 173,4 mm (20,4°). Aus der Erniedrigung des Dampfdruckes durch *Antimontribromid*, *Zinnbromid* und *Jodmonobromid* folgt, daß diese Stoffe in Br monomolekular sind. Schwefel scheint sich einfach als S₂ zu lösen; die B. einer Verb. S₂Br₂ ist sehr unwahrscheinlich (vergl. RUFF, WINTERFELD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2437; C. 1903. II. 543). (Journ. Chem. Soc. London 109. 1134—39. Nov. [12/9.] 1916. Belfast. QUEEN'S Univ. Sir DONALD CURRIE Labb. Glasgow. Univ. Phys. Chem. Lab.) FRANZ.

Anorganische Chemie.

James H. Walton und **Albert Brann**, *Die Einwirkung gelöster Substanzen auf die Krystallisationsgeschwindigkeit des Wassers. II. Die Existenz von Hydraten in Lösung als Erklärung der verzögernden Wirkung des gelösten Stoffes auf die Krystallisationsgeschwindigkeit des Wassers.* (Vgl. I.: Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 317; C. 1916. I. 1118.) Vff. haben früher gezeigt, daß bei der Verzögerung der B. von Eiskristallen aus einer unterkühlten Lsg. eine Beziehung zwischen der Zahl der Atome in 1 Mol. der gel. Substanz u. ihrer verzögernden Wrkg. besteht. Neuere Verss. haben ergeben, daß diese Beziehung keine allgemeine Gültigkeit hat und in den angeführten Beispielen wahrscheinlich in weitem Maße zufällig ist. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß diejenigen Substanzen, welche in Lsg. am weitestgehenden Hydratation erfahren, auch am stärksten die Krystallisationsgeschwindigkeit des *Eises* aus unterkühlten Lsgg. herabsetzen. Untersucht wurden unterkühlte wss. Lsgg. von HCl, NaCl, HgCl₂, LiCl · 2H₂O, CdCl₂ · 2H₂O, CaCl₂ · 2H₂O, KNO₃, AgNO₃, Pb(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂ · 6H₂O, Al(NO₃)₃ · 8H₂O, K₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄ · 10H₂O, CuSO₄ · 5H₂O, MgSO₄ · 7H₂O, KBr, NaBr, KNO₃, KSCN, KJ. Die Versuchsergebnisse rechtfertigen die Annahme, daß in verd. Lsgg. die Verzögerung fast ganz auf die B. von Hydraten in der Lsg. zurückzuführen ist. Dagegen läßt sich die Hydrattheorie nicht ohne weiteres auf konz. Lsgg. anwenden, da hier noch andere Faktoren (Verschiedenheit der bei der Ausscheidung von Eiskristallen entwickelten Wärme, Viscosität, Ionisationswärme und Wärmeleitfähigkeit der Lsgg.) in Betracht kommen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1161—66. Juni. [14/3.] 1916. Madison. Wisconsin. Univ. Departm. of Chem.) BUGGE.

Frederick G. Keyes und **W. J. Winninghoff**, *Die Leitfähigkeit von Lösungen gewisser Jodide in Isoamyl- und Propylalkohol.* Vff. beschreiben eine genaue Methode zur Best. von *Leitfähigkeiten* in einem evakuierten App., mittels welcher sie die Äquivalentleitfähigkeit von *Natriumjodid* u. *Ammoniumjodid* in *Isoamylalkohol* und von *Natriumjodid* in *Propylalkohol* für Konzentrationen von etwa 0,00005-n. bis hinauf zur Sättigung (0,5-, 0,2- u. 0,4-n.) ermittelten. Es ergab sich, daß bis zu einer Ionenkonzentration von 0,0004-n. die untersuchten Elektrolyten dem Massenwirkungsgesetz gehorchen. Ihre Leitfähigkeit kann für das ganze angegebene Kon-

zentrationsbereich durch die Gleichung von KRAUS $c\gamma^2/(1-\gamma) = K + D(c\gamma)^m$ ausgedrückt werden, in der c die Konzentration ist, γ das Leitfähigkeitsverhältnis A/A_0 bedeutet, und K , D u. m empirische Konstanten sind. Die von KRAUS und BRAY aufgestellten Verallgemeinerungen werden also durch die Ergebnisse der Vf. bestätigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1178—87. Juni [10/4.] 1916. Boston. Massachusetts Inst. of Technology. Research Lab. of Phys. Chem.) BUGGE.

Otto Ruff, *Über die Darstellung von Fluor aus Fluorwasserstoff oder anderen Fluoriden auf chemischem Wege*. Vf. hat die Verss. von BRAUNER (Ztschr. f. anorg. Ch. 7. 1; C. 94. I. 1048) zur Darst. von Fluor wiederholt u. durch weitere neue Verss. ergänzt. Das Trikaliummonohydrofluoroplumbat, $PbF_4 \cdot 3KF \cdot HF$, stellte Vf. nach den Angaben BRAUNERS aus Bleitetraacetat, Flußsäure u. Kaliumbifluorid dar. Auch die Angaben über das Verhalten bei Erhitzen bis 230—250° konnte bestätigt werden. Dagegen konnte eine Entw. von Fluor beim Erhitzen bis auf Rotglut nicht erzielt werden; der Fluorgeruch war nur schwach, der nach HF stark; Si entzündete sich erst, wenn es mit der Salzschmelze oder Bleidifluorid-dämpfen in Berührung kam. Das geschmolzene Salz enthielt nach dem Versuch Platinalkalifluorid. — Deutlicher war der Geruch nach Fluor bei *Einwirkung von Siliciumtetrafluorid*, resp. *Antimonpentafluorid* auf das bei 250° vorgetrocknete Kaliumfluoroplumbat; doch war auch hier die Fluorausbeute nicht befriedigend. — Beim Erhitzen von Kaliumfluoroplumbat mit Schwefel bildet sich ein lauchartig riechendes Gas, vermutlich Schwefelfluorür (in fl. Luft gekühlt, ein weißliches Pulver, welches bei Zimmertemp. zu einer gelb gefärbten Fl. schmilzt). — Beim Überleiten von Joddampf über Kaliumfluoroplumbat bildete sich eine flüchtige Substanz, vermutlich Jodpentafluorid.

Darstellung von Triammoniummonohydrofluoroplumbat, $PbF_4 \cdot 3NH_4F \cdot HF$, (gemeinschaftlich mit Wilhelm Plato). Man löst 9 g Bleiacetat in reiner konz. HF, fügt 2,9 g $NH_4F \cdot HF$ zu, dekantiert von ausgeschiedenem PbO_2 und dunstet (wie bei dem K-Salz) ein. Säulenförmige Krystalle, die durch W. unter B. von PbO_2 zers. werden, zwischen 190 u. 250° NH_4F , HF u. N_2 verlieren. Im Vakuum einer Quecksilberpumpe wurde nach 14-tägigem Erhitzen auf 100° ein Produkt der Zus. $PbF_3 \cdot NH_4F$ erhalten. Das Ammoniumfluoroplumbat wird also leicht reduziert und ist deshalb zur Fluordarst. ungeeignet.

Versuche zur Darstellung von Bleitetrafluorid (gemeinsam mit Georg Winterfeld; vgl. Diss. Berlin 1904). Die Angaben BRAUNERS über das Verhalten von Trikaliummonohydrofluoroplumbat gegen konz. Schwefelsäure konnte nur teilweise bestätigt werden. In den Flußsäuredämpfen zu Anfang des Verss. fand sich kein Bleifluorid, und in dem citronengelben Pulver, das sich beim Erwärmen der Lsg. absetzte, neben Bleidisulfat und Bleisulfat nur wenig Fluor (wohl als Bleidifluorid). — Bei niederer Temp. ließ sich Bleitetraacetat durch wasserfreie Flußsäure nicht vollständig in Bleitetrafluorid überführen, bei höherer findet Reduktion zu Bleidifluorid statt. Bleitetrafluorid ist nach diesen Verss. höchstens bis 35° beständig, bis mindestens 100° praktisch nicht flüchtig, in wasserfreier Flußsäure ll. u. durch Eg., NH_4F u. Chlf. verhältnismäßig leicht reduzierbar. (Ztschr. f. anorg. Ch. 98. 27—37. 26/10. [5/8.] 1916. Danzig u. Breslau. Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Bohuslav Brauner, *Über die Darstellung von Fluor aus Trikalium-mono-hydro-ortho-fluoroplumbat auf chemischem Wege*. Die Mitteilung von RUFF (vorsteh. Ref.) veranlaßt den Vf., zu seinen früheren Verss. eingehende Erläuterungen zu geben. Der Nachweis des freien Fluors erfolgte durch Entzündung von pulverisiertem, kristallisiertem Si unterhalb Rotglut; in HF-Gas entzündet sich das Si unter diesen

Bedingungen nach bisher nicht mitgeteilten Verss. des Vfs. nicht. Es ist möglich, daß der Unterschied zwischen den Beobachtungen von RUFF u. vom Vf. der Ggw. eines Katalysators zuzuschreiben ist; das Trikaliumfluorplumbat des Vfs. enthält einen deutlich nachweisbaren Mn^{IV} -Gehalt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 98. 38—46. 26/10. [5/8.] 1916. Prag. Chem. Inst. d. böhm. Univ.) GROSCHUFF.

E. Buch Andersen, *Über die katalytische Oxydation des Ammoniaks*. Nach dem NERNSTschen Wärmethorem sollen die Ausbeuten bei der B. von Stickoxyden (NO , bezw. NO_2) zwar von der Temp. abhängig, aber beim geringsten Überschuß von O_2 praktisch quantitative sein. Die Verss. des Vf. bestätigen dies. Die Katalysatortemp. wurde dabei zwischen 500 u. 1000° absol. variiert; der NH_3 -Gehalt der Gase lag zwischen $2,5$ u. 5 Volumprozent, und die Zeit, während welcher die Gase sich in Berührung mit dem Katalysator befanden, war bei geringster Strömungsgeschwindigkeit $1,15$ Sekunden, bei größter $0,18$ Sekunden. Das Temp.-Intervall ist gegeben einerseits durch die Art u. Größe des Katalysators, andererseits durch die Beständigkeit des NO ; die niedrigsten Temp. sind die vorteilhaftesten. Ein Katalysator, der zugleich die gewöhnliche N_2 -Verbrennung beschleunigt, ist für die NH_3 -Verbrennung ganz unbrauchbar; denn bei den Verss. übertraf die Stickoxydkonzentration das thermische Gleichgewicht zwischen O_2 u. N_2 bei den nämlichen Temp. um das 20000 -fache. Die wirtschaftliche Bedeutung der NH_3 -Verbrennung erscheint durch die im Großen durchgeführte Darst. von synthetischem NH_3 wesentlich erhöht. (Ztschr. f. Elektrochem. 22. 441—43. 1/12. [23/6.] 1916. Kopenhagen. Technisch-chemisches Lab. der Polytechn. Hochschule.) BYK.

Irving Langmuir, *Die Dissoziation des Wasserstoffs in Atome*. — III. *Der Mechanismus der Reaktion*. (Vgl. II.: Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 417; C. 1915. I. 1250.) Die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der Wasserstoff in Berührung mit einem erhitzten Wolframdraht dissoziiert wird, ist so außerordentlich groß, daß dadurch endgültig bewiesen wird, daß die Rk. nicht auf eine Diffusion von Wasserstoff in das Metall zurückgeführt werden kann, selbst wenn die Tiefe, bis zu welcher er eindringt, nur die des Durchmessers eines einzelnen Atoms sein würde. Vf. entwirft eine allgemeine Theorie der heterogenen chemischen Rkk., nach welcher die Rk. in der Oberflächenschicht von Atomen vor sich gehen soll. Diese Theorie wird im einzelnen für den Fall der Dissoziation des Wasserstoffs entwickelt. Sie führt zu Gleichungen, die identisch sind mit einer früher nach anderen Methoden erhaltenen Gleichung, die zur Voraussetzung hat, daß der Wasserstoff so rasch von der Oberfläche verdampft, daß nur ein zu vernachlässigender Teil der Oberfläche jeweils bedeckt ist. Diese Gleichung steht in voller Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen. Die Folgerung, daß nur ein sehr geringer Teil der Oberfläche bedeckt ist, ist im Einklang mit der Tatsache, daß der „Akkommodationskoeffizient“ des Wasserstoffs bei Temp. unter $1500^\circ K.$ $0,19$ beträgt, während der „chemische“ Akkommodationskoeffizient α_2 für die Dissoziation des Wasserstoffs bei hohen Temp. $0,68$ ist. Die Tatsache, daß die Elektronenemission aus erhitztem Wolfram durch die Ggw. von reinem Wasserstoff nicht beeinflußt wird, ist eine weitere Stütze für die Annahme, daß der von Wasserstoffatomen oder -molekülen bedeckte Anteil der Oberfläche sehr klein sein muß. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1145—56. Juni [17/4.] 1916. General Electric Co. Schenektady. Research Lab.) BUGGE.

A. Ogg und F. Lloyd Hopwood, *Eine Prüfung des kristallographischen Gesetzes der Valenzvolumina; eine Mitteilung über die kristallinische Struktur der Alkalisulfate*. Vff. berichten über eine Untersuchung mit X-Strahlen über die

krystallinische Struktur der isomorphen Alkalisulfate. Es wird gezeigt, daß sich bei jedem dieser Krystalle vier Moleküle in der Elementarzelle befinden. Daraus folgt, daß die Dimensionen der Krystalleinheiten von Ammoniumsulfat u. Rubidiumsulfat fast identisch sind. Dies führt zu einer kritischen Beurteilung der Valenz-Volumtheorie von POPE und BARLOW, die in diesem Falle nicht standhalten kann. Weitere Beweise zur Unterstützung dieser abweichenden Ansicht werden dadurch geliefert, daß die beobachteten und berechneten Werte der Reflexionswinkel dieser Krystalle miteinander übereinstimmen. Obwohl die Struktur dieser Serien nicht völlig erforscht ist, wird die Möglichkeit der hexagonalen Stellung der Metall- und der Schwefelatome nahegelegt. (Philos. Magazine [6] 32. 518—25. 1/11. [April] 1916. London. University College.) BYK.

T. van der Linden, *Die Löslichkeit von Calciumsulfat in Wasser und in Zuckerlösungen.*

Löslichkeit von CaSO_4 (mg $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ in 1000 g Lsg.):

Temp.	W.	W. + 15% Saccharose	W. + 15% Saccharose + 1,5% Glucose	In Ggw. von überschüssigem Gips		
				W.	W. + 15% Saccharose	W. + 15% Saccharose + 1,5% Glucose
30°	64	103	104	31	35	32
40°	63	83	81	29	32	27
50°	57	73	85	25	22	22
60°	61	80	71	19	19	20
70°	45	59	60	12	21	19
80°	31	41	47	9	17	19
90°	27	36	40	8	20	19
Kp.	11	41	29	6	21	23

Diese Ergebnisse wurden erhalten durch Titration von je 100—200 g Lsg. mit $\frac{1}{100}$ -n. Jod. Aus der Tabelle folgt: Die Löslichkeit von CaSO_4 in W. und in Zuckerlsgg. ist sehr gering. Die Löslichkeit in Zuckerlsgg. ist größer als in W. und wird durch die Ggw. von Gips stark herabgesetzt. Die Löslichkeit des CaSO_4 nimmt ferner mit steigender Temp. ab. (Mededeelingen van het Proefstation voor Java-Suikerindustrie 6. 307—22. 1916. Pekalongan; Sep. v. Vf.) SCHÖNFELD.

J. Arvid Hedvall, *Über die Bildungs- und Zersetzungstemperaturen der Carbonate von Ca, Sr, Ba und Mg beim Druck einer Atmosphäre.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 96. 64; C. 1916. II. 1111.) Durch Best. von Erhitzungskurven läßt sich die Gleichgewichtstemperatur bei Atmosphärendruck für die Dissoziation der Carbonate leicht bestimmen. Die Temp. sind innerhalb der Fehlergrenzen von den nach der statischen Methode erhaltenen nicht zu unterscheiden. Ein Einfluß der Korngröße besteht nicht. Dagegen wird die Rückbildung der Carbonate von der Korngröße, bezw. der Feuerschwindigkeit stark beeinflußt. Die Geschwindigkeit der B. der Carbonate ist so gering, daß auf den Abkühlungskurven eine Wärmetönung nicht wahrzunehmen ist. Kleine Mengen W. wirken dabei katalytisch. — *Calciumcarbonat*: Dissoziationstemp. bei 1 Atm. 913—923° (Mittel 918°). Maximum der CO_2 -Absorption bei der Rückbildung 300—421°. — *Strontiumcarbonat*: Beginn der Dissoziation 1141°; schnelle Zers. 1255°. Maximale Rückbildung bei 230—390°. — *Bariumcarbonat*: Dissoziation erst oberhalb des F. (1361°) unter lebhaftem Sd. bei 1361—1423°; das Schmelzprod. enthielt auch bei 1550° noch CO_2 . Maximale Rückbildung bei 236—496°. — *Magnesiumcarbonat*: Die Dissoziation erfolgt stufenweise;

Temp. der vollständigen Zers. 532—556°. Eine Rückbildung konnte nicht beobachtet werden. — Das Verhältnis der Dissoziationswärme Q_1 u. der absol. Temp. T_1 des Dissoziationsbeginns berechnet sich nach der NERNST'schen Formel für CaCO_3 zu 39,4 (gefunden 36,4); SrCO_3 39,8 (39,4); BaCO_3 40,2 (38,1). (Ztschr. f. anorg. Ch. 98. 47—56. 26/10. [31/7.] 1916. Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.) GROSCHUFF.

J. Arvid Hedvall, *Über das Reaktionsvermögen im festen Zustand von Kieselsäureanhydrid mit den Oxyden von Ca, Ba und Mg.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 96. 71; C. 1916. II. 1112.) Auf Grund von Erhitzungskurven lassen sich gelegentlich Vorstellungen über die *Reaktionsfähigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit fester Stoffe* gewinnen. Je größer die Reaktionswärmen sind, desto besser kann das Eintreten und der weitere Verlauf der Rk. verfolgt werden. Besonders eingehend untersuchte Vf. das *Verhalten von Calciumoxyd und Kieselsäure beim Erhitzen*. Das gefällte, bei 500° entwässerte SiO_2 reagiert schon bei 1000° schnell mit CaO . SiO_2 -Glas reagiert mit CaO bei 1000° viel langsamer. Zwischen CaO und Quarz findet erst oberhalb 1400° B. von Silicat statt. Die Reaktionsfähigkeit von Christobalit mit CaO scheint ein wenig größer zu sein, da sich auch unter 1400° sehr kleine Silicatmengen bildeten. Zwischen etwa 1400—1440° zeigen die Erhitzungskurven bei allen SiO_2 -Modifikationen einen schnelleren Temperaturanstieg. *Calciumcarbonat und gefällte Kieselsäure* wirken schon unterhalb 900° merklich, wenn auch nur in geringer Menge, aufeinander ein. — Die *Reaktionsfähigkeit von Bariumoxyd, -carbonat, -superoxyd mit gefällter Kieselsäure* ist ungefähr gleich. Die Silicatbildung wird bei etwa 900° merklich und wächst mit steigender Temp. allmählich. Erst beim Schmelzen verläuft die Silicatbildung schneller; infolgedessen ist die Geschwindigkeit der Rk. bei $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ bei etwa 1300° größer als bei den anderen Gemischen. — *Mischungen von Magnesia und gefällter Kieselsäure* zeigen beim Erhitzen keine Reaktionsanzeigen auf den Kurven. (Ztschr. f. anorg. Ch. 98. 57—69. 26/10. [17/8.] 1916. Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.) GROSCHUFF.

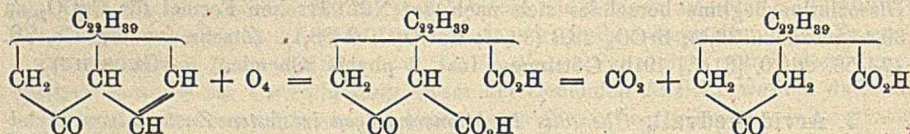
Alex Findlay, *Die seltenen Erden.* Zusammenfassende Besprechung des V. und der Eigenschaften, insbesondere der der technischen Verwertung der seltenen Erden. (New Statesmen 16/9. 1916; Chem. News 114. 155—57. 29/9. 1916.) RÜHLE.

Einar Friman, *Über die Hochfrequenzspektren (L-Reihe) der Elemente Lutetium-Zink.* Mit Hilfe des S. 358 beschriebenen Vakuumspektrographen ließen sich die Unterss. über Hochfrequenzspektren bis zum Zn fortsetzen. Es wurde dabei eine Wellenlänge von $12,346 \cdot 10^{-8}$ cm erreicht, die La_1 -Linie des Zn, die die von MOSELEY als größte angegebene Wellenlänge von $8,364 \cdot 10^{-8}$ cm wesentlich übertrifft. (Philos. Magazine [6] 32. 497—99. November [Juni] 1916. Lund. Physikal. Lab. d. Univ.) BYK.

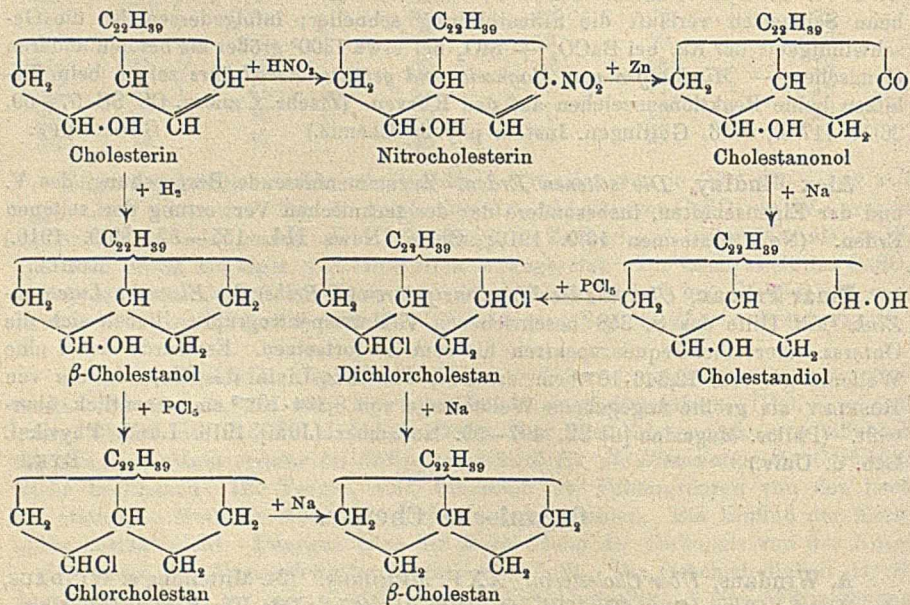
Organische Chemie.

A. Windaus, *Über Cholesterin. XXV. Mitteilung.* (24. Mitteilung s. WINDAUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1724; C. 1916. II. 467.) Der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2010; C. 1906. II. 224) hat bei der Oxydation des Cholestenons mit Kaliumpermanganat eine Ketomonocarbonsäure erhalten, der die Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{O}_2$ zugeschrieben wurde (vgl. auch DORÉE, GARDNER, Journ. Chem. Soc. London 93. 1330; C. 1908. II. 676). Diese Ketocarbonsäure besitzt aber, wie sich neuerdings gezeigt hat, die Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_2$. Die Annahme, daß das *Cholesterin* eine endständige Vinylgruppe besitze, läßt sich nicht aufrecht erhalten; die Doppelbindung muß sich vielmehr in einem Ringe befinden. Das *Cholestenon* ist als ein β, γ -

ungesättigtes Keton aufzufassen, und der Abbau zur Säure $C_{28}H_{44}O_3$ durch das Schema:



zu erklären. Cholesterin u. seine Derivate lassen sich über ungesättigte Nitroverb. leicht in gesättigte Ketone verwandeln, deren $\text{CO}\cdot\text{CH}_2$ -Gruppe aus der ursprünglich vorhandenen Doppelbindung hervorgeht. So liefert Cholesterin ein Nitrocholesterin u. weiter ein Ketoalkohol, das *Cholestanonol*. In letzterem steht die Ketogruppe, wie STEIN u. WINDAUS nachgewiesen haben, in einem hydrierten Ringe. Die Annahme, daß dieser Ring sich im Verlaufe der Rk. bilde, ist hinfällig, nachdem sich gezeigt hat, daß das Cholestanonol noch dasselbe Kohlenstoffskelett besitzt, wie das Cholesterin selbst. Dies ergibt sich daraus, daß beide bei vollständiger Reduktion das β -Cholestan liefern. Der im Cholestanonol nachgewiesene Ring muß also bereits im Cholesterin vorhanden sein, u. die Doppelbindung des Cholesterins ist cyclisch gebunden, wie die Carbonylgruppe des Cholestanonols. Da sich also das Nitrocholesterin und seine Umwandlungsprodd. von Cholesterin und nicht, wie früher angenommen, von einem Dehydrocholesterin ableiten, müssen die ihnen bisher zugeschriebenen Formeln um 2 Wasserstoffatome vermehrt werden. Die Beziehungen der verschiedenen Verb. werden durch folgendes Schema wiedergegeben:



Cholestandiol, $C_{27}H_{48}O_2$. Aus Cholestanonol in h. A. mittels Na. Blättchen u. Prismen aus verd. A., F. 216°, zl. in h. A. und Aceton; wl. in A. — *Diformiat*, $C_{29}H_{48}O_4$. Beim Kochen von Cholestandiol mit wasserfreier Ameisensäure. Nadeln aus A.; F. 150°; wl. in A. — *Dichlorcholestan*, $C_{27}H_{46}Cl_2$. Aus Cholestandiol und PCl_5 auf dem Wasserbade. Sechsstellige Blättchen aus A., F. 128°; ll. in Ä., wl. in Methylalkohol. — β -Cholestan. Aus dem Dichlorid in sd. Amylalkohol mittels Na oder aus Cholestandion (bezw. aus Oxcholestenon, sowie aus β -Cholestanon)

in essigsaurer Lsg. mittels Zinkamalgam und sd. konz. HCl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 133—37. 13/1. 1917. [6/12. 1916.] Göttingen. Allgem. chem. Lab. d. Univ.)
SCHMIDT.

Gerhard Grüttner und Erich Krause, *Die Haftfestigkeit der Alkylgruppen am Bleiatom gegenüber der abspaltenden Wirkung von Halogen: Darstellung gemischter Bleialkyle mit 3 und 4 verschiedenen Radikalen.* (V. Mitteilung über organische Bleiverbindungen.) (Vgl. S. 208) Vff. untersuchten die Einw. von Halogen auf Bleitetraalkyle mit 2 verschiedenen organischen prim. und iso-Radikalen, um festzustellen, unter welchen Bedingungen die Darst. von gemischten Bleitetraalkylen mit 3 und 4 verschiedenen Gruppen erfolgen kann. Cl, Br und J verhielten sich gleich. Die durch Einw. von Br bei -75° auf die gemischten Bleitetraalkyle entstandenen Trialkylbleibromide wurden nicht in reinem Zustande isoliert, da sie nur geringe Krystallisationsfähigkeit, bezw. sehr niedrigen F. besitzen u. sich teilweise bei Zimmertemp. in stabilere Verbb. umlagern. Sie wurden deshalb sogleich mit Alkylmagnesiumhalogenid in die Bleitetraalkyle umgewandelt. Als Endprod. wurde immer nur ein einziges Bleialkyl erhalten. Die Abspaltung der Alkylgruppen unter der Einw. des Hlg. verläuft nach ganz bestimmten Gesetzen: die leichteste wird zuerst abgespalten, wenn also eine CH_3 -Gruppe vorhanden ist, stets diese, anderenfalls C_2H_5 usw. Bei der Einw. von Hlg. auf *Dimethyläthylbleichlorid*, *Diäthylisoamylbleichlorid*, *Methyl-n-propylisoamylbleichlorid*, *Diäthylisobutylbleibromid*, *Äthylpropylisobutylbleibromid* u. *Äthyläthylisoamylbleibromid* entstand *Methyläthylbleidichlorid*, *Äthylisoamylbleidichlorid*, *n-Propylisoamylbleidichlorid*, *Äthylisobutylbleidibromid*, *n-Propylisobutylbleidibromid* und *Äthylisoamylbleidibromid*. Die Abspaltung der zweiten Alkylgruppe erfolgt also nach denselben Gesetzen, wie die der ersten. Aus jedem gemischten Bleitetraalkyl mit prim. organischen Radikalen entsteht also bei der Einw. von Hlg. nur ein einziges Trialkylbleihalogenid. Die Abspaltbarkeit der Alkylgruppe ist nur abhängig von ihrer Natur. Die Haftfestigkeit dieser Gruppen am Pb-Atom gegenüber der Einw. von Hlg. nimmt mit ihrem Mol.-Gew. zu. Die 4 Valenzen des Pb-Atoms sind unter sich gleichwertig u. wahrscheinlich nach dem Tetraederschema angeordnet. Eine *cis-trans*-Isomerie der Verbb. $(\text{R}_1)_2\text{Pb}$ $(\text{R}_2)_2$ wurde nicht beobachtet. Es ist also wahrscheinlich, daß die Bleitetraalkyle mit 4 verschiedenen Radikalen in optisch-aktiver Form auftreten können.

Experimentelles. *Dimethyläthylpropylblei*, $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{n-C}_3\text{H}_7)$, erhalten durch Einw. von Br in Ä. auf Trimethyläthylblei in Ä. bei -75° , bis die Bromfarbe kurze Zeit beständig war, Vertreiben der gel. CO_2 durch kurzes Kochen, Trocknen über CaCl_2 und Behandeln der filtrierten Lsg. mit $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$ in absol. Ä. usw.; Kp_{15} 65° (unkorr.); D_{20}^{25} vac. 1,6943; $n_D^{21,5} = 1,5110$; $n_F - n_C = 0,01687$. — *Dimethyläthylisobutylblei*, $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)$, B. analog aus Dimethyläthylbleibromid und Isobutylmagnesiumchlorid; Kp_{15} 74° (unkorr.); $D_{20}^{20,7}$ vac. 1,6234; $n_{\text{H}_\alpha} = 1,50327$; $n_D = 1,50783$; $n_{\text{H}_\beta} = 1,51982$; $n_{\text{H}_\gamma} = 1,53010$ bei $20,7^\circ$. — *Methyläthylpropylblei*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)$, erhalten durch Überführen von Triäthylpropylblei bei -75° mit Br in Diäthylpropylbleibromid und Umsetzung des letzteren mit CH_3MgCl ; Kp_{15} $80,8^\circ$ (unkorr.); $D_{20}^{22,5}$ vac. 1,6399; $n_{\text{H}_\alpha} = 1,50925$; $n_D = 1,51412$; $n_{\text{H}_\beta} = 1,52638$; $n_{\text{H}_\gamma} = 1,53710$ bei $22,1^\circ$. — *Dimethyläthylisoamylblei*, $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_{11})$, B. analog aus Dimethyläthylbleibromid und Isoamylmagnesiumchlorid; Kp_{14} 92° (unkorr.); $D_{20}^{21,7}$ vac. 1,5579; $n_{\text{H}_\alpha} = 1,50079$; $n_D = 1,50524$; $n_{\text{H}_\beta} = 1,51662$; $n_{\text{H}_\gamma} = 1,52647$ bei $21,7^\circ$. — *Methyläthylisobutylblei*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)$, B.: Triäthylisobutylblei wird mit Br in Diäthylisobutylbleibromid umgewandelt und dieses mit CH_3MgCl umgesetzt; Kp_{15} $87,0^\circ$ (unkorr.); $D_{20}^{20,8}$ vac. 1,5805; $n_D^{19,5} = 1,5120$; $n_F - n_C = 0,01664$. — *Methyläthylisoamylblei*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{CH}_3)(\text{C}_5\text{H}_{11})$; B. analog; $\text{Kp}_{15,5}$ 106° (unkorr.); $D_{20}^{21,5}$ vac. 1,5218;

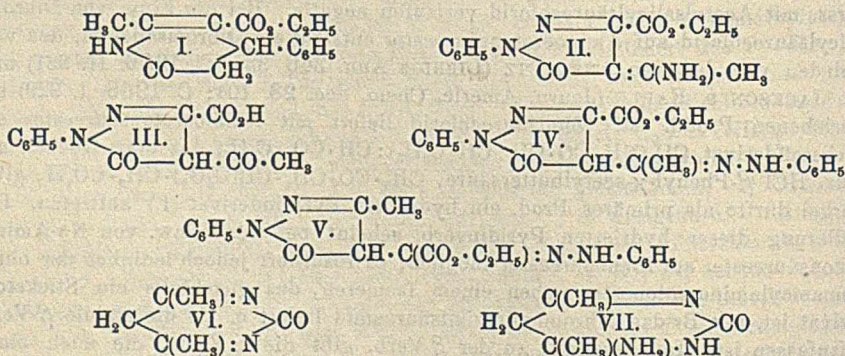
$n_{H_\alpha} = 1,50336$; $n_D = 1,50783$; $n_{H_\beta} = 1,51921$; $n_{H_\gamma} = 1,52934$ bei $20,1^\circ$. — *Dimethylpropylisoamylblei*, $(CH_3)_2Pb(C_3H_7)(C_5H_{11})$; B. analog aus Dimethylpropylbleibromid und $C_5H_{11}MgCl$; Kp.₁₅ 105° (unkorr.); D.²² vac. $1,5028$; $n_{H_\alpha} = 1,49773$; $n_D = 1,50201$; $n_{H_\beta} = 1,51313$; $n_{H_\gamma} = 1,52251$ bei 22° . — *Triäthyl-n-butylblei*, aus Triäthylbleibromid und C_4H_9MgBr ; Kp.₁₈ 108° (unkorr.); D.^{20,5} vac. $1,5285$; $n_D^{20,5} = 1,5120$; $n_F - n_C = 0,1639$. — *Diäthylpropyl-n-butylblei*, $(C_2H_5)_2Pb(C_3H_7)(C_4H_9)$, B. analog aus Diäthylbutylbromid und C_3H_7MgCl ; Kp. 116° (unkorr.); D.²³ vac. $1,4789$; $n_D^{21,4} = 1,5100$; $n_F - n_C = 0,1547$. — *Diäthylpropylisobutylblei*, $(C_2H_5)_2Pb(C_3H_7)(C_4H_9)$, B. analog aus dem Bromierungsprod. von Triäthylisobutylblei und C_3H_7MgCl ; Kp.₁₈ 110° (unkorr.); D.²⁰ $1,4890$; $n_{H_\alpha} = 1,50751$; $n_D = 1,51195$; $n_{H_\beta} = 1,52353$; $n_{H_\gamma} = 1,53359$ bei 20° . — *Diäthylpropylisoamylblei*, $(C_2H_5)_2Pb(C_3H_7)(C_5H_{11})$, aus Diäthylpropylbleibromid u. Isoamylmagnesiumchlorid; Kp.₁₅ $127,5^\circ$ (unkorr.); D.^{22,4} vac. $1,4389$; $n_{H_\alpha} = 1,50217$; $n_D = 1,50655$; $n_{H_\beta} = 1,51758$; $n_{H_\gamma} = 1,52721$ bei $22,1^\circ$. — *Diäthylisobutylisoamylblei*, $(C_2H_5)_2Pb(C_4H_9)(C_5H_{11})$, analog aus Diäthylisobutylbleibromid u. Isoamylmagnesiumchlorid; Kp.₁₄ 131° (unkorr.); D.^{21,5} vac. $1,3980$; $n_D^{19,3} = 1,5053$. — *Äthylpropyl-diisoamylblei*, $(C_5H_{11})_2Pb(C_2H_5)(C_3H_7)$, B. aus dem Bromierungsprod. von Diäthyl-diisoamylblei und C_3H_7MgCl ; Kp.₁₃ $145,5^\circ$ (unkorr.); D.²⁰ vac. $1,3552$; $n_D^{18,5} = 1,5039$; $n_F - n_C = 0,01524$. — *Methyläthyl-n-propyl-n-butylblei*, $C_{10}H_{24}Pb$. B. Dimethyläthylpropylblei wird bei -75° mit Br in Methyläthylpropylbleibromid umgewandelt und dieses mit Butylmagnesiumbromid umgesetzt; Kp.₁₃ 103° (unkorr.); D.^{23,5} vac. $1,5068$; $n_D^{22,4} = 1,5072$; $n_F - n_C = 0,01607$. — *Methyläthyl-n-propylisoamylblei*, $C_{11}H_{26}Pb$, aus dem Bromierungsprod. von Diäthylpropylisoamylblei und CH_3MgCl ; Kp.₁₅ 115° (unkorr.); D.²¹ vac. $1,4792$; $n_{H_\alpha} = 1,50189$; $n_D = 1,50636$; $n_{H_\beta} = 1,51747$; $n_{H_\gamma} = 1,52720$ bei 21° . — *Äthyl-n-propyl-n-butylisoamylblei*, $C_{14}H_{32}Pb$, analog aus dem Bromierungsprod. von Methyläthyl-n-propyl-n-butylblei u. Isoamylmagnesiumchlorid; Kp.₁₄ 144° (unkorr.); D.^{23,5} vac. $1,3699$; $n_D^{21,5} = 1,5028$; $n_F - n_C = 0,01473$. — *Methyläthylbleidichlorid*, $(CH_3)(C_2H_5)PbCl_2$, erhalten durch Chlorieren von Trimethyläthylblei in Essigester bei -75° zum Monochlorid u. dann ohne weitere Kühlung zum Dichlorid; Nadelchen aus W. u. A. (ll. in mäßiger Wärme); sll. in Pyridin u. Dimethylanilin unter starker Erhitzung (das Pyridinadditionsprodukt krystallisiert aus Py oder A. in Nadeln, die aber nach 1 Tag schon $PbCl_2$ enthalten; nach längerer Zeit geht es in das Pyridinadditionsprod. des $PbCl_2$ über). Methyläthylbleidichlorid reagiert in wss. Lsg. schwach sauer; schwer l. in NH_3 , ll. in KOH ; H_2S u. $(NH_4)_2S$ fällen aus neutralen, schwach alkal. u. schwach essigsauren Lsgg. das weiße Sulfid, l. in HCl u. überschüssigem $(NH_4)_2S$. Mit J-KJ entsteht ein gelbes Jodid, unl. in Essigsäure, ll. in HCl . Mit K_2CrO_4 fällt gelbes Chromat, ll. in Essigsäure. — *Äthylisoamylbleidichlorid*, $Cl_2Pb(C_2H_5)(C_5H_{11})$, B. analog aus Diäthylisoamylbleichlorid; Blättchen aus A.; fast unl. in Ä., Essigester, Bzn., kaum l. in W.; bei ca. 128° werden die glänzenden Krystalle unter Abgabe der organischen Bestandteile plötzlich matt; in den Rkk. ähnelt die Verb. dem Methyläthylbleidichlorid. — *Propylisoamylbleidichlorid*, $(C_3H_7)(C_5H_{11})PbCl_2$, B. analog durch weiteres Chlorieren von Methylpropylisoamylbleichlorid; Krystalle aus A. (sll. in h. A.); fast unl. in Ä., Bzn., Essigäther, W.; verliert beim Erhitzen ohne sichtbare Veränderung die organischen Bestandteile; verbrennt auf dem Spatel mit leuchtender Flamme unter Entw. eines weißen Rauches; gleicht in den Rkk. dem Methyläthylbleidichlorid. Das Sulfid ist schwer l. in wss., ll. in alkoh. Schwefelammonium. — *Äthylisobutylbleidibromid*, $(C_2H_5)(C_4H_9)PbBr_2$, aus Diäthylisobutylbleibromid durch weiteres Bromieren; weißes Pulver; zll. in lauwarmem A., aus dem es unter B. beträchtlicher Mengen $PbBr_2$ krystallisiert (Blättchen). — *n-Propylisobutylbleidibromid*, $(C_3H_7)(C_4H_9)PbBr_2$, B. durch Bromieren von Äthylpropylisobutylbleibromid in Ä.; zll. in Ä.; Blättchen; Nadeln aus w. A. (sll., krystallisiert bei raschem Arbeiten aus A. unzers.). Das Sulfid ist blaßgelb.

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 202—11. 13/1. 1917. [21/11. 1916.] Anorg. Lab. Techn. Hochschule. Berlin.) SCHÖNFELD.

Ph. C. Wladislaw Haas, *Über die Rhodiumkatalyse der Ameisensäure*. (Vgl. BREDIG u. BLACKADDER, Ztschr. f. physik. Ch. 81. 385; C. 1913. I. 682.) Vf. will die katalytische Wrkg. von Pt-Schwarz im Knallgase elektrochemisch erklären, indem das Pt ein O_2 - H_2 -Element schließt. Zur Bekräftigung dieser Anschauung stellte er fest, daß die Ameisensäure im Kontakt mit Pt-Schwarz in demselben Sinne, in welchem sie durch Elektrolyse zersetzt wird, instabil ist. Sie hat nämlich eine sehr niedrige Zersetzungsspannung, niedriger als JH, der auch instabil ist. Ein Einfluß von aktivem Rh auf die Entwicklung von H_2 konnte nicht nachgewiesen werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 22. 443—45. 1/12. [1/8.] 1916. Brünn.) BYK.

Erich Benary, Fritz Reiter und Helene Soenderop, *Über die Acylierung des β -Aminocrotonsäureesters und verwandter Verbindungen. II.* (1. Mitteilung s.: BENARY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3912; C. 1909. II. 1797.) Wie früher gezeigt worden ist, gibt Chloracetylchlorid mit β -Aminocrotonsäureester in Ggw. von Pyridin den C-Chloracetyl- β -aminocrotonsäureester, $CH_3 \cdot C(NH_2) : C(CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, während Acetyl- und Benzoylchlorid unter gleichen Bedingungen je zwei isomere, als α - u. β -Verb. unterschiedene Stickstoffderivate liefern. Unter der Annahme, daß für den Eintritt des Säurerestes am Kohlenstoff oder Stickstoff die Stärke der dem angewandten Säurechlorid zugrunde liegenden Säure maßgebend sei, wurden verschiedene Säurechloride mit dem Aminoester oder ihm ähnlicher Substanzen zur Rk. gebracht, um event. eine Gesetzmäßigkeit zu ermitteln, nach der der Angriff am Kohlenstoff oder Stickstoff erfolgt. Von den 3 Nitrobenzoylchloriden geben die m- und die p-Verb. je 2 isomere Stickstoffderivate, während sich bei der Verwendung der o-Verb. nur o-Nitrobenzamid isolieren läßt. Ebenso liefern die 3-Brombenzoylchloride keine normalen Prodd.; o- u. m-Brombenzoylchlorid geben die entsprechenden Amide; p-Brombenzoylchlorid führt zum p-Brombenzoesäureanhydrid. Verss. mit Acetylsalicylsäurechlorid verlaufen negativ. Bei der Einw. von Dibromsalicylsäurechlorid auf Aminocrotonsäureester entsteht ein Dibromsalicylid, das verschieden von den von ANSCHÜTZ (LIEBIGS Ann. 346. 328; C. 1906. II. 331) und von JACKSON u. EARLE (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 104; C. 1906. I. 929) beschriebenen Prodd. ist. Zimtsäurechlorid liefert mit Aminocrotonsäureester ein Stickstoffderivat, $CH_3(NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, das beim Kochen mit konz. HCl β -Phenyl- γ -acetylbuttersäure, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, gibt; hierbei dürfte als primäres Prod. ein hydriertes Pyridinderivat (I.) auftreten. Die Isolierung dieser hydrierten Pyridinverb. scheint bei der Einw. von Na-Aminocrotonsäureester auf Zimtsäureester möglich; es resultiert jedoch lediglich der obige Cinnamoylaminocrotonester neben einem Isomeren, das gleichfalls ein Stickstoffderivat ist, mit Br das Dibromhydrozimtsäureamid liefert u. als die stabile β -Verb. aufzufassen ist. Im Gegensatz zu der β -Verb. gibt die α -Verb., die auch einen höheren Schmelzpunkt als die β -Verb. aufweist, bei der Einw. von Br ein Dibromadditionsprod., das sich aber aus Dibromhydrozimtsäurechlorid und Aminocrotonsäureester nicht synthetisieren läßt. Bei der Einw. von Oxalesterchlorid auf Aminocrotonsäureester wird ein *Äthoxalylaminocrotonsäureester* erhalten, der sich als ein C-Derivat, $CH_2 \cdot C(NH_2) : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, erweist. Er gibt in essigsaurer Lsg. mit Phenylhydrazin das *Pyrazolon-3-carbonsäure* (II). Letzteres geht beim Kochen mit NaOH in die *1-Phenyl-4-acetylpyrazolon-3-carbonsäure* (III) über. Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Äthoxalylaminocrotonsäureester in alkoh. Lsg. wird eine *Verb. C₂₀H₂₀O₂N₄* erhalten, der eine der beiden Formeln IV. oder V. zukommen dürfte. Der Äthoxalylaminocrotonsäureester geht bei vorsichtiger Verseifung in

eine Monocarbonsäure über, die wahrscheinlich als Iminoverbindung, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H})\text{:C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, vorliegt, da FeCl_3 ihre wss. oder alkoh. Lsg. stark rötet. Bei der Einw. von Natriumaminocrotonsäureester auf Oxalester entsteht das Stickstoffderivat $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)\text{:CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, das mit Phenylhydrazin Oxalsäureamidphenylhydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, gibt. Als Nebenprod. bei der Oxalesterkondensation resultiert die dem Ester entsprechende Monocarbonsäure. Bei der Umsetzung von Oxalesterchlorid mit Acetyl- und Benzoylacetonamin in Ggw. von Pyridin entsteht kein Kohlenstoffderivat, wie beim Aminocrotonsäureester, sondern je ein Stickstoffderivat. Die Anlagerung des Säurechlorids an Kohlenstoff oder Stickstoff ist nicht nur von der Art des Chlorids, sondern auch von der des angewandten Aminokörpers abhängig; Gesetzmäßigkeiten lassen sich aus dem vorliegenden Material nicht ableiten. Es scheint zweifelhaft, ob die Auffassung des früher beschriebenen *Chloracetylacetylacetonamins* als Kohlenstoffderivat noch berechtigt ist. Mit Benzoylchlorid u. Zimtsäurechlorid gibt das Acetylacetonamin Stickstoffderivate. Mit Chlorkohlensäureester resultiert ein Stickstoffderivat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$; dieses liefert bei der Einw. von fl. NH_3 in mäßiger Ausbeute zwei Basen, die als Base *A* u. *B* unterschieden werden sollen. Base *A* besitzt die Zus. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$ und gibt mit Br das Bromderivat $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$ des Acetylacetonharnstoffs (VI.); für sie wird die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{NH}_2) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ abgeleitet. Base *B* hat die Zus. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}_3$, gibt mit Bromwasser gleichfalls den Bromacetylacetonharnstoff und geht beim Erhitzen ihrer alkoh. Lsg. unter Abspaltung von NH_3 in Acetylacetonharnstoff über; ihr dürfte die Formel (VII.) zukommen. Acetylacetonamin kuppelt mit Diazobenzolchlorid unter B. von *Benzolazoacetylacetonamin*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{:C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$, das sich leicht in Benzolazoacetylaceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, umwandelt. Mit Phenylhydrazin gibt das Amin das *Benzolazoacetylacetonmonophenylhydrazon*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N}:\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, das sich auch aus Benzolazoacetylaceton darstellen läßt und leicht in das bekannte *1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-benzolazopyrazol* übergeht.



m-Nitrobenzoylchlorid. Kp.₁₁ 152°. — α - β -*m*-Nitrobenzoylaminocrotonsäureäthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)\text{:CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Aus β -Aminocrotonsäureäthylester und Pyridin in absol. Ä. mittels *m*-Nitrobenzoylchlorid in Ä. unter Eiskühlung. Sechseckige Prismen aus A., F. 150°; ll. in A., Methylalkohol, Chlf., Bzl., unl. in Ä., PAe., W.; gibt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 *m*-Nitrobenzamid neben wenig *m*-Nitrobenzoesäure. — β - β -*m*-Nitrobenzoylaminocrotonsäureäthylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$. Beim Kochen der α -Verb. mit Acetylchlorid. Blättchen aus A., F. 74°; ll. in A., Bzl., Chlf., unl. in Ä., PAe., W.; gibt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 *m*-Nitrobenzamid. — α - β -*p*-Nitrobenzoylaminocrotonsäureäthylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_2$. Analog der ent-

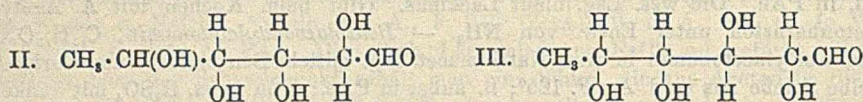
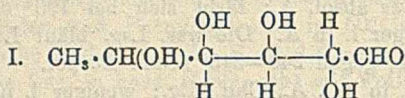
sprechenden m-Nitrobenzoylverb. aus p-Nitrobenzoylchlorid. Blättchen aus A., F. 145°; ll. in Bzl., Chlf., wl. in A. u. Ä., unl. in PAe. u. W.; gibt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 p-Nitrobenzamid neben p-Nitrobenzoesäure. — β - β -p-Nitrobenzoylaminocrotonsäureäthylester, $C_{13}H_{14}O_6N_2$. Beim Kochen der α -Verb. mit Acetylchlorid. Nadeln aus A., F. 126°; gibt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 p-Nitrobenzamid neben p-Nitrobenzoesäure. — p-Nitrobenzoylchlorid. Kp.₁₃ 154°. — Bei der Umsetzung von Aminocrotonsäureäthylester und o-Nitrobenzoylchlorid in absol. Ä. in Ggw. von Pyridin erhält man o-Nitrobenzamid. In entsprechender Weise gibt m-Brombenzoylchlorid m-Brombenzamid. — p-Brombenzoylchlorid, Kp.₁₀ 143—144°. — Aminocrotonsäureäthylester u. p-Brombenzoylchlorid in Ä. geben in Ggw. von Pyridin p-Brombenzoesäureanhydrid. — o-Brombenzoylchlorid. Kp.₁₁ 116°. Gibt mit Aminocrotonsäureester und Pyridin in Ä. o-Brombenzamid. — Dibromsalicylid, $C_7H_2O_3Br_2$. Aus 3,5-Dibromsalicylsäurechlorid, Aminocrotonsäureäthylester und Pyridin in absol. Ä. oder aus 3,5-Dibromsalicylsäurechlorid und Pyridin in Ä. unter Weglassung des Aminocrotonsäureesters. Wird aus der sd. Chlf.-Lsg. durch A. gefällt. F. 316°; wl. in Chlf., Bzl., leichter l. in Nitrobenzol; unl. in W., Ä., PAe., A. und Eg. — Das bei 123—223° schm. Dibromsalicylid von JACKSON u. EARLE dürfte kein einheitliches Prod. gewesen sein. — Bei der Umsetzung von Dibromsalicylsäurechlorid mit Aminocrotonsäureester in Ggw. von Dimethylanilin entsteht ein Prod., das ein Gemisch von Dibromsalicylid mit Dibromsalicylsäureaminocrotonsäureester zu sein scheint. — α - β -Cinnamoylaminocrotonsäureäthylester, $CH_3 \cdot C(NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus Zimtsäurechlorid, Aminocrotonsäureester und Pyridin in absol. Ä. Hellgelbe, vierseitige Prismen aus A., F. 154°; unl. in W.; meist ll. außer in PAe. Wird beim Kochen mit Acetylchlorid nicht umgelagert und weder durch sd. verd. H_2SO_4 , noch durch h. alkoh. HCl angegriffen. Gibt beim Kochen mit konz. HCl β -Phenyl- γ -acetylbuttersäure. — Zimtsäurechlorid. Öl; erstarrt beim Erkalten zu Nadeln; Kp.₁₃ 130°. — α - β -Dibromhydrocinnamoylaminocrotonsäureäthylester, $CH_3 \cdot C(NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus dem Cinnamoylaminocrotonsäureester und Br in Chlf. Sechsseitige Prismen aus A., F. 155°; l. in Chlf., Bzl., A.; unl. in W. Ist gegen SS. und Laugen sehr beständig. — β - β -Cinnamoylaminocrotonsäureäthylester, $C_{16}H_{17}O_3N$. Aus Natriumaminocrotonsäureester u. Zimtsäureester in absol. Ä. Vierseitige Prismen aus A., F. 96°. Wird weder beim Kochen mit Acetylchlorid, noch mit verd. H_2SO_4 verändert. Gibt beim Kochen mit konz. HCl Zimtsäure. Liefert mit Br in Chlf. Dibromhydrozimsäureamid. — α - β -Dibromhydrozimsäurechlorid. Aus α - β -Dibromhydrozimsäure und PCl_3 in sd. Petroleumäther. Nadeln aus Petroleumäther, F. 91°; zersetzt sich an der Luft allmählich. Gibt mit Aminocrotonsäureester und Pyridin in Äther Dibromhydrozimsäureamid. — Bei der Umsetzung von Natriumaminocrotonsäureester mit Dibromhydrozimsäureester in sd. Äther entsteht Dibromhydrozimsäureamid neben Mono- und Dibromzimsäureester. — C-Äthoxalyl- β -aminocrotonsäureäthylester, $CH_3 \cdot C(NH_2) : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus Oxalesterchlorid, Aminocrotonsäureester und Pyridin in absol. Ä. unter Eiskühlung. Sechsseitige Prismen aus A., F. 87° (Zers.); swl. in h. W.; ll. in Ä., A., Chlf.; unl. in PAe. Gibt mit alkoh. $FeCl_3$ keine Rotfärbung. Reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. in der Kälte. Wird durch Acetylchlorid nicht verändert. — C-Äthoxalyl- β -aminocrotonsäure, $CH_3 \cdot C(NH_2) : C(CO_2H) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus dem eben beschriebenen Ester mittels n. NaOH. Sechsseitige Prismen aus Aceton, F. 124° (Zers.); ll. in W., A., wl. in Chlf., unl. in Ä., PAe., Bzl. Gibt in wss. oder alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine rote Färbung. Reduziert ammoniakalische Ag-Lösung. Zers. sich beim Kochen mit Wasser. — $Cu(C_8H_{10}O_2N_2) + 2H_2O$. Hellgrün; zers. sich bei 213°. — Verb. $C_{10}H_{10}O_2N_4$ (IV. oder V.). Aus Phenylhydrazin u. Äthoxalylaminocrotonsäureester in sd. absol. A. Krystalle aus A., F. 147°; l. in A., Bzl., unl. in Ä., PAe., W.; l. in konz. H_2SO_4

mit blauer Farbe. — Säure $C_{16}H_{16}O_8N_4$. Aus dem eben beschriebenen Ester beim Kochen mit n. NaOH. Krystalle aus A., F. 253°; wl. in A., unl. in W., Ä., PAe., Chlf. und Bzl.; l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe, die auf Zusatz von $FeCl_3$ in Violett übergeht. — *Phenylhydrazinsalz*, $C_{24}H_{24}O_8N_6$. Nadeln aus Aceton, F. 129°. — *1-Phenyl-4- α -aminoäthylidenpyrazolon-5-carbonsäure-3-äthylester* (II.). Aus C-Äthoxalylaminocrotonsäureester und Phenylhydrazin in 50%ig. Essigsäure auf dem Wasserbade. Orangegelbe Nadeln aus A., F. 219° (Zers.); wl. in A., Chlf., unl. in Bzl., Ä., PAe., W. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 gibt mit $FeCl_3$ eine Grünfärbung. — *1-Phenyl-4-acetylpyrazolon-5-carbonsäure* (III.). Beim Kochen des eben beschriebenen Esters mit n. NaOH. Nadeln aus A., F. 242° (Zers.); ll. in A., Eg., wl. in W., Chlf., unl. in Bzl., Ä., PAe. Die alkoh. Lsg. wird von $FeCl_3$ rot gefärbt. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erhält man eine Säure, die aus Aceton in Blättchen vom F. 169° krystallisiert. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in 50%ig. Essigsäure auf dem Wasserbade entsteht symm. Acetylphenylhydrazin. — *Verb. $C_{24}H_{26}O_4N_6$* . Aus der Pyrazoloncarbonsäure und Phenylhydrazin in 50%ig. Essigsäure bei gewöhnlicher Temp. oder aus der Säure und Phenylhydrazin auf dem Wasserbade. Krystalle aus Methylalkohol; F. 190°; wl. in A., unl. in Ä., PAe., Bzl.; gibt in A. mit $FeCl_3$ eine Rotfärbung. — *N-Äthoxalyl- β -aminocrotonsäure-äthylester*, $CH_3 \cdot C(NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus Natriumaminocrotonsäureester u. Oxalester in absol. Ä. Plättchen aus PAe., F. 60°; unl. in W., sonst meist l. Wird durch Acetylchlorid nicht verändert. Wird durch sd. NaOH unter B. von NH_3 und Oxalsäure gespalten. Gibt beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in 50%ig. Essigsäure auf dem Wasserbade Oxalsäureamidphenylhydrazid, $C_8H_8 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. — *β -Oxaminsäurecrotonsäureäthylester*, $CH_3 \cdot C(NH \cdot CO \cdot CO_2H) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Entsteht bei der Darst. des N-Äthoxalyl- β -aminocrotonsäureäthylesters als Nebenprod., sowie aus diesem Ester durch Verseifen mit alkoh. KOH. Nadeln aus Bzl., F. 107°. — *Phenylhydrazinsalz*, $C_{14}H_{15}O_6N_3$. Aus der Säure und Phenylhydrazin in 50%ig. Essigsäure bei gewöhnlicher Temp. Krystalle aus A., F. 146°. — *N-Benzoylacetylacetonamin*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$. Aus Acetylacetonamin u. Pyridin in absol. Ä. mittels Benzoylchlorids unter Eiskühlung. Prismen aus Methylalkohol, F. 82°; ll. in A., Bzl., Chlf., wl. in Ä., Eg., unl. in PAe., Wasser. Gibt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 Benzoesäure u. Benzamid. — *N-Benzoylacetonaminphenylhydrazon*, $C_{18}H_{19}ON_3$. Aus der Benzoylverb. in Eg. mittels Phenylhydrazins. Gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 130°; ll. in A. und Ä., weniger l. in Methylalkohol, Eg., PAe. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 gibt mit $FeCl_3$ eine unbeständige Violettfärbung. — *N-Cinnamoylacetylacetonamin*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Aus Acetylacetonamin, Pyridin u. Zimtsäurechlorid. Prismen aus A., F. 80–81°; ll. in Eg., Chlf., weniger l. in Ä., A., Bzl.; unl. in PAe. und W.; l. in konz. H_2SO_4 mit weinroter Farbe. Gibt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 Zimtsäureamid und Zimtsäure. — *N-Cinnamoylacetylacetonaminphenylhydrazon*, $C_{30}H_{21}ON_3$. Aus der Cinnamoylverb. und Phenylhydrazin in A. Orangerote Krystalle aus A., F. 148–149°; unl. in W.; in organischen Lösungsmitteln l., außer in PAe.; l. in konz. H_2SO_4 mit weinroter Farbe, die auf Zusatz von $FeCl_3$ in Grüngelb übergeht. — *N-Äthoxalylacetylacetonamin*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus Acetylacetonamin, Pyridin und Oxalesterchlorid. Nadeln aus A., F. 100°; ll. in Chlf., sonst weniger l.; unl. in W. Gibt mit Phenylhydrazin in A. das Oxalsäureamidphenylhydrazid. Wird durch n. NaOH in Acetylaceton und Oxalsäure gespalten. — *N-Äthoxalylbenzoylacetonamin*, $C_8H_8 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus Benzoylacetonamin, Pyridin und Benzoylchlorid in absol. Ä. unter Eiskühlung. Nadeln aus A.; F. 88–89°; ll. in Chlf., Bzl., Eg., Methylalkohol, weniger l. in PAe., Ä., unl. in W. Gibt mit Phenylhydrazin in w. alkoh. Lsg. Oxalsäureamidphenylhydrazid. — *N-Carbäthoxyacetylacetonamin*, $CH_3 \cdot$

CO·CH : C(CH₃)·NH·CO₂·C₂H₅. Aus Acetylacetonamin, Pyridin und Chlorkohlensäureester in absol. Ä. Nadeln aus A. + W., F. 57°; sl. in Chlf., Ä., Bzl., etwas schwerer l. in A., Eg., PAe., unl. in W. — *Verb.* C₆H₁₁O₂N₄. Aus dem Carbäthoxyacetylacetonamin mittels fl. NH₃ im Rohr bei Zimmertemp. neben der *Verb.* C₆H₁₁ON₃. Krystalle aus absol. A.; färbt sich bei 190° dunkel, schm. bei 206° (Zers.); ll. in W., weniger l. in Ä. Die wss. Lsg. bläut Lackmus. Gibt mit salpetriger S. einen gelben, gegen 240—245° schm. Körper. — *Verb.* C₆H₁₁ON₃ (VII). Nadeln, F. 72—74°; ll. in W., A., Chlf., Eg.; weniger l. in Bzl.; kaum l. in Ä.; unl. in PAe. Die wss. Lsg. bläut Lackmus. Gibt beim Kochen mit A. Acetylacetonharnstoff unter Entw. von NH₃. — *Benzolazoacetylacetonamin*, C₁₁H₁₃ON₃. Aus Acetylacetonamin in wss. Natriumacetatlsg. mittels Benzoldiazoniumchloridlsg. Gelbe Spieße aus verd. A., F. 125°; ll. außer in PAe.; l. in konz. H₂SO₄ mit dunkelroter Farbe. Geht beim Stehen mit verd. HCl in Benzolazoacetylaceton über. — *Benzolazoacetylacetonmonophenylhydrazon*, C₁₇H₁₈ON₄. Aus Benzolazoacetylacetonamin oder Benzolazoacetylaceton mittels Phenylhydrazin in sd. A. Gelbe Nadeln aus A., F. 185° (Zers.); wl. in Chlf., Eg., A., Bzl., kaum l. in Ä., unl. in PAe. und W. Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 130° oder beim Kochen mit essigsäurem Phenylhydrazin 1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-benzolazopyrazol, das auch aus Benzolazoacetylacetonamin beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 130° oder beim Erwärmen mit essigsäurem Phenylhydrazin entsteht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 65—90. 13/1. 1917. [2/11. 1916.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

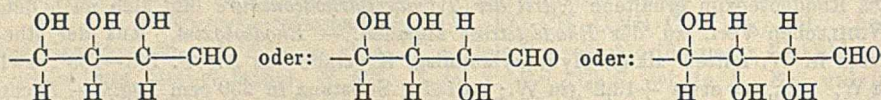
Emil Votoček, *Über einige Derivate der Rhodeose (Abbau der Rhodeose)*. (Vgl. das folgende Ref.) Der Vf. hat in Fortführung früherer Unterss. das Oxim der Rhodeose und das der Fucose dargestellt und die Oxime der energischen Acetylierung nach dem WOHLschen Verf. unterworfen. Isorhodeose gibt unter den bei der Darst. der beiden obigen Oxime eingehaltenen Bedingungen kein Oxim. Das aus Rhodeoseoxim erhaltene Nitril der Tetraacetylrhodeonsäure läßt sich nach dem WOHLschen Verf. zu der Rhodeotetrose abbauen. — *Rhodeosoxim*. Aus der Rhodeose in W. mittels alkoh. Hydroxylaminlsg. Krystalle aus A.; F. 188—189°; zwl. in W. $[\alpha]_D =$ etwa +13,2° (in W.; 1,0147 g Substanz in 250 ccm Lsg.). — *Fucosoxim*. Aus Fucose in W. mittels alkoh. Hydroxylaminlsg. Weiße Krystalle; F. 188 bis 189°; zwl. in W. $[\alpha]_D =$ -12,7° (in W.; 0,2025 g Substanz in 50 ccm Lsg.). Die frisch bereitete Lsg. zeigt Mutarotation. — *Tetraacetylrhodeonsäurenitril*, CH₂·[CH·O·CO·CH₂]₄·CN. Beim Eintragen von Rhodeosoxim in ein sd. Gemisch von Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Na-Acetat. Nadeln aus 70%ig. A.; wl. in W., leichter l. in A. Spaltet beim Erhitzen mit 20%ig. KOH oder mit ammoniakalischer Ag-Lsg. Blausäure ab. — *Pentaacetylderivat des Rhodeosoxims*, CH₂·[CH·O·CO·CH₂]₄·CH : N·O·CO·CH₃. Entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des obigen Nitrils. Krystalle aus W., 115—116°; reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. erst auf Zusatz von NaOH. Spaltet beim Kochen mit 20%ig. KOH keine Blausäure ab. Bei der Dest. mit 12%ig. HCl entsteht Methylfurool. — *Tetraacetyl-fucosäurenitril*. Analog dem Tetraacetylrhodeonsäurenitril aus Fucosoxim. Krystalle aus 70%ig. A.; F. 177—178°. — *Diacetamidverb. der Rhodeotetrose*, C₉H₁₉O₅N₂. Aus dem Tetraacetylrhodeonsäurenitril in sd., alkoh. A. mittels einer Lsg. von Ag₂O in sehr konz. NH₃. Nadeln; F. 233° (Zers.); zl. in W.; reduziert erst nach dem Kochen mit verd. HCl FEHLINGSche Lsg. — *Rhodeotetrose*. Beim Erwärmen der Diacetamidverb. mit 5%ig. HCl auf dem Wasserbade. Wurde bisher nur in Lsg. erhalten, die rechtsdrehend ist und in der Wärme FEHLINGSche Lösung und ammoniakalische Silberlsg. reduziert. — *p-Bromphenylsazon der Rhodeotetrose*. Aus der wss. Lsg. der Rhodeotetrose mittels essigsäurem p-Bromphenylhydrazin. Gelbe, zellenartige Gebilde aus verd. A.; F. 143—144° (Zers.); ll. in A. und Bzl. — Der

Vf. hat das Verhalten der Rhodeose, der Fucose und der Isorhodeose gegen essigsaures Diphenylmethandimethyldihydrazin untersucht. Von diesen Methylpentosen geben die Rhodeose (I.) u. die Fucose (II.) mit dem genannten Hydrazin in Übereinstimmung mit der v. BRAUN'schen Regel (vgl. das folgende Ref.) Hydrzone,

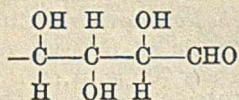


während die Isorhodeose nicht gefällt wird, also eine „ungünstige“ Konfiguration besitzt. — *Diphenylmethandimethyldihydrazon der Rhodeose*, $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_4 \cdot \text{CH}_3]_2$. Aus Rhodeose u. Diphenylmethandimethyldihydrazin in verd. essigsaurer Lsg. Schwachgelbe Krystalle aus Pyridin + absol. A.; F. 218° (Zers.). — *Diphenylmethandimethyldihydrazon der Fucose*. Schwachgelbes Krystallpulver aus Pyridin + absol. A.; F. 221° (Zers.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 35—42. 13/1. 1917. [30/10. 1916.] Prag. Org. Lab. d. böhm. techn. Hochschule.) SCHMIDT

J. v. Braun, Verhalten der Zuckerkarten gegenüber Diphenylmethandimethyldihydrazin. (Vgl. das vorhergehende Ref.) Mit Diphenylmethandimethyldihydrazin reagieren von den bisher daraufhin untersuchten Aldopentosen und Aldoheptosen Ribose, Lyxose, Arabinose, Rhamnose, Rhodeose (bezw. Fucose), Mannose und Galaktose, während Xylose, Isorhodeose und Glucose keine Rk. zeigen. Für das Eintreten der Rk. ist das Vorhandensein einer Konfiguration:



(bezw. deren Antipoden) notwendig, während die Konfiguration:



(bezw. ihr Antipode) nicht vorkommen darf; damit also eine Aldose mit dem obigen Hydrazin reagiert, müßten von den drei der Aldehydgruppe folgenden $\text{CH} \cdot \text{OH}$ -Gruppen mindestens zwei zueinander benachbarte dieselbe Konfiguration aufweisen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 42—43. 13/1. 1917. [30/10. 1916.] SCHMIDT.

C. S. Hudson und J. M. Johnson, Ein viertes krystallinisches Pentacetat der Galaktose und einige verwandte Beziehungen. 135 g des dritten Galaktosepentacetats werden neben 940 g des ersten Galaktosepentacetats durch Acetylieren von 1 kg Galaktose erhalten (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1589. 1591; C. 1915. II. 593). $[\alpha]_D$ des dritten Pentacetats in 10% ig. Bzl.-Lsg. —43,6° in 10% ig. Eg.-Lsg. 42,4°. 25 g des dritten Pentacetats werden in 100 ccm Essigsäureanhydrid mit 2,5 g ZnCl_2 auf dem W.-Bade erwärmt, in etwa 15 Min. ist die Drehung auf —16° gefallen und bleibt konstant. Durch Eingießen in W. wird etwas unverändertes drittes Pentacetat ausgefällt, durch Chlf -Extraktion resultieren weitere Mengen dieses Acetats. Aus den Mutterlaugen bilden sich nach einigen Tagen Krystalle, aus A. F. 87° und $[\alpha]_D^{20} = +61,2^\circ$ (4,28 g in 100 ccm Chlf), +44,8° (3,52 g in 100 ccm Bzl.), +62,4° (3,04 g in 100 ccm Eg.), +70,2° (5,08 g in 100 ccm Essig-

säureanhydrid). Sl. in Chlf., Bzl. und Eg., wl. in A. und Ä., swl. in W. Die Krystalle stellen farblose, durchsichtige, zuweilen 1 cm lange Prismen dar. Es liegt ein viertes *Pentacetat der Galaktose* vor. Dies vierte Pentacetat wird durch Erwärmen mit wenig $ZnCl_2$ in Essigsäureanhydrid wieder in das dritte Pentacetat umgewandelt. Bei Anwesenheit von 77% des dritten Pentacetats befinden sich beide Pentacetate im Gleichgewichte. Die FF. und $[\alpha]_D$ der vier Pentacetate der Galaktose sind: erstes Galaktosepentacetat: F. 142° , $[\alpha]_D = +23^\circ$, zweites Acetat: F. 96° , $[\alpha]_D = +107^\circ$, drittes Acetat: F. 98° , $[\alpha]_D = -42^\circ$, viertes Acetat: F. 87° , $[\alpha]_D = +61^\circ$. — Das erste und zweite Pentacetat sind als die β -Form, bezw. α -Form der *Pentacetyl- γ -cyclogalaktose* anzusprechen, während das dritte u. vierte Pentacetat die β -Form, bezw. die α -Form des *Pentacetyl-(α , β , δ oder η)-cyclogalaktose* darstellen. — Eine *zweite Acetochlorgalaktose* wird erhalten durch 2-stünd. Kochen von 20 g des dritten Galaktosepentacetats in 60 cem Chlf. mit 5 g $AlCl_3$ und 13 g PCl_5 . Aus Ä., F. 67° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = -79,1^\circ$ (6,2 g in 100 cem Chlf.) die von SKAUP und KREMANN (Monatshefte f. Chemie 22. 375; C. 1901. II. 194) beschriebene Verb. hat $[\alpha]_D = +213^\circ$ (in Chlf.). — Ein *drittes Galaktosetetraacetat* wird erhalten durch Versetzen einer Lsg. von 25 g des dritten Galaktosepentacetats in 25 cem Essigsäureanhydrid mit 75 cem einer mit HBr gesättigten Eg.-Lsg., man läßt unter Eiskühlen 10 Min. stehen. Durch Extraktion mit Chlf. resultiert ein Sirup. 15 g derselben in 150 cem Methylalkohol werden mit 15 g trockenem, frischem Ag_2CO_3 bis zum Aufhören der Bromrk. der Lsg. geschüttelt. Der durch Einengen erhaltene Sirup krystallisiert nach einigen Wochen, F. $71-73^\circ$ (korr.), $[\alpha]_D^{20} = -17,8^\circ$ (4,7 g in 100 cem Chlf., 20 cm Rohr), $-23,4^\circ$ (3,5 g in 100 cem Bzl.), $-11,0^\circ$ (4,1 g in 100 cem Eg.), $-6,2^\circ$ (4,4 g in 100 cem A.), $-12,9^\circ$ (4,4 g in 100 cem W.). Die Verb. besitzt Mutarotation in Chlf. von $-17,8$ bis $-1,9^\circ$, in in W. von $-12,9$ bis $+21^\circ$. FEHLINGsche Lsg. wird leicht reduziert. Durch Acetylieren des Tetraacetats mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat wird das dritte Pentacetat der Galaktose erhalten, woraus folgt, daß der Ring des Pentacetats nicht verändert ist. Aus der Mutarotation nach rechts folgt, daß die Verb. die β -Form darstellen dürfte. — *Phenylhydrazon*, F. 95° , $[\alpha]_D^{20} = +15,5^\circ$ (in Chlf.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1223-28. Juni. [16/3.] 1916. Washington. United States Dept. of Agriculture. Bur. of Chem. Carbohydrate Lab.)

STEINHORST.

Emil Alphonse Werner, *Die Konstitution der Harnstoffe*. Teil III. *Die Reaktion von Harnstoff und Thioharnstoff mit Acetanhydrid. Bemerkung über Kaliumthioharnstoff*. (Teil II.: Journ. Chem. Soc. London 107. 715; C. 1915, II. 533. Bei kurzem Kochen von Harnstoff mit Acetanhydrid entstehen hauptsächlich CO_2 , Acetamid und Diacetamid; nur etwa ein Drittel des Harnstoffs wird in 10 Min. in Acetylharnstoff verwandelt, der bei längerem Kochen langsam zerfällt. Diese Beobachtung bestätigt die Ansicht, daß die Dissoziation des Harnstoffs von einer Umwandlung in die Form $HN : C(OH) \cdot NH_2$ begleitet ist; letztere wird acetyliert. Fördert man die B. dieser Form durch Zusatz von etwas H_2SO_4 , so erhält man 80% Ausbeute an Acetylharnstoff. Wie schon KOHMANN (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2131; C. 1916. I. 9) gezeigt hat, läßt sich Acetylharnstoff durch Acetanhydrid nicht weiter acetylieren. Da aber anzunehmen ist, daß Diacetylharnstoff die Konstitution $HN : C(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ hat, wurde in Ggw. von etwas H_2SO_4 gearbeitet, wobei eine quantitative Ausbeute an Diacetylharnstoff erhalten wurde, dessen Konstitution durch die leicht erfolgende hydrolytische Abspaltung eines Acetyls bestätigt wird. In der Hitze zerfällt Diacetylharnstoff in Acetamid, Acetonitril und CO_2 ; gleichzeitig entstehen kleine Mengen Diacetamid u. Cyanursäure. Der Zerfall erfolgt also in zwei Richtungen:



Thioharnstoff wird durch h. Acetanhydrid in ein Gemisch von Mono- und Diacetylthioharnstoff übergeführt; eine Zers. tritt, wenn nicht zulange erhitzt wird, nur in geringem Maße ein. In Ggw. von HCl erhält man 75% Ausbeute an Diacetylderivat. Letzteres wird leicht zum Monoacetylderivat hydrolysiert; eine kleine Menge wird, besonders in Ggw. von SS., zu Thioessigsäure, Essigsäure und Cyanamid hydrolysiert. Zur Gewinnung von Acetylthioharnstoff hydrolysiert man das Gemisch mit der Diacetylverb., da eine befriedigende Trennung der beiden Stoffe durch Krystallisation nicht gelingt. Das Acetyl der Monoacetylverb. steht zweifellos am N.

Experimentelles. *Acetyltharnstoff*, aus 30 g Harnstoff, 70 g Acetanhydrid, 20 g Eg. und 1,5 ccm H_2SO_4 bei vorsichtigem Erhitzen; nach Zusatz von 100 g W. krystallisiert das Prod. in 78% Ausbeute; Löslichkeit in W. bei 15° 2,02%. — *Diacetyltharnstoff*, $C_5H_8O_3N_2$, aus 5 g Acetyltharnstoff, 10 g Acetanhydrid und 1 ccm H_2SO_4 bei 60° , Nadeln aus 50%ig. Eg., F. $153,5^\circ$; bei $170-180^\circ$ beginnt CO_2 -Entw., bei 200° destilliert Acetonitril ab; der Rückstand besteht aus Acetamid, Cyanursäure und polymerisiertem Acetylcyanat. — *Diacetylthioharnstoff*, $C_5H_8O_2N_2S = NH : C(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$, aus 15 g Thioharnstoff und 45 g Acetanhydrid bei 130° unter Einleiten von etwas HCl; Krystalle aus 50%ig. Eg.; beim Umkrystallisieren darf nicht über 70° erhitzt werden; swl. in k. W.; wird beim Kochen mit W. in *Monoacetylthioharnstoff*, Löslichkeit in W. bei 15° 1,28%, verwandelt. Letzterer zers. sich bei $190-195^\circ$ unter Entw. von CS_2 ; der Rückstand besteht aus Acetamid, Thioammelin und Dicyandiamid; durch ammoniakal. $AgNO_3$ wird Acetylthioharnstoff in Acetylcyanamid verwandelt. — Thioharnstoff gibt beim Erwärmen mit Kaliumäthylat *Verb.* $KCSN_2H_3 \cdot 2CSN_2H_4$, Nadeln, 145° , wird in Lsg. leicht zers.; zers. sich bei 160° zu NH_3 , Kaliumthiocyanat, Kaliumhydrosulfid u. Melamin, woraus die Konstitution $HN : C(NH_2) \cdot SK$ folgt; gibt mit Acetanhydrid Diacetylthioharnstoff. (Journ. Chem. Soc. London 109. 1120—30. Nov. [22/9.] 1916. Dublin. Trinity College. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

Ernst Schmidt, *Bildung von Guanidin aus Thioharnstoff und Cyanamid*. Wird Thioharnstoff in wss. oder alkoh. ammoniakal. Lsg. durch HgO entschwefelt, so entsteht neben Dicyandiamid eine gewisse Menge von Guanidin, u. zwar wurden aus 10 g Thioharnstoff bei Verwendung von wss. NH_3 4,2 g, von verd.-alkoh. NH_3 2,1 g Guanidingoldchlorid erhalten. Erhitzen der entschwefelten Reaktionsfl. auf 100° setzte die Ausbeute an Guanidinsalz gleichfalls auf 2,2 g herab. Bei der Entschwefelung des Thioharnstoffs in ammoniakal. Lsg. in der Kälte wird zunächst Cyanamid gebildet: $NH_2 \cdot CS \cdot NH_2 = CN \cdot NH_2 + H_2S$. Beim Eindampfen der Reaktionsfl. geht dann die Hauptmenge des Cyanamids durch Polymerisation in Dicyandiamid, $C_2H_4N_4$, über. Ein Teil des Cyanamids verbindet sich jedoch auch mit NH_3 zu Guanidin: $CN \cdot NH_2 + NH_3 = (NH_2)_2C : NH$. Das in der Mutterlauge des Guanidingoldchlorids enthaltene Dicyandiamid geht unter dem Einfluß von HCl in Dicyandiamidin: $C_2H_4N_4 + H_2O = C_2H_6ON_4$ über. — Auch fertig gebildetes Cyanamid, erhalten durch vorsichtiges Ansäuern einer wss. Lsg. von 5 g Natriumcyanamid mit Ameisensäure, vereinigte sich mit NH_3 zu Guanidin, u. zwar betrug die Ausbeute bei gewöhnlicher Temp. 3,9 g, bei 100° 8,1 g Guanidingoldchlorid, neben viel Dicyandiamid. — Das Aurat des *Dicyandiamidins*, gelbe, matte, säulen- oder tafelförmige Krystalle, F. gegen 200° , besitzt die Zus. $(C_2H_6N_4O \cdot HCl)_2 \cdot AuCl_3$. (Arch. der Pharm. 254. 626—32. 13/12. 1916. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

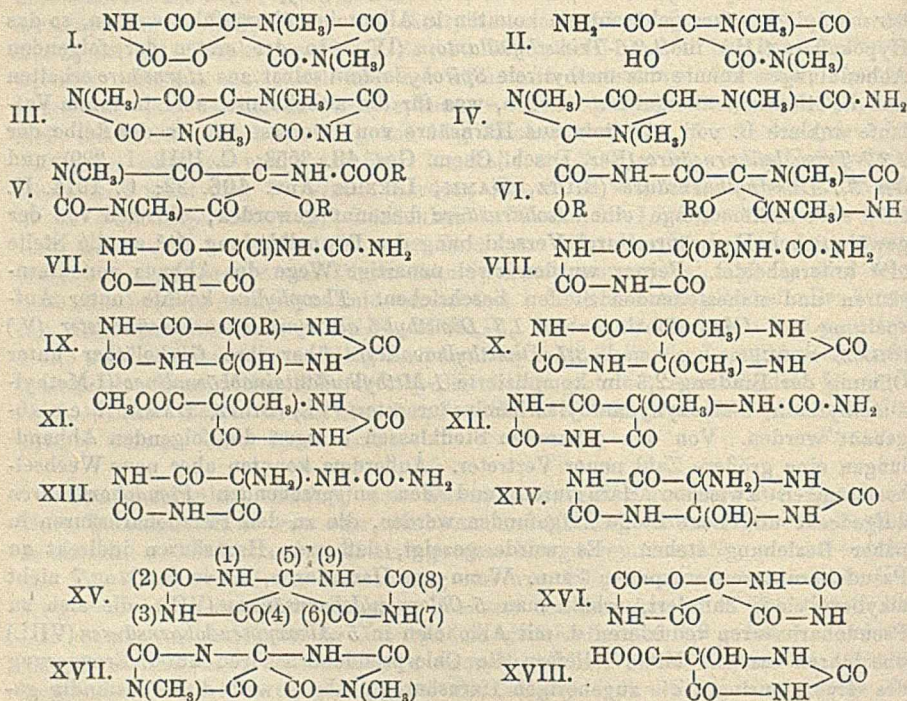
DÜSTERBEHN.

I. Heinrich Biltz, *Zur Einführung in die folgenden Abhandlungen*. Der Ausgangspunkt der vorliegenden Unterss. war die früher (LIEBIGS Ann. 368. 156. 262; C. 1909. II. 1461. 1567) gemachte Beobachtung, daß sich an die Doppelbindung

des Diphenylglyoxalons leicht zwei Halogenatome, Hydroxyle oder Alkoxye anlagern lassen. Analoge Glykole oder Glykoläther konnten in der Harnsäuregruppe nachgewiesen werden. Eine Reihe von Harnsäureglykolen ließ sich synthetisch aus Alloxan und Harnstoff, bezw. ihren Methylderivaten erhalten (BILTZ, STRUFE, LIEBIGS Ann. 404. 131; C. 1914. I. 2095). Beim Abbau einiger solcher Harnsäureglykole und ihrer Äther wurden die „Kaffolide“ entdeckt, Stoffe mit einem Glyoxalon- und einem Oxazolring, bei deren Abbau unter Aufspaltung des Oxazolringes Hydantoinderivate entstanden, so das 1,3-Dimethyl-5-oxymethylhydantoinamid (II.) aus 1,3-Dimethylkaffolid (I.). In einer folgenden Abhandlung ist das methylfreie Kaffolid und sein Abbau beschrieben. In der Reihe der 1,3,7-Trimethylharnsäure und der Tetramethylharnsäure konnte der Abbau auch in anderer Weise verlaufen; es entstanden Spirohydantoin, zu denen FISCHERS „Hypokaffein“ (III.) und Oxytetramethylharnsäure gehören; sie konnten in Allantoin übergeführt werden, so das Hypokaffein (III.) in 1,3,6-Trimethylallantoin (IV.). In der ersten der folgenden Abhandlungen konnte das methylfreie Spirohydantoin selbst aus Harnsäure erhalten und in Allantoin übergeführt werden, was für die altbekannte, aber in ihrem Verlaufe unklare B. von Allantoin aus Harnsäure von Interesse ist. In der Reihe der 1,3,7-Trimethylharnsäure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3553; C. 1911. I. 299) und der 3,7-Dimethylharnsäure (BILTZ, DAMM, LIEBIGS Ann. 406. 22; C. 1914. II. 697) sind Abkömmlinge einer Isoharnsäure bekannt geworden, die sich von der gewöhnlichen Harnsäure durch Verschiebung der Doppelbindung $\Delta^{4,5}$ an die Stelle $\Delta^{4,9}$ unterscheidet. Ferner wurden zwei neuartige Wege des Abbaus von Harnsäuren und nahestehenden Stoffen beschrieben. Theophyllin konnte unter Aufspaltung des Glyoxalonringes in 1,3-Dimethyl-5-alkoxyuramylcarbonsäureester (V.) (BILTZ, STRUFE, l. c.) und 3,7-Dimethylharnsäure über ihre Glykoläther unter Öffnung der Bindung 2,3 in komplizierte 1-Methylhydantoinabkömmlinge (1-Methyl-4-methylimino-5-alkoxyhydantoincarbaminsäureester) (VI.) (BILTZ, DAMM, l. c.) abgebaut werden. Von den genannten Stoffklassen bringen die folgenden Abhandlungen eine größere Zahl neuer Vertreter. Außerdem konnten aber neue Wechselbeziehungen zwischen Harnsäuren und den entsprechenden Pseudoharnsäuren aufgedeckt und neue Stoffe aufgefunden werden, die zu den Pseudoharnsäuren in naher Beziehung stehen. Es wurde gezeigt, daß man Harnsäuren indirekt zu Pseudoharnsäuren aufspalten kann. Wenn man Harnsäuren, die in Stellung 7 nicht alkyliert sind, chloriert, erhält man 5-Chlorpseudoharnsäuren (VII.), die sich zu Pseudoharnsäuren reduzieren u. mit Alkoholen in 5-Alkoxy-pseudoharnsäuren (VIII.) überführen lassen. Mit W. liefern die Chlorpseudoharnsäuren unter Erneuerung des Glyoxalonringes die zugehörigen Harnsäureglykole, soweit diese beständig genug sind. Nur die Chlorpseudoharnsäure selbst gibt mit W. eine sehr reaktionsfähige 5-Oxypseudoharnsäure. Die Alkoxy-pseudoharnsäuren (VIII.) lassen sich in 5-Monoalkyläther der Harnsäureglykole (IX.) isomerisieren. Die in Stellung 7 alkylierten Harnsäuren liefern bei der Chlorierung nicht Chlorpseudoharnsäuren, sondern die um ein Mol. W. ärmeren 5-Chlorisoharnsäuren. Die Unterss. führten zu einer Bestätigung der bisherigen Formel der Pseudoharnsäure.

II. Heinrich Biltz und Myron Heyn, Abkömmlinge der Harnsäure. Es gelang, durch Einw. von Methylalkohol u. Chlor auf Harnsäure den Harnsäureglykoldimethyläther (X.) zu erhalten. Letzterer liefert beim Kochen mit methylalkohol. HCl 5-Methoxyhydantoin-5-carbonsäuremethylester (XI.), mit wss. HCl bei Zimmer-temp. dagegen 5-Methoxy-pseudoharnsäure (XII.), die durch Kochen mit Eg. in Harnsäureglykoldimethyläther (IX. R = CH₃) isomerisiert wird. Die 5-Methoxy-pseudoharnsäure tritt wahrscheinlich auch als Zwischenprod. bei der Reduktion des Harnsäureglykoldimethyläthers mit Jodwasserstoff zu Pseudoharnsäure auf. Aus Pseudoharnsäure oder auch aus Harnsäure kann durch Chlorierung 5-Chlorpseudoharnsäure

harnsäure (VII.) erhalten werden, die mit W. 5-Oxypseudoharnsäure (VIII. R = H), mit NH₃ 5-Aminopseudoharnsäure (XIII.) liefert. Beim Aufnehmen mit wss. NH₃ erfolgt Ringschluß zu 4-Oxy-5-amino-4,5-dihydroharnsäure (XIV.), und diese erleidet beim Erwärmen mit Salzsäure eine der Pinakolinumlagerung ähnliche Umlagerung zu Spiro-5,5-dihydantoin (XV.), der Muttersubstanz des Hypokaffeins und der Oxytetramethylharnsäure. Das Spirodihydantoin liefert mit Bariumhydrat *Allantoin*, mit starker Kalilauge *Uroxansäure*. Ebenso wie NH₃ wirken primäre und sekundäre Amine auf 5-Oxypseudoharnsäure, und die 5-Alkaminopseudoharnsäuren lassen sich zu Uramil und seinen 7-Alkylderivaten reduzieren. Der Abbau der Harnsäure zu *Kaffolid* (XVI.) gelang mit Hilfe von starker Kalilauge. *Kaffolid* liefert bei der Methylierung *Isoapokoffein* (XVII.) und beim Erwärmen der wss. Lsg. 5-Oxyhydantoylamid.



Experimenteller Teil. *Harnsäure* liefert bei der Behandlung mit Chlor in Methylalkohol unter 15° *Harnsäureglykoldimethyläther*, C₇H₁₀O₅N₄ (X.). Feine Nadeln aus Methylalkohol + Ä. F. 202–203° (k. Th.). Liefert beim Abdampfen mit verd. Salzsäure *Alloxantin* (Rhomboeder zers. sich bei 253–255°), bei der Reduktion mit Natriumamalgam *Harnsäure*, mit rauchender Jodwasserstoffsäure *Pseudoharnsäure*. Sichel- bis halbmondförmige Blättchen aus W. Bei ca. 190° Rotfärbung, 245–255° Entfärbung, über 260° langsame Zers. und Bräunung. — 5-Methoxyhydantoin-5-carbonsäuremethylester, C₈H₈O₅N₂ (XI.). Aus Harnsäureglykoldimethyläther mit sd. HCl-gesättigtem Methylalkohol. Prismen aus Essigester oder Nadelbüschel aus W. F. 135–137° (k. Th.), ll. in h. W. oder Methylalkohol. Wird von sd. W. zers. Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure Hydantoin. — 5-Methoxypseudoharnsäure, C₈H₈O₅N₄ (XII.). Aus Harnsäureglykoldimethyläther mit konz. Salzsäure. Derbe Rhomboeder aus W. F. 202–204° (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung. Wl. in W., swl. in organischen Lösungsmitteln. Liefert bei der

Reduktion mit Natriumamalgam oder Jodwasserstoffsäure Pseudoharnsäure. — *4-Oxy-5-methoxy-4,5-dihydroharnsäure* (Harnsäureglykolmethylhalbäther), $C_6H_8O_5N_4$ (IX. R = CH_3). Aus 5-Methoxypseudoharnsäure beim Kochen mit Eg. oder mit Ammoniak. Derbe Prismen aus Methylalkohol. F. 202—203° (k. Th.) unter geringer Zers. und sehr schwacher Gelbfärbung. Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure Hydantoin.

Harnsäure liefert bei der Behandlung mit Chlor in Eg. unter Zusatz von 1 Mol. W. *5-Chlorpseudoharnsäure*, $C_6H_5O_4N_4Cl + CH_2COOH$ (VII.). Verfilzte Nadelchen mit 1 Mol. Eg. Sintert über 90°. F. ca. 125° (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung. Konnte nicht umkrystallisiert werden. Entsteht auch aus Pseudoharnsäure beim Behandeln mit Chlor in Eg. Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure oder Jodkalium *Pseudoharnsäure*. Letztere kann direkt aus Harnsäure durch Chlorierung in Eg. + W. und Reduktion mit Zinnchlorür erhalten werden. — *5-Methoxypseudoharnsäure*, $C_6H_8O_5N_4$ (XII.). Aus 5-Chlorpseudoharnsäure mit h. Methylalkohol. Entsteht auch aus Pseudoharnsäure und Chlor in Methylalkohol. — *5-Äthoxypseudoharnsäure*, $C_7H_{10}O_5N_4$ (VIII. R = C_2H_5). Aus 5-Chlorpseudoharnsäure mit h. A. Derbe Prismen aus W. F. 227—228° (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung, wl. in k. W. — *5-Oxypseudoharnsäure*, $C_6H_6O_5N_4$ (VIII. R = H). Aus 5-Chlorpseudoharnsäure mit k. W. Kleine, meist ovale Blättchen. F. ca. 210° (k. Th.) unter Zers. und Rötung, wl. in k. W. Wird durch h. W. in Alloxan und Harnstoff gespalten. Liefert mit W. bei 45—50° oder mit W. und etwas Brom bei Zimmertemp. *Harnsäureglykolhalbhydrat*, bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder Jodwasserstoff Pseudoharnsäure, beim Erhitzen mit A. oder Methylalkohol Alkoxypseudoharnsäuren.

5-Aminopseudoharnsäure, $C_6H_7O_4N_5, H_2O$ (XIII.). Aus 5-Oxypseudoharnsäure mit k. Ammoniak. Rechteckige oder quadratische Täfelchen mit 1 Mol. H_2O . F. 145—147° (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung. Läßt sich nicht umkrystallisieren. — $(C_6H_7O_4N_5)NH_3$. Langgestreckte flache Rhomben. Über 70° Rötung, bei 90—95° Aufschäumen und Dunkelrotfärbung, sl. in W. unter Abspaltung von NH_3 . — $C_6H_7O_4N_5, H_2O, HCl$. Mkr. Spindeln. Verliert mit W. oder an der Luft HCl. Aminopseudoharnsäure liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure Uramil. — *4-Oxy-5-amino-4,5-dihydroharnsäure*, $C_6H_7O_4N_2$ (XIV.). Aus 5-Aminopseudoharnsäure durch Lösen in verd. Ammoniak u. Ansäuern mit Eg. In gleicher Weise aus 5-Oxypseudoharnsäure. Sechseckige Täfelchen aus W. oder Methylalkohol. F. 189—191° (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung, sl. in h. W., wl. in Methylalkohol. — *Spiro-5,5-dihydantoin*, $C_6H_4O_4N_4$ (XV.). Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit konz. Salzsäure. Rhomboeder aus W. Ohne F.; über 400° Zers. und Dunkelfärbung, wl. in sd. W., unl. in den übrigen Lösungsmitteln. Liefert beim Erhitzen mit Baryhydrat in W. *Allantoin*. $C_4H_6O_3N_4$. Monokline (RIEDEL), prismatische Krystalle aus W. F. 235—236° (k. Th.) unter Aufschäumen. Beim Erhitzen mit Kalilauge liefert Spirodihydantoin das K-Salz der *Uroxansäure*, $K_2C_6H_6O_6N_4, 3H_2O$. Rhombische (RIEDEL) Plättchen aus W. Färbt sich über 220° grau; bei 260° Aufschäumen und Schwärzung. — *5-Methylaminopseudoharnsäure*, $C_6H_8O_4N_6$ (analog XIII.). Aus 5-Oxypseudoharnsäure mit wss. Methylamin. Rhombenförmige Täfelchen. F. 191—192° (k. Th.) unter Aufschäumen u. Kirschrotfärbung. — *Methylammoniumsalz*, $C_6H_8O_4N_5, NH_2CH_3$. Derbe, schlecht ausgebildete Kryställchen. F. ca. 110—115° unter Aufschäumen und Rötung, ll. in W. — 5-Methylaminopseudoharnsäure oder ihr Methylammoniumsalz liefern beim Erhitzen mit Zinnchlorür und Salzsäure *7-Methyluramil*, $C_6H_7O_5N_3$. Feine Nadelchen aus W. — *5-Äthylaminopseudoharnsäure*, $C_7H_{11}O_4N_5$ (analog XIII.). Aus Oxypseudoharnsäure und Äthylamin. Sechseckige Täfelchen. F. 170—171° (k. Th.) unter Aufschäumen und Kirschrotfärbung. — *Äthylammoniumsalz*, $C_7H_{11}O_4N_5, NH_2C_2H_5$. Rechteckige

Tafeln. Zers. bei ca. 140—145° unter Aufschäumen und Rötung. — 7-*Äthyluramil*, $C_6H_9O_2N_3, H_2O$. Aus Äthylaminopseudoharnsäure oder deren Äthylammoniumsalz mit Zinnchlorür und Salzsäure. Vierseitige, rechteckige Prismen, zll. in sd. W., swl. in k. W. u. den üblichen organischen Lösungsmitteln. F. 297° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbfärbung. — 5-*Phenylaminopseudoharnsäure*, $C_{11}H_{11}O_4N_5$ (analog XIII.). Aus Oxypseudoharnsäure u. Anilin in W. Sechsstufige Blättchen. F. 194—195° (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung. Spaltet mit h. W. Anilin ab. — 5-*Dimethylaminopseudoharnsäure*, $C_7H_{11}O_4N_5$ (analog XIII.). Aus Oxypseudoharnsäure mit Dimethylamin und W. derbe Nadeln. F. 191—192° (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung. Liefert mit Zinnchlorür und Salzsäure 7,7-*Dimethyluramil*, $C_6H_9O_2N_3, 2H_2O$. Feine Nadeln mit $2H_2O$ aus W. F. 283—285° (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung, zll. in h. W. — 5-*Diäthylaminopseudoharnsäure*, $C_9H_{15}O_4N_5$ (analog XIII.). Aus Oxypseudoharnsäure u. Diäthylamin. Flächenreiche, derbe Kryställchen. F. 163—165° (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötlichfärbung. Amino-, Methylamino- und Äthylaminopseudoharnsäure liefern bei der Reduktion mit Natriumamalgam ebenfalls die betreffenden Uramile, Dimethyl- und Diäthylaminopseudoharnsäure liefern dagegen Pseudoharnsäure.

Harnsäureglykolhalbhydrat liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure auf 60—70° *alloxansäuren Harnstoff*, $C_5H_8O_6N_4$. Vierseitige Prismen. Zers. bei ca. 155° (k. Th.). Dieser liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoff Hydantoin, bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Parabansäure, mit Methylalkohol und HCl Alloxansäuremethylester. Harnsäureglykolhalbhydrat liefert beim Lösen in 20%ig. Kalilauge und Ansäuern mit H_2SO_4 *Kaffolid*, $C_6H_8O_6N_3$ (XVI.). Farblose Nadelbüschel aus Ä. + PAe. Zers. bei 220° (k. Th.) unter Aufschäumen, ll. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer PAe. — $C_5H_8O_6N_3Ag_2$. Lichtbeständige weiße Nadelbüschel. Das Ag-Salz liefert mit Methyljodid *Isoapokaffein* (XVII.). Beim Kochen mit W. liefert Kaffolid 5-*Oxyhydantoinylamid*, $C_4H_5O_4N_3$. Meist rechteckige Täfelchen aus W. F. 191° unter Zers. und schwacher Rötung. Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoff Hydantoin, bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Parabansäure.

III. Heinrich Biltz und Myron Heyn, *Darstellung von Alloxan*. *Alloxanmonohydrat*, $C_4H_4O_5N_2$, kann direkt aus Harnsäure dargestellt werden, wenn man dieselbe in sd. Eg. + W. mit einem starken Chlorstrom behandelt. Asymmetrische Tafeln (RIEDEL) aus w. W. Die Darst. eignet sich zu einem Vorlesungsvers. Einige Harnsäuren lassen sich durch Lösen in konz. H_2SO_4 und Zusatz von W. gut umkrystallisieren u. geben dabei charakteristische Krystalle: *Harnsäure*. Rechteckige oder quadratische, häufig etwas gekrümmte Täfelchen. — 3-*Methylharnsäure*. Meist lanzettförmige Blättchen. — 1,3-*Dimethylharnsäure*. Derbe, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln. F. ca. 410° unter Zers. — 1,7-*Dimethylharnsäure*. Meist sechsstufige Täfelchen. F. ca. 387° unter Zers. — 3,9-*Dimethylharnsäure*. Rhombenförmige Blättchen. — 1,3,7-*Trimethylharnsäure*. Feine lange Nadeln. F. 345° unter Zers. und Bräunung (k. Th.). Tetramethylharnsäure bleibt in Lsg. 1-Methyl-, 7-Methyl- und 3,7-Dimethylharnsäure fallen amorph aus.

IV. Heinrich Biltz, Myron Heyn und Margarete Bergius, *Alloxansäure*. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit hat die *Alloxansäure* nicht die ihr bisher zugeschriebene Konstitution $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot COOH$, sondern die Formel XVIII. Darst. Das Ba-Salz entsteht aus Alloxanmonohydrat in W. mit einer sd. Lsg. von Bariumhydroxyd. Harte strahlige M. $C_4H_2O_5N_2Ba, 4H_2O$. Krystalle aus W. Die Alloxansäure liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure oder mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure quantitativ *Parabansäure*. Krystalle aus A. F. 240—242° (k. Th.). — *Alloxansäuremethylester*, $C_5H_8O_5N_2$. Aus Alloxansäure mit wasserfreiem Methylalkohol und HCl. Zugespitzte flache Nadeln aus Aceton + Chlf. F. 171° (k. Th.)

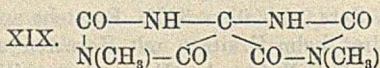
unter Gelbfärbung, sl. in W., A., Aceton, zw. in Essigester, wl. in Chlf. u. Ä. — *Alloxansäureäthylester*, $C_6H_8O_5N_2$. Krystalle aus Aceton + Chlf. F. 115° (k. Th.), über 95° Sinterung, sl. in W., A., Aceton, zll. in Essigester, wl. in Chlf. u. Ä. Alloxansäuremethylester liefert mit Methylalkohol u. HCl im Rohr bei 100° den vorher beschriebenen *5-Methoxyhydantoin-5-carbonsäuremethylester* (XI). Alloxansäureester reagiert weder mit Phenylhydrazin, noch mit Semicarbazid oder Hydroxylamin. Alloxansäuremethylester liefert mit Harnstoff bei 150° unter Einleiten von HCl *Spiro-5,5-dihydantoin*, $C_6H_4O_4N_4$ (XV.). Lanzettförmige Blättchen aus W. Zers. sich oberhalb 380° . Entsteht auch aus Methoxyhydantoincarbonsäureester mit Harnstoff u. HCl.

V. **Heinrich Biltz, Myron Heyn und Margarete Bergius**, *Spirodihydantoin*. Die vorliegende Arbeit stützt die früher gemachte Annahme, daß bei der Oxydation von Tetramethylharnsäure zu Tetramethylspiro-5,5-dihydantoin als Zwischenprod. Tetramethylharnsäureglykol entsteht. Es hat sich gezeigt, daß auch beständigere Harnsäureglykole zu Spirodihydantoinen umgelagert werden können. Dadurch vermehren sich die Beispiele solcher Umlagerungen, die der Pinakolinumlagerung ähnlich sind, und bei denen ein Stickstoffatom an ein benachbartes Kohlenstoffatom wandert.

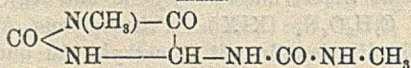
Spiro-5,5-dihydantoin, $C_6H_4O_4N_4$ (XV.). Aus Harnsäureglykol beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 . Lanzettförmige Blättchen. Zers. sich über 330° . Entsteht auch aus Alloxan oder aus Harnsäureglykolhalbhydrat beim Erhitzen mit Harnstoff auf 150° unter Einleiten von HCl. — Ag-Salz, $C_6H_2O_4N_4Ag_2 + 2H_2O$. Sechsseitige Plättchen mit gerundeten Ecken. Das Ag-Salz liefert mit Methyljodid und Ag_2O bei 100° *3,7-Dimethylspiro-5,5-dihydantoin*, $C_7H_8O_4N_4$ (XIX.). Prismen aus A. F. $297-298^\circ$ (k. Th.). Entsteht auch aus Spirodihydantoin mit Dimethylsulfat und Natronlauge. Liefert beim Erhitzen mit basischem Bleiacetat in W. *3,8-Dimethylallantoin*, $C_6H_{10}O_3N_4$ (XXI.). Derbe, undeutlich ausgebildete Prismen aus Eg. F. 222° (k. Th.) unter Gelbfärbung und schwachem Aufschäumen, sl. in W., zll. in Eg., wl. in den anderen üblichen Lösungsmitteln. Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoff 3-Methylhydantoin. — *1,9-Dimethylspiro-5,5-dihydantoin*, $C_7H_8O_4N_4$ (XX.). Aus 3,7-Dimethylharnsäureglykol beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 . Vierseitige zugespitzte Prismen aus W. oder A. F. $264-265^\circ$ (k. Th.), ll. in A., zw. in Eg. und W., swl. in Lg., Chlf., Bzl., Ä. — Silbersalz, $C_7H_6O_4N_4Ag_2$. Undeutliche Täfelchen. 1,9-Dimethylspirodihydantoin liefert mit Dimethylsulfat und Natronlauge *Tetramethylspirodihydantoin*. Krystalle aus A. F. 228° (k. Th.). Beim Erhitzen mit basischem Bleiacetat in W. liefert 1,9-Dimethylspirodihydantoin *1,6-Dimethylallantoin*, $C_6H_{10}O_3N_4$ (XXII.). Zugespitzte Nadelchen aus Eg. F. $226-227^\circ$ unter Aufschäumen (k. Th.), sl. in W., zw. in Eg., swl. in den anderen üblichen Lösungsmitteln. — 1,3-Dimethylharnsäureglykol liefert beim Erwärmen konz. H_2SO_4 nur Tetramethylalloxantin.

VI. **Heinrich Biltz und Myron Heyn**, *Abkömmlinge der 9-Methylharnsäure*. *9-Methyl-5-chlorpseudoharnsäure*, $C_6H_7O_4N_4Cl, \frac{1}{2}CH_3 \cdot COOH$ (XXIII.). Harnsäure wird mit Methyljodid in alkal. Lsg. methyliert und das Prod. in k. Eg. mit einem kräftigen Chlorstrom behandelt. Lanzettförmige Blättchen mit $\frac{1}{2}$ Mol. Eg., F. 208 bis 210° (k. Th.) unter Aufschäumen u. Rötung. Läßt sich nicht umkrystallisieren. Liefert mit w. W. *9-Methylharnsäureglykol*. Farblose, sechsseitige Täfelchen aus W., F. 208—209° (k. Th.) unter Aufschäumen. — *9-Methyl-5-methoxypseudoharnsäure*, $C_7H_{10}O_5N_4$ (XXIV., R = CH_3). Aus 9-Methyl-5-chlorpseudoharnsäure mit k. Methylalkohol. Achteckige oder quadratische Täfelchen aus Methylalkohol. F. $195-196^\circ$ (k. Th.) unter Zers. und Rötung, wl. in den meisten Lösungsmitteln. Geht beim Umkrystallisieren aus h. W. über in *9-Methyl-4-oxo-5-methoxy-4,5-dihydroharnsäure* (*9-Methylharnsäureglykolmethylhalbäther*), $C_7H_{10}O_5N_4$ (XXV., R = CH_3), derbe Würfel oder Rhomboeder aus W., F. $170-172^\circ$ (k. Th.). Sublimierbar,

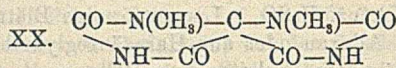
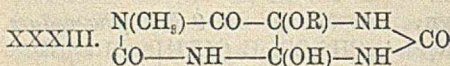
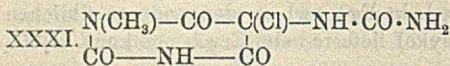
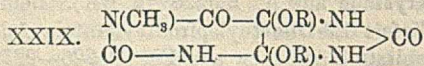
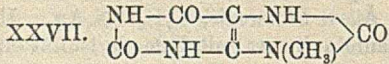
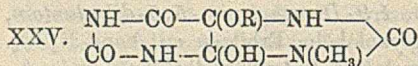
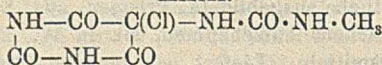
l. in Methylalkohol, Eg. u. h. W., zwl. in Chlf., swl. in den übrigen Lösungsmitteln. Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoff 3-Methylhydantoin. — 9-Methyl-5-äthoxypseudoharnsäure, $C_8H_{12}O_5N_4$ (XXIV., $R = C_2H_5$). Aus 9-Methyl-5-chlorpseudoharnsäure mit wasserfreiem A. Farblose Nadelchen aus A., F. 222° (k. Th.) unter Zers. u. Rötung, wl. in A. Lagert sich beim Umkrystallisieren aus W. um in 9-Methyl-4-oxy-5-äthoxy-4,5-dihydroharnsäure (9-Methylharnsäureglykoläthylhalbäther), $C_8H_{12}O_6N_4$ (XXV., $R = C_2H_5$). Sechsstellige Blättchen aus W., F. 190—192° (k. Th.), l. in h. W., zwl. in A. und Eg., swl. in den übrigen Lösungsmitteln. — 9-Methylpseudoharnsäure, $C_6H_8O_4N_4, H_2O$ (XXVI.). Aus 9-Methyl-5-chlorpseudoharnsäure durch Reduktion mit Zinnchlorür u. Salzsäure. Aus 9-Methyl-5-äthoxypseudoharnsäure durch Reduktion mit Jodwasserstoff in Eg. Schlecht ausgebildete Nadeln oder Prismen, F. 260—261° (k. Th.) unter Schäumen u. Rötung. Zers. sich schon bei 150° allmählich, swl. in W., unl. in den anderen üblichen Lösungsmitteln. Geht beim Kochen mit Salzsäure über in 9-Methylharnsäure, $C_6H_8O_4N_4$ (XXVII.). Unregelmäßig ausgebildete Blättchen, F. ca. 380—400° unter Bräunung, swl. in sd. W. (1 Tl. in 1830 Tln.). Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lsg. 1-Methylallantoin, mit Kaliumchlorat und Salzsäure Alloxan. Liefert mit Chlor in Eg. 9-Methyl-5-chlorpseudoharnsäure.



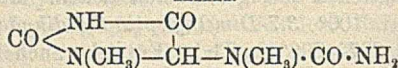
XXI.



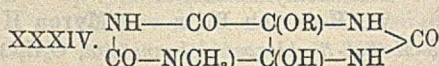
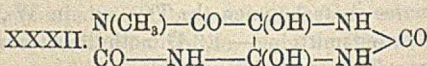
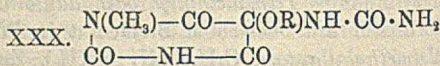
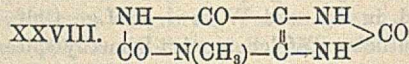
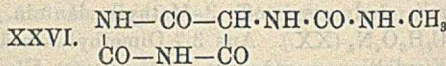
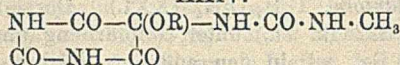
XXIII.



XXII.



XXIV.



VII. Heinrich Biltz und Myron Heyn, α -, ζ - und δ -Methylharnsäure. Die vorstehende Arbeit hat gezeigt, daß eine durch Methylierung von Harnsäure in alkal. Lsg. erhaltene rohe Methylharnsäure reichlich 9-Methylharnsäure enthält. Diese Tatsache führte zur Aufklärung der angeblichen Isomerie der 3-Methylharnsäure. In der Literatur finden sich drei Monomethylharnsäuren, die alle das Methyl in 3-Stellung enthalten müssen, die sogen. α -, ζ - und δ -Methylharnsäuren, die auf verschiedenen Wegen erhalten worden sind. Die Unters. ergab, daß die angebliche Isomerie nur auf einer mehr oder weniger starken Verunreinigung der 3-Methylharnsäure durch 9-Methylharnsäure beruht. — α -, ζ - u. δ -Methylharnsäure sind also aus der Literatur zu streichen. — α -Methylharnsäure. Aus Harnsäure

durch Methylierung mit Methyljodid in alkal. Lsg. Ist 3-Methylharnsäure, die etwa 25% 9-Methylharnsäure enthält. Diese Beimengung läßt sich nicht durch Reinigung über das Na- oder K-Salz entfernen. — ζ -Methylharnsäure. Aus dem sauren K-Salz der Harnsäure in essigsaurer Lsg. durch Methylierung mit Methyljodid oder -chlorid. Ist 3-Methylharnsäure, die etwa 10% 9-Methylharnsäure enthält. — δ -Methylharnsäure. Synthetisch dargestellt. Ist die einzige einheitliche 3-Methylharnsäure.

Harnsäure. Saures K-Salz, $C_6H_5O_5N_4K$. Derbe, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln. Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und W. ein Gemisch von 3- und 9-Methylharnsäure mit unveränderter Harnsäure. — *Methyluracil*. Aus Acetessigester und Harnstoff in wasserfreiem A. bei Ggw. von HCl. Nadeln, F. 270—280° (k. Th.) unter Zers. — *Nitrouracilcarbonsäure*. Aus vorstehender Verb. beim Eintragen in ein mit salpetriger S. gesättigtes Gemisch von H_2SO_4 und HNO_3 . — *Nitrouracil*. Das K-Salz entsteht aus nitrouracilcarbonsaurem Kalium beim Erhitzen auf 160—170°. Lehmgelbes Pulver. — *Methylnitrouracil*. Aus dem K-Salz des Nitrouracils beim Schütteln u. Kochen mit Dimethylsulfat in Tetrachlorkohlenstoff. Derbe, lanzettförmige Spindeln, F. 255—257° (k. Th.); über 220° Sinterung. — *Methylisobarbitursäure*. Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure. Nadelchen. — *Methylisodialursäure*. Aus vorstehender Verb. in k. W. durch Behandlung mit Brom u. Neutralisation mit Bleicarbonat. — *3-Methylharnsäure*, $C_6H_5O_5N_4, H_2O$ (XXVIII.). Aus Methylisodialursäure mit Harnstoff in sd. konz. Salzsäure. Rechteckig begrenzte Plättchen oder Prismen aus W., l. in 630 Tln. sd. W. — *3-Methyl-4-oxy-5-methoxy-4,5-dihydroharnsäure* (*3-Methylharnsäureglykolykolyhalbäther*), $C_7H_{11}O_5N_4$. Aus 3-Methylharnsäure (auch aus dem Gemisch von 3- u. 9-Methylharnsäure) durch Chlorierung in wasserfreiem Chlf. und Behandlung des Prod. mit k. Methylalkohol. Monokline, prismatische Krystalle aus W., F. 207° (k. Th.) unter Aufschäumen u. schwacher Rötung, zll. in sd. A. u. W., unl. in Ä. Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoff Hydantoin. *Harnsäure* ist in 1250 Tln. sd. W., *3,7-Dimethylharnsäure* in 290 Tln. sd. W. l.

VIII. Heinrich Biltz und Karl Strufe, *Abkömmlinge der 1-Methylharnsäure*. *1-Methylharnsäure* verhält sich bei mehreren Umsetzungen ebenso wie die gewöhnliche Harnsäure. Sie liefert in analoger Weise *Glykolyäther* (XXIX) und bei deren Aufspaltung *1-Methyl-5-alkoxyseudoharnsäure* (XXX). Bei der Reduktion der Glykolyäther mit Natriumamalgam entsteht wieder 1-Methylharnsäure, bei der Reduktion mit Jodwasserstoff zunächst 1-Methylpseudoharnsäure. Auch die *1-Methyl-5-chlorpseudoharnsäure* (XXXI.) entsteht und reagiert in analoger Weise unter B. von *1-Methylharnsäureglykol* (XXXII.) und anderer Derivate. Stoffe vom Typus einer Isoharnsäure ließen sich nicht gewinnen. Die 1-Methyl-5-alkoxyseudoharnsäuren isomerisieren sich mit starken Laugen zu *Glykolyhalbäthern*. Der so aus 1-Methylharnsäure gewonnene Methylhalbäther ist nun völlig identisch mit dem aus 3-Methylharnsäure gewonnenen. Diese Gleichheit wird verständlich durch die Annahme, daß die Glykolyhalbäther ganz allgemein nicht direkt aus den Volläthern durch partielle Verseifung entstehen, sondern unter intermediärer B. von 5-Alkoxypseudoharnsäuren, die für die 1-Methyl- und 3-Methylharnsäure natürlich gleich sind. Diese Annahme wird in der folgenden Abhandlung bewiesen. Der Ringeschluß der im Ring methylierten 5-Alkoxypseudoharnsäuren kann natürlich in zweierlei Weise erfolgen. Ob im vorliegenden Falle *1-Methyl-* oder *3-Methylharnsäureglykolyhalbäther* (XXXIII. oder XXXIV.) entsteht, ist nicht entschieden; wahrscheinlich ist letztere Formel die richtige.

Experimentelles. *1-Methylharnsäure-4,5-glykoldimethyläther*, $C_8H_{13}O_5N_4$ (XXIX., R = CH_3). Aus 1-Methylharnsäure u. Methylalkohol beim Einleiten von Chlor. Sechsseitige Täfelchen, F. 225° (k. Th.) unter Aufschäumen und schwacher

Rötung, sll. in Eg., ll. in A., zwl. in W., unl. in Ä. — *1-Methylharnsäure-4,5-glykoldiäthyläther*, $C_{10}H_{16}O_6N_4$ (XXIX, R = C_2H_5). Analog mit Äthylalkohol. Nadeln aus A., F. 212° (k. Th.) unter Zers. und schwacher Rötung. Löslichkeit wie beim Dimethyläther. — *1-Methyl-5-methoxyseudoharnsäure*, $C_7H_{10}O_6N_4$ (XXX., R = CH_3). Aus 1-Methylharnsäureglykoldimethyläther mit starker Salzsäure. Aus 1-Methylharnsäure oder 1-Methylpseudoharnsäure in Methylalkohol beim Einleiten von Chlor. Schmale, rechteckige Blättchen aus W. oder Methylalkohol, F. 192° (k. Th.) unter Zers. u. Rötung, sll. in W. u. Eg., zwl. in A., wl. in Chlf., unl. in Ä. Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoff 1-Methylpseudoharnsäure. — *1-Methyl-5-äthoxyseudoharnsäure*, $C_8H_{12}O_6N_4$ (XXX., R = C_2H_5). Aus 1-Methylharnsäureglykoldiäthyläther mit konz. Salzsäure. Aus 1-Methylharnsäure oder 1-Methylpseudoharnsäure in Äthylalkohol beim Einleiten von Chlor. Lanzettförmige Blättchen aus W., F. ca. 216° (k. Th.) unter Zers. u. Rötung. Der oben beschriebene 1-Methylharnsäureglykoldimethyläther liefert bei gelinder Reduktion mit Jodwasserstoff 1-Methylpseudoharnsäure, bei energischer Reduktion mit demselben Mittel oder mit Natriumamalgam 1-Methylharnsäure. — *1-Methyl-5-chlorpseudoharnsäure*, $C_6H_7O_4N_4Cl$, $CH_3 \cdot COOH$ (XXXI.). Aus 1-Methylpseudoharnsäure oder 1-Methylharnsäure in Eg. beim Einleiten von Chlor. Undeutliche Krystälchen mit 1 Mol. Eg. F. gegen 170° unter Aufblähen und Rötung. Liefert mit A. oder Methylalkohol die betr. 1-Methyl-5-alkoxyseudoharnsäuren, bei der Reduktion mit Jodwasserstoff 1-Methylpseudoharnsäure, beim Verreiben mit W. *1-Methylharnsäureglykol*, $C_6H_8O_5N_4$ (XXXII.). Rhombenförmige, schmale Blättchen aus W., F. 140° (k. Th.) unter Zers. u. Rötung, sll. in W. u. Eg., ll. in A., wl. in Ä. — *3-Methyl-4-oxy-5-methoxy-4,5-dihydroharnsäure* (*3-Methylharnsäureglykolmethylhalbäther*), $C_7H_{10}O_6N_4$ (XXXIV., R = CH_3). Aus 1-Methyl-5-methoxyseudoharnsäure beim Lösen in Natronlauge und Ansäuern mit Salzsäure. Monosymmetrische, tafelige Krystalle vom Giphabitus aus W., F. 207° (k. Th.) unter Aufschäumen u. schwacher Rötung. Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoff Hydantoin. — *3-Methyl-4-oxy-5-äthoxy-4,5-dihydroharnsäure* (*3-Methylharnsäureglykoläthylhalbäther*), $C_8H_{12}O_6N_4$ (XXXIV., R = C_2H_5). Analog aus 1-Methyl-5-äthoxyseudoharnsäure. Vierseitige Prismen aus W., F. 203° (k. Th.) unter Aufschäumen u. schwacher Rötung. Über 195° Sinterung, ll. in Eg., A. und W., swl. in Ä.

IX. Heinrich Biltz und Paul Damm, *Abkömmlinge der 1,7-Dimethylharnsäure.*

Bei der Einw. von Chlor auf ein Gemisch von 1,7-Dimethylharnsäure u. Chlf. unter Ausschluß von W. entsteht 1,7-Dimethyl-5-chlor- $\Delta^{4,5}$ -isoharnsäure (XXXV.). Mit Alkoholen setzt sich diese zu 1,7-Dimethylharnsäureglykoläthern (XXXVI.) um, die auch aus 1,7-Dimethylharnsäure, A. und Chlor entstehen. Mit W. liefert die Dimethylchlorisoharnsäure nicht 1,7-Dimethylharnsäureglykol, sondern dessen Abbau-*prod. Apokaffein* (XXXVII.). Bei der Einw. von Salzsäure auf die 1,7-Dimethylharnsäureglykoläther hätte man die B. von 1,7-Dimethylharnsäureglykolhalbäthern (XXXVIII.) oder von 1,7-Dimethyl-5-alkoxyseudoharnsäuren (XXXIX.) erwarten sollen, es entstanden aber Stoffe, die mit den kürzlich (BILTZ, DAMM, l. c.) beschriebenen 3,7-Dimethylharnsäureglykolhalbäthern (XL.) identisch waren. Diese auffallende Tatsache läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß nicht einfache Verseifung des in Stellung 4 stehenden Alkoxyls erfolgt, sondern, daß der Glykolvolläther zunächst zu 1,7-Dimethyl-5-alkoxyseudoharnsäure (XXXIX.) aufspaltet, und daß dann Isomerisation zum 3,7-Dimethylharnsäureglykolhalbäther erfolgt (vgl. vorst. Arbeit). Diese Annahme konnte bewiesen werden, indem es gelang, 1,7-Dimethyl-5-methoxyseudoharnsäure (XXXIX., R = CH_3) über die 1,7-Dimethyl-5-chlorpseudoharnsäure (XLI.) zu isolieren und durch Isomerisation in 3,7-Dimethylharnsäureglykolmethylhalbäther (XL., R = CH_3) umzuwandeln. Die Harnsäureglykoläther werden also allgemein bei der Verseifung zunächst zu 5-Alkoxyseudoharnsäure

Isoapokaffein, $C_7H_9O_5N_3$ (XVII). Krystalle. F. 176—177° (k. Th.) unter lebhaftem Aufschäumen. — *1,7-Dimethylharnsäure-4,5-glykoldimethyläther*, $C_9H_{14}O_5N_4$ (XXXVI. R = CH_3). Aus 1,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure und Methylalkohol. Aus 1,7-Dimethylharnsäure und Methylalkohol beim Einleiten von Chlor. Würfelähnliche Rhomboeder, vierseitige Prismen aus W. F. 171° (k. Th.), sll. in Eg., ll. in W. und A., unl. in Ä. — *1,7-Dimethylharnsäure-4,5-glykoldiäthyläther*, $C_{11}H_{18}O_5N_4$ (XXXVI. R = C_2H_5). Analog mit Äthylalkohol. Rhomboeder aus A., F. 188 bis 189° (k. Th.); über 175° geringe Sinterung. Beide Glykoläther liefern bei der Reduktion mit Jodwasserstoff oder Natriumamalgam 1,7-Dimethylharnsäure. — *3,7-Dimethyl-4-oxy-5-methoxy-4,5-dihydroharnsäure (3,7-Dimethylharnsäureglykolmethylhalbäther*, $C_9H_{12}O_5N_4$ (XL. R = CH_3). Aus 1,7-Dimethylharnsäureglykoldimethyläther beim Verreiben mit einigen Tropfen konz. Salzsäure. Aus 1,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure beim Eindunsten mit Methylalkohol. Tafelige Krystalle von rhombischem Habitus. Sintert über 235°. F. 248° (k. Th.). — *3,7-Dimethyl-4-oxy-5-äthoxy-4,5-dihydroharnsäure (3,7-Dimethylharnsäureglykoldiäthylhalbäther)*, $C_9H_{14}O_5N_4$ (XL. R = C_2H_5). Aus 1,7-Dimethylharnsäureglykoldiäthyläther und Salzsäure. Aus 1,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure und Äthylalkohol. Krystalle aus W. Sintert bei 215°. F. 228° (k. Th.). Liefert bei der Methylierung mit Methylsulfat und Natronlauge *3,7,9-Trimethylharnsäureglykoläthylhalbäther*. F. 175° (k. Th.) (vgl. weiter unten). — *1,7-Dimethyl-5-chlorpseudoharnsäure*, $C_7H_9O_5N_4Cl$ (XLI). Aus 1,7-Dimethylpseudoharnsäure in Chlf. beim Einleiten von Chlor. Über 80° schwache Rötung, bei ca. 150° ziegelrot. F. 222—223° (k. Th.) unter Zers. und Dunkelrotfärbung. Nicht hygroskopisch; l. in h. W., A., Eg., unl. in Ä. Liefert bei Reduktion mit Jodwasserstoff in der Kälte 1,7-Dimethylpseudoharnsäure, in der Hitze 1,7-Dimethylharnsäure. — *1,7-Dimethyl-5-methoxypseudoharnsäure*, $C_8H_{12}O_5N_4$ (XXXIX. R = CH_3). Aus 1,7-Dimethyl-5-chlorpseudoharnsäure und Methylalkohol bei Ggw. von etwas Pyridin bei Zimmertemp. Blättchen von rhombischem Umriß aus Methylalkohol. Bei schnellem Erhitzen zwischen 80 und 90° schwache Rötung. F. 173—174° (k. Th.) unter Zers. und starker Rötung. Bei langsamem Erhitzen gegen 170° Sinterung und schwache Gelbfärbung, bei ca. 180° Wiederfestwerden. F. 230—240° unter geringer Zers. Liefert beim Erhitzen auf 165° oder beim Umkrystallisieren aus W. *3,7-Dimethylharnsäureglykolmethylhalbäther* (s. oben), bei der Reduktion mit Jodwasserstoff 1,7-Dimethylpseudoharnsäure. Der 3,7-Dimethylharnsäureglykolmethylhalbäther entsteht auch aus 1,7-Dimethylpseudoharnsäure und Methylalkohol beim Einleiten von Chlor.

X. Heinrich Biltz und Karl Strufe, *Abkömmlinge der 1,3-Dimethylharnsäure*. Die 1,3-Dimethylharnsäure liefert, als in 7-Stellung nicht alkylierte Harnsäure, bei der Chlorierung nicht die entsprechende Chlorisoharnsäure (XLII.), sondern die *Chlorpseudoharnsäure* (XLIII.) (vgl. vorstehende Arbeit). Die Chlorpseudoharnsäure liefert mit Alkoholen *1,3-Dimethyl-5-alkoxypseudoharnsäuren* (XLIV.). Die auf oben erwähntem Wege nicht erhältliche *1,3-Dimethyl-5-chlor- $\Delta^{4,9}$ -isoharnsäure* (XLII.) konnte durch Einw. von Chlor auf Theophyllin in Eg. gewonnen werden und entspricht in ihrem Verhalten vollkommen den schon bekannten Chlorisoharnsäuren. Sie liefert in gewohnter Weise das Harnsäureglykol, Harnsäureglykoläther (XLV.) und Alkoxyisoharnsäuren (XLVI.). Die 1,3-Dimethyl-5-alkoxypseudoharnsäuren (XLIV.) isomerisieren sich zu 1,3-Dimethylharnsäureglykolhalbäthern (XLVII.). Diese Halbäther sind auffallend beständig gegen Jodwasserstoff. Der Pyrimidinring setzt infolge der Methylierung seiner beiden Stickstoffatome einer Aufspaltung erheblichen Widerstand entgegen.

Experimentelles. *1,3-Dimethyl-5-chlor- $\Delta^{4,9}$ -isoharnsäure*, $C_7H_9O_5N_4Cl$ (XLII.). Aus entwässertem Theophyllin in Eg. durch Einleiten von Chlor bei Ggw. von etwas Jod. Blättchen. F. 225° (k. Th.) unter Aufschäumen und Braunfärbung.

Hygroskopisch zerfließlich. Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoff *1,3-Dimethylharnsäure*, $C_6H_9O_3N_4, H_2O$. Feine Nadelchen. Zers. sich bei etwa 410° . — *1,3-Dimethylharnsäureglykol*. Aus *1,3-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure* und W. Vierseitige Prismen. F. 183° (k. Th.) unter Rötung und Zers. — *1,3-Dimethylharnsäure-4,5-glykoldimethyläther*, $C_9H_{14}O_5N_4$ (XLV. R = CH_3). Aus *1,3-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure* mit absol. Methylalkohol. Sechseckige Blättchen aus Essigester. F. ca. 200° (k. Th.); über 180° Sinterung und Übergang in Dimethylmethoxyisoharnsäure; ll. in Eg., Chlf., zll. in A., zwl. in W., unl. in Ä. Entsteht auch aus *1,3-Dimethylharnsäure* und Methylalkohol beim Einleiten von Chlor. — *1,3-Dimethylharnsäure-4,5-glykoldiäthyläther*, $C_{11}H_{18}O_5N_4$ (XLV. R = C_2H_5). Analog mit Äthylalkohol. Blättchen von rhombischem Umriß aus Essigester. Sintert über 159° unter Umwandlung in Dimethyläthoxyisoharnsäure. F. ca. $163-165^\circ$, sl. in Eg., A., Chlf., W., unl. in Ä. Beide Glykoläther gehen bei mäßiger Reduktion in Dimethylpseudoharnsäure, bei energischer Reduktion in Dimethylharnsäure über. — *1,3-Dimethyl-5-methoxy- $\Delta^{4,9}$ -isoharnsäure*, $C_8H_{10}O_4N_4$ (XLVI. R = CH_3). Aus *1,3-Dimethylharnsäureglykoldimethyläther* beim Erhitzen im Vakuum auf 160° . Zugespitzte Blättchen aus A. F. 207° (k. Th.), ll. in Eg., W., Chlf., zll. in A., unl. in Ä. Liefert mit Methylalkohol und etwas HCl wieder den Glykoldimethyläther. — *1,3-Dimethyl-5-äthoxy- $\Delta^{4,9}$ -isoharnsäure*, $C_9H_{12}O_4N_4$ (XLVI. R = C_2H_5). Aus *1,3-Dimethylharnsäureglykoldiäthyläther* beim Erhitzen im Vakuum. Aus *1,3-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure* mit Äthylalkohol und Pyridin. Sechseckige Blättchen. Unregelmäßige Prismen aus 50% ig. A. F. 195° (k. Th.). Geht mit Äthylalkohol und etwas HCl wieder in Glykoldiäthyläther über. — *1,3-Dimethyl-5-methoxypseudoharnsäure*, $C_8H_{12}O_5N_4$ (XLIV. R = CH_3). Aus *1,3-Dimethylharnsäureglykoldimethyläther* und Salzsäure. Aus *1,3-Dimethylharnsäure* oder *1,3-Dimethylpseudoharnsäure* und Methylalkohol beim Einleiten von Chlor. Rhomboeder aus W. F. ca. 186° (k. Th.) unter Rötung und Zers., ll. in Eg., A., Chlf., zll. in W., unl. in Ä. — *1,3-Dimethyl-5-äthoxypseudoharnsäure*, $C_9H_{14}O_5N_4$ (XLIV. R = C_2H_5). Aus *1,3-Dimethylharnsäureglykoldiäthyläther* mit h. verd. Salzsäure. Aus *1,3-Dimethylharnsäure* oder *1,3-Dimethylpseudoharnsäure* mit Äthylalkohol und Chlor. Nadelchen aus W. F. 180° (k. Th.) unter Rötung und Zers., ll. in A., Eg., Chlf., zll. in W., unl. in Ä. — *1,3-Dimethyl-5-n-propoxypseudoharnsäure*, $C_{10}H_{16}O_5N_4$ (XLIV. R = C_3H_7). Aus *1,3-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure* und n-Propylalkohol. Zugespitzte Blättchen aus W. F. 177° (k. Th.) unter Rötung und Zers. Die Alkoxy-pseudoharnsäuren liefern bei der Reduktion *1,3-Dimethylpseudoharnsäure*. — *1,3-Dimethyl-5-chlorpseudoharnsäure*, $C_7H_9O_4N_4Cl$ (XLIII.). Aus *1,3-Dimethylpseudoharnsäure* oder *1,3-Dimethylharnsäure* beim Chlorieren in Eg. Rhomboeder. F. 140° (k. Th.) unter Aufschäumen und schwacher Rötung. Liefert mit W. das Harnsäureglykol, mit Alkoholen die entsprechenden Alkoxy-pseudoharnsäuren und bei der Reduktion die Pseudoharnsäure. — *1,3-Dimethyl-4-oxo-5-äthoxy-4,5-dihydroharnsäure (1,3-Dimethylharnsäureglykoläthylhalbäther)*, $C_9H_{14}O_5N_4$ (XLVII. R = C_2H_5). Aus *1,3-Dimethyl-5-äthoxypseudoharnsäure* beim Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure. Vierseitige Prismen aus W. F. 244° (k. Th.) unter Aufblähen, ll. in Eg., A., zll. in W., swl. in Bzl., Chlf., Ä. — *1,3-Dimethyl-4-oxo-5-methoxy-4,5-dihydroharnsäure (1,3-Dimethylharnsäureglykolmethylhalbäther)*, $C_8H_{12}O_5N_4, H_2O$ (XLVII. R = CH_3). Analog aus *1,3-Dimethyl-5-methoxypseudoharnsäure*. Sechseckige Prismen aus W. F. 241° (k. Th.) unter Aufschäumen und schwacher Bräunung. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Dimethylparabansäure.

XI. Heinrich Biltz und Myron Heyn, *Abkömmlinge der 1,3,7-Trimethylharnsäure*. Diese Verss. bilden eine Fortsetzung der früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3553; C. 1911. I. 299) mitgeteilten. Der *1,3,7-Trimethylharnsäureglykoldimethyläther*

konnte in sehr bequemer Weise aus *Kaffein* u. Methylalkohol beim Einleiten von Chlor erhalten werden. Er lieferte bei der Reduktion *1,3,7-Trimethylharnsäure* und beim Behandeln mit konz. Salzsäure *1,3,7-Trimethyl-5-methoxy-pseudoharnsäure*, die ihrerseits zu *1,3,7-Trimethylpseudoharnsäure* reduziert wird.

Experimentelles. *Kaffein* liefert mit Methylalkohol beim Einleiten von Chlor *1,3,7-Trimethylharnsäureglykoldimethyläther*. Krystalle aus A. F. 178° (k. Th.). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder Jodwasserstoff *1,3,7-Trimethylharnsäure*. Lange Nadelchen. F. 345° (k. Th.) unter Zers. und Bräunung. — *1,3,7-Trimethyl-5-methoxy-pseudoharnsäure*, $C_9H_{14}O_6N_4$. Aus *1,3,7-Trimethylharnsäureglykoldimethyläther* und k. konz. Salzsäure (neben wechselnden Mengen Apokaffein). Vierendeilige Prismen aus W. F. 189—191° (k. Th.) unter Aufschäumen u. Rötung, ll. in Methylalkohol und W. Entsteht auch aus *1,3,7-Trimethylpseudoharnsäure* und Methylalkohol beim Einleiten von Chlor. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam *1,3,7-Trimethylpseudoharnsäure*, beim Lösen in konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit W. *Apokaffein* (XXXVII.). Krystalle aus W. F. 154 bis 155° (k. Th.).

XII. **Heinrich Biltz** und **Paul Damm**, *Abkömmlinge der 3,7,9-Trimethylharnsäure*. Während *3,7-Dimethylharnsäure* und Theobromin bei der Methylierung *1,3,7-Trimethylharnsäure* und *Kaffein* liefern, entsteht bei der Methylierung des *3,7-Dimethylharnsäureglykols* und seiner Halbäther *3,7,9-Trimethylharnsäureglykol* (XLVIII.) und dessen Halbäther (II.). Ebenso liefert *3,7-Dimethyl-4-oxy-4,5-dihydroharnsäure* bei der Methylierung *3,7,9-Trimethyl-4-oxy-4,5-dihydroharnsäure* (L.). Dies konnte indirekt bewiesen werden durch Überführung des genannten Harnsäureglykols in *Allokaffein* (LI.), dessen B. nur durch intermediäre B. und Wiedervereinigung von Monomethylalloxan und symm. Dimethylharnstoff zu erklären ist; direkt durch Darst. desselben Harnsäureglykols aus *3,7,9-Trimethylharnsäure*. Bei den *3,7-Dimethylharnsäureglykolvolläthern* findet überhaupt keine Methylierung statt.

Experimentelles. *3,7-Dimethylharnsäure* liefert bei der Behandlung mit Dimethylsulfat und Natronlauge *1,3,7-Trimethylharnsäure*, F. 245° (k. Th.). *Theobromin* liefert in gleicher Weise *Kaffein*, F. 234—235° (k. Th.). — *3,7-Dimethylharnsäureglykol* liefert mit Dimethylsulfat und Natronlauge *3,7,9-Trimethylharnsäureglykol*, $C_9H_{13}O_5N_4$ (XLVIII.). Dasselbe entsteht auch aus *3,7,9-Trimethylharnsäure* und W. beim Einleiten von Chlor. Rhomboeder aus W. F. 200—201° (k. Th.) unter Aufschäumen, ll. in W., A., Eg., unl. in Ä. Liefert beim Erhitzen und Eindampfen mit Eg. *Allokaffein* (LI.). Doppelpyramiden aus A. F. 204—205° (k. Th.). — *3,7,9-Trimethyl-4-oxy-5-äthoxy-4,5-dihydroharnsäure* (*3,7,9-Trimethylharnsäureglykoläthylhalbäther*), $C_{10}H_{14}O_6N_4$ (II. R = C_2H_5). Aus *3,7-Dimethylharnsäureglykoläthylhalbäther* mit Dimethylsulfat und Natronlauge. Aus *3,7,9-Trimethylharnsäure* und Äthylalkohol beim Einleiten von Chlor. Vierendeilige Prismen aus W. F. 175° (k. Th.). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure *1,3-Dimethylparabansäure*, mit etwas W. und konz. H_2SO_4 das vorher beschriebene *3,7,9-Trimethylharnsäureglykol*. — *3,7,9-Trimethyl-4-oxy-5-methoxy-4,5-dihydroharnsäure* (*3,7,9-Trimethylharnsäureglykolmethyllhalbäther*), $C_9H_{14}O_6N_4$ (II. R = CH_3). Aus *3,7-Dimethylharnsäureglykolmethyllhalbäther* mit Dimethylsulfat und Natronlauge. Aus *3,7,9-Trimethylharnsäure* mit Methylalkohol und Chlor. Sechseckige, schuppige Täfelchen aus W. F. 185° (k. Th.). — *3,7,9-Trimethyl-4-oxy-4,5-dihydroharnsäure* (L.). Aus *3,7-Dimethyl-4-oxy-4,5-dihydroharnsäure* mit Dimethylsulfat und Natronlauge. Rhomboeder aus W. F. 196—197° (k. Th.) nach vorherigem, geringem Sintern, sll. in W. u. A. Liefert mit A. u. Chlor *3,7,9-Trimethylharnsäureglykoläthylhalbäther*, mit W. und Chlor *3,7,9-Trimethylharnsäureglykol*. Ein chlorhaltiges Derivat der *3,7,9-Trimethylharnsäure* konnte nicht erhalten werden.

XIII. Heinrich Biltz und Karl Strufe, *Abkömmlinge der 1,3,7,9-Tetramethylharnsäure*. Als Abbauprodd. der Tetramethylharnsäure sind das 1,3,7-Trimethylkaffolid (Allokaffein) und das 1,3,7,9-Tetramethyl-5,5-spirodihydantoin (Oxytetramethylharnsäure) bekannt. Im folgenden wird gezeigt, daß von näher stehenden Abkömmlingen auch der *Glykoldimethyläther* (LII) und die *Tetramethyl-5-äthoxy-pseudoharnsäure* (LIII) zu gewinnen sind. Chloride wurden nicht erhalten.

Experimentelles. *1,3,7,9-Tetramethylharnsäure*. Aus 8-Methoxykaffein beim Erhitzen auf 200°. Krystalle aus W. F. 228° (k. Th.). Liefert mit Methylalkohol beim Einleiten von Chlor *1,3,7,9-Tetramethylharnsäure-4,5-glykoldimethyläther*, $C_{11}H_{13}O_5N_4$ (LII. R = CH_3). Vierseitige Prismen aus W. F. 133° (k. Th.), ll. in Eg., Chlf., zwl. in W. und A. Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoff Tetramethylharnsäure zurück und beim Erhitzen mit verd. Salzsäure *Allokaffein*, $C_8H_9O_5N_3$ (LI). Doppelpyramiden. F. 204—205° (k. Th.). — *1,3,7,9-Tetramethyl-5-äthoxypseudoharnsäure*, $C_{11}H_{18}O_6N_4$ (LIII). Aus Tetramethylharnsäure u. Äthylalkohol beim Einleiten von Chlor. Rechteckige, schmale Blättchen aus Chlf. + A. F. 215° unter Aufblähen und Rötung, ll. in Chlf., Eg., zwl. in A. und W. Geht beim Kochen mit verd. Salzsäure in Allokaffein über. Liefert bei der Reduktion mit wss. Jodwasserstoffsäure Tetramethylharnsäure, mit Jodwasserstoff in Eg. Allokaffein. — *1,3,7,9-Tetramethyl-5,5-spirodihydantoin* (*Oxytetramethylharnsäure* von E. FISCHER). Aus Tetramethylharnsäure in Eg. beim Einleiten von Chlor. Krystalle aus A., F. 228—229° (k. Th.). (LIEBIGS Ann. 413. 1—206. 14/12. [1/14.] 1916. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) | POSNER.

Hans Meyer und Alice Hofmann, *Über Pyrokondensationen in der aromatischen Reihe*. Es wurde erstrebt, das Verhalten der wichtigsten unzersetzt vergasbaren, organischen Verb. bei ihrer Zerfallstemp. zu studieren, und zwar unter Versuchsbedingungen, die eine Verschleierung oder Komplikation des Vorganges nach Möglichkeit ausschließen. Die Verss. in der vorliegenden Arbeit wurden an *aromatischen halogenfreien Verb.* ausgeführt. Die Arbeitsmethode der Vf. ist die von LÖB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 915; C. 1901. I. 1081; Ztschr. f. Elektrochem. 7. 903; 8. 775. 777; 9. 903; 10. 505; C. 1901. II. 1042; 1902. II. 1200. 1209; 1903. II. 1431; 1904. II. 762) mit den Einzelfällen angepaßten Abänderungen des Apparats. Der *Apparat zum Überhitzen der Dämpfe* besteht aus einem Kjeldahlkolben von ca. 35 cem Inhalt, 30 mm Halsdurchmesser und Halslänge von 0,3—1,00 m; durch einen mit Chromgelatine gedichteten aufgesetzten Kork sind außer einem Steigrohr noch zwei Kupferdrähte durchgezogen, $d = 1,7$ mm, deren einer mit einer Glasröhre überzogen und durch eine Eisendrahtschlinge an den anderen befestigt wird. Die Drähte ragen bis in die Mitte des Kolbenbauches, sind hier auseinandergebogen, an den Enden hakig gekrümmt und tragen Glasrohrstückchen. Die Drahtenden verbindet ein über einen Bleistift oder dgl. zur Spirale gewundener Platindraht von 0,2—0,3 mm Durchmesser und 25 cm Länge, dessen Schlingen einander nicht berühren dürfen. Die oberen herabgebogenen Enden der Kupferdrähte werden durch Klemmschrauben mit dem Stromkreis verbunden. Man arbeitet mit Wechselstrom von 100—120 Volt und Widerständen, die gestatten, den Draht allmählich bis zur Gelbglut zu erhitzen. Die Temp. wird so gewählt, daß, wie aus einem Vorvers. zu ersehen, eben die Zers. statthat, sekundäre Zerfallsreaktionen aber noch tunlichst vermieden werden können. Es ergab sich übereinstimmend mit LÖBs Feststellungen, daß das Material, aus dem der glühende Draht besteht, für die Versuchsergebnisse gleichgültig ist, da sich seine Oberfläche sofort mit einer ganz dünnen, fest anhaftenden Kohlenstoffschicht bedeckt. Es wurde Platindraht benutzt, an dem der Kohlenstoff, der zum eigent-

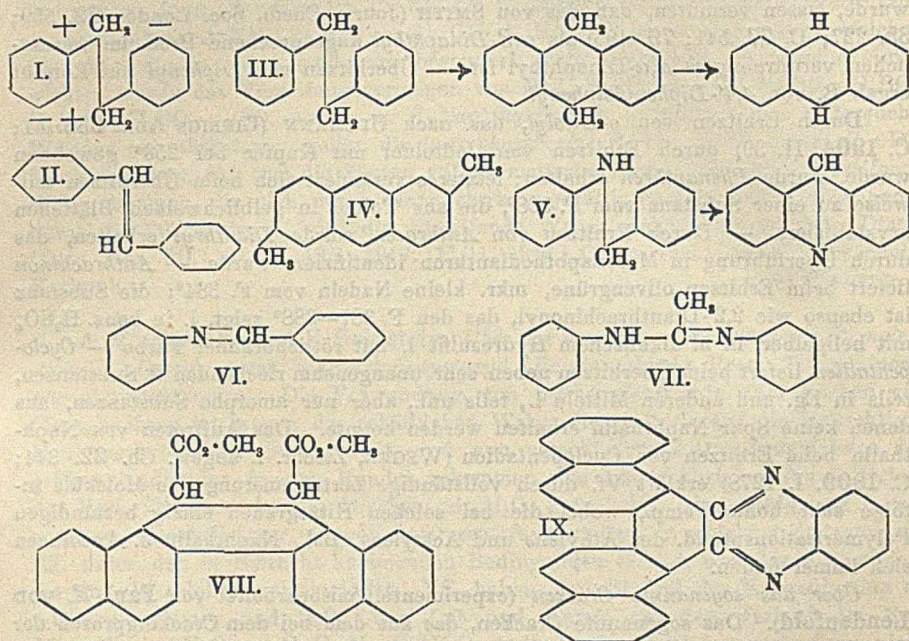
lichen Stromleiter wird, in glatter, gleichmäßig starker, nicht abblättrender Schicht haftet.

Verhalten der Benzolhomologen bei der Überhitzung. Für die *B. von Diphenyl aus Benzol* wurde als niedrigste Temp. 650° gefunden; bei dieser Temp. konnte die *B. von Diphenylbenzolen* leicht vermieden werden. *Toluoldampf* 4—8 Stdn. lang auf *Dunkelrotglut* erhitzt, gibt nach dem Abdestillieren des unveränderten Anteils, der kein Bzl. enthält, einen schwachgelben Rückstand, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus *A.* vollkommen reines *Dibenzyl* darstellt. Durch *Erhitzen von Toluoldampf auf Hellrotglut* wurde eine gelbliche Fl. erhalten, die in die Fraktionen von 260—275°, 275—285° u. 285—330° getrennt wurde. Die beiden ersten Fraktionen wurden nach folgendem *Ausfrierungsverfahren* behandelt. Das Öl wurde in Eprovetten mit dem gleichen Volumen Petroleumpentan vermischt und verschlossen in ein WENHOLDSches versilbertes Gefäß getaucht, das mit Aceton und festem CO₂ beschickt war. Die hierdurch abgeschiedene feste *M.* trennte sich beim fraktionierten Krystallisieren aus *A.* in *Dibenzyl* und *Stilben*. Aus der Endfraktion wurden geringe Mengen *Anthracen* gewonnen. Die Hauptfraktion, 275—285°, gab bei Oxydation mit Permanganat Anthrachinon und Terephthalsäureester, bei Oxydation mit Chromsäure neben Benzoesäure, *p.*, bzw. *o.*-Benzoylbenzoesäure u. Terephthalsäure als solche, bzw. als Ester. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß bei allzu hoher Temp. auch Kernwasserstoff des Toluols abgespalten wird; wahrscheinlich treten dabei im wesentlichen als Reaktionsprodd. *p.*-Methyldiphenylmethan und *p.*-Ditolyl auf, die einzigen Stoffe, die bei der Oxydation Terephthalsäure liefern können.

Sorgfältig gereinigtes *p.*-Xylol gibt beim Erhitzen auf helle Rotglut in der Hauptsache *p.*-Dixylyl; daneben wurde ein schwachgelbes Öl erhalten, das bei Oxydation mit Permanganat Terephthalsäure, *p.*-Toluylsäure und Benzoesäure liefert. Beim Erhitzen von *p.*-Xylol bis zur Gelbglut des Heizdrahtes wurden größere Mengen flüssigen Beiprod. erhalten, aus dem durch Abkühlen *p.*-Dimethylstilben gewonnen wurde. — *Mesitylen* gibt nach genügend langer Erhitzungsdauer *Dimesityl*. — Durch Erhitzen von *Äthylbenzol* wurde als Hauptprod. *Stilben* erhalten. Seine *B.* zeigt, daß bei Glühhitze auch in aromatischen Verb. Seitenketten, die mehr als ein Kohlenstoffatom enthalten, nicht beständig sind, eine Tatsache, die mit der *B.* fast nur methylierter Verb. aus dem bei hoher Temp. destillierten Teer in Einklang steht. — Durch Erhitzen von *Dibenzyl* wurde neben *Stilben* und sehr kleinen Mengen Toluol in reichlicher Menge *Anthracen* gebildet. *Stilben* gab neben viel Unzersetztem nur ein Öl vom Charakter des bei der Dibenzylbildung erhaltenen, während Phenanthren oder Anthracen nicht einmal spurenweise nachgewiesen werden konnte. Zur Erklärung dieser Tatsache nehmen die Vff. an, daß die positivierende Wrkg. der Äthylengruppe einerseits, die negativierende der Doppelbindung in der CH=CH-Gruppe andererseits sine Rolle spielt; sie gehen von der Vorstellung aus, daß die negativen Benzolkerne der CH₂—CH₂-Gruppe genähert stehen (vgl. I.), während sie von der CH=CH-Gruppe abgestoßen werden (vgl. II.). Die folgenden Ergebnisse sprechen für diese Auffassung.

Dihydroanthracen geht, wenige Minuten der Temp. des rotglühenden Drahtes ausgesetzt, in *Anthracen* über. Diese Rk. spricht für den Übergang von Dibenzyl über Dihydroanthracen in Anthracen nach Schema III. Eine entsprechende Umwandlung vollzieht sich beim Erhitzen von *p.*-Xylol zur hellen Rotglut oder Weitererhitzen des primär gebildeten Dixylyls, wobei eine kleine Fraktion erhalten wurde, die als Hauptteil 2,6-Dimethylanthracen (IV.) gab. Entsprechend dieser Rk. war nach Ansicht der Vff. beim Erhitzen von Benzylanilin *B. von Acridin* (Schema V.) zu erwarten, während sie beim Erhitzen von Benzalanilin (VI.) ausbleiben muß. Die Verss. bestätigten diese Auffassung. Beim Erhitzen von Benzylanilin bilden

sich so reichliche Mengen *Acridin* neben wenig Harz, daß das Verf. als Darstellungsmethode für *Acridin* zu empfehlen ist; *Phenanthridin* u. *Benzanilid* wurden nicht erhalten. Zur *Darst. des Acridins* wird das Reaktionsprod. mit HCl ausgekocht, das Filtrat mit HgCl_2 -Lsg. gefällt, das Hg-Salz mit H_2S zerlegt, nach Eindampfen der salzsauren Lsg. auf ein kleines Volumen vorsichtig W. zugegeben, das so erhaltene Chlorhydrat in verd. HCl gel. und mit NaOH die freie Base ausgefällt. — *Benzalanilin* gab beim Erhitzen weder *Acridin*, noch *Phenanthridin*, sondern nur *Anilin*, *Benzonitril*, *Benzol* u. *Diphenyl*. — Durch Erhitzen von *Benzanilid* wurden sehr reichliche Mengen *Phenanthridon* erhalten. Daß in diesem Falle *Phenanthridon* und nicht *Acridon* entsteht, erklärt sich daraus, daß zur B. des *Acridons* eine komplizierte Wanderung der H-Atome nötig wäre.



Sorgfältig gereinigtes *Diphenylmethan* gibt bei 7-stdg. Erhitzen mit der glühenden Platinspirale neben *Benzol*, *Toluol* und wenig Harz in der Hauptmenge *Fluoren*. Das von CARNELLEY (Journ. Chem. Soc. London 37. 708) beschriebene γ -*Methylen-diphenyl*, das beim Leiten eines Gemisches von *Benzol* und *Toluol* durch ein rotglühendes Rohr entstehen soll, wird auf Grund des vorstehenden Ergebnisses und wegen der weitgehenden Übereinstimmung der physikalischen Konstanten vom Vf. als *Fluoren* angesprochen. Das bei gleicher Gelegenheit erhaltene δ -*Methylen-diphenyl* sieht Vf. für nicht ganz reines *Anthracen* an. — Durch Erhitzen von *Benzophenon* wurde neben viel Unverändertem *Benzol* und *Benzaldehyd* erhalten; bei höherer Temp. tritt Verharzung ein. — Durch Erhitzen von *Diphenyläther* wurde, übereinstimmend mit GRAEBE u. ULLMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1877; C. 96. II. 538) *Biphenylenoxyd* erhalten. — *Diphenylamin* gibt, übereinstimmend mit GRAEBE (LIEBIGS Ann. 167. 128; C. 73. 519) unter Auftreten von *Blausäure* *Carbazol*. — Durch Überhitzen von α -*Dinaphthylamin* wurde unter intensiver NH_3 -Entw. als Hauptprod. *Naphthalin* erhalten. — Durch Erhitzen von *Acetanilid* wurde, unter Abspaltung von *Essigsäure*, in der Hauptmenge *Diphenyl-äthénylamidin* erhalten; als Nebenrk. tritt Umlagerung des *Acetanilids* in *o*- u. *p*-

Aminoacetophenon (VII) ein. Reines p-Aminoacetophenon ist nahezu geruchlos, hält aber hartnäckig den Geruch beigemischter o-Verb. fest.

Naphthalin gibt beim Erhitzen auf dunkle Rotglut in der Hauptmenge β,β -*Dinaphthyl*, während bei höherer Temp. (heller, rotgelber Glut) α,α -*Dinaphthyl* in immer steigender Menge erhalten wird; Verss., durch Glühen von reinem β,β -*Dinaphthyl* oder α,α -*Dinaphthyl* eine Umlagerung zu erzielen, waren erfolglos. Der beim Auskochen der bei 360—480° übergehenden Hauptfraktion mit A. erhaltene Rückstand ist nach dem Umkrystallisieren aus Xylol reines β,β -*Dinaphthyl*, während im A. und den Xylolmutterlaugen hauptsächlich α,α -*Dinaphthyl* gefunden wird. Verss. mit einem aus den Endlaugen erhaltenen krystallisierten Prod., dessen F. durch fortgesetztes Umkrystallisieren von 65—75° auf 135° hinaufgetrieben wurde, lassen vermuten, daß das von SMITH (Journ. Chem. Soc. London 32. 559; 35. 227; C. 77. 541; 79. 485) als α,β -*Dinaphthyl* angesprochene Prod. im wesentlichen verunreinigtes α,α -*Dinaphthyl* ist. — Überhitzen von *Diphenyl* auf Rotglut ergab B. von 4,4'-*Diphenylbiphenyl*.

Durch Erhitzen von o-*Ditolyl*, das nach ULLMANN (LIEBIGS Ann. 332. 41; C. 1904. II. 39) durch Erhitzen von Jodtoluol mit Kupfer bei 250° gewonnen wurde, wurde *Phenanthren* erhalten; letzteres verändert sich beim Überhitzen teilweise zu einer Substanz vom F. 308°, die aus Toluol in gelblichweißen Blättchen krystallisiert. — Durch Erhitzen von *Anthracen* wurde *Dianthryl* erhalten, das durch Überführung in Mesonaphthodianthron identifiziert wurde. — *Anthrachinon* liefert beim Erhitzen olivengrüne, mkr. kleine Nadeln vom F. 384°; die Substanz ist ebenso wie 2,2'-*Dianthrachinonyl*, das den F. 387—388° zeigt, l. in konz. H₂SO₄ mit hellgelber, in h. alkalischem Hydrosulfit l. mit rötlichbrauner Farbe — *Cyclopentadien* liefert beim Überhitzen neben sehr unangenehm riechenden fl. Substanzen, teils in Eg. und anderen Mitteln l., teils unl., aber nur amorphe Substanzen, aus denen keine Spur Naphthalin erhalten werden konnte. Das Auftreten von Naphthalin beim Erhitzen von Cyclopentadien (WEGER, Ztschr. f. angew. Ch. 22. 344; C. 1909. I. 1278) erklärt Vf. durch vollständige Zertrümmerung des Moleküls infolge sehr hoher Temp., wobei die bei solchen Hitzegraden einzig beständigen Polymerisationsprodd. des Äthylens und Acetylens, Bzl., Naphthalin u. Anthracen sich immer finden.

Über das sogenannte *Cracken* (experimentell mitbearbeitet von Paul K. von Lendenfeld). Das sogenannte Cracken, das aus dem bei dem Crackingprozeß der Petroleumfabrikation erhaltenen roten Pech gewonnen wird, ist nach den Unterss. von KLAUDY und FINK (Monatshefte f. Chemie 21. 130; C. 1900. I. 592) und von ULLMANN (LIEBIGS Ann. 332. 51; C. 1904. II. 39) als Benzerythren, bezw. 4,4'-*Diphenylbiphenyl* anzusprechen. Die Best. des Mischungsschmelzpunkts einer nach dem Verf. von CLAUDY u. FINK gewonnenen Substanz vom F. 308° mit *Diphenylbiphenyl* ergab eine Depression auf 267°, so daß Cracken und Benzerythren, bezw. 4,4'-*Diphenylbiphenyl* nicht identisch sind. Desgleichen gelang nach eingehenden Verss. der Nachweis, daß die gelbe Farbe des sogenannten Crackens durch hartnäckig anhaftende, färbende Verunreinigungen bedingt ist. Durch Zugabe einer warmen Lsg. von Brom in Chlf. zu einer Lsg. des gelben Prod. vom F. 309° in viel sd. Chlf. wurde ein weißer, halogenfreier Nd. erhalten, dessen F. nach öfterem Umkrystallisieren aus Xylol und vorsichtiges Sublimieren auf 350° stieg. Das sogenannte Cracken ist somit als verunreinigtes *Picen* anzusprechen. Zur Identifizierung wurde es nach BAMBERGER u. CHATTAWAY in *Picenchinon* übergeführt, das durch Dest. über Zinkstaub das *Picen* zurückbildete.

Durch 4-stdg. Kochen von *Picenchinon* mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid unter Rückfluß wurde ein *Acetylderivat des Picens* (VIII.) von gelbbrauner Farbe erhalten; ll. in A., Bzl., Chlf., Xylol, Cumol, Nitrobenzol und Aceton; liefert beim

$\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen mit konz. H_2SO_4 u. W. (3:1) auf dem Wasserbade und Verd. mit W. das Hydroxylprod. als dunkles Pulver, das sich mit CrO_3 in Eg. glatt zu Chinon oxydieren läßt. — *Picenchinoxalin* (IX.), B. durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen der in der Siedehitze zusammengegebenen Lsg. von reinem Picenchinon und o-Phenylendiamin in Eg.; mkr. kleine, gelbe Nadeln aus sd. Cumol oder Nitrobenzol. — Ganz reines 4,4'-*Dibiphenyl* (Benzerythren) und *Picen* lösen sich farblos in konz. H_2SO_4 ; die Lsg. des letzteren fluoresciert schwach bläulich. (Monatshefte f. Chemie 37, 681—722. 30/12. [30/6.] 1916. Prag. Chem. Lab. d. K. K. deutschen Univ.)

FÖRSTER.

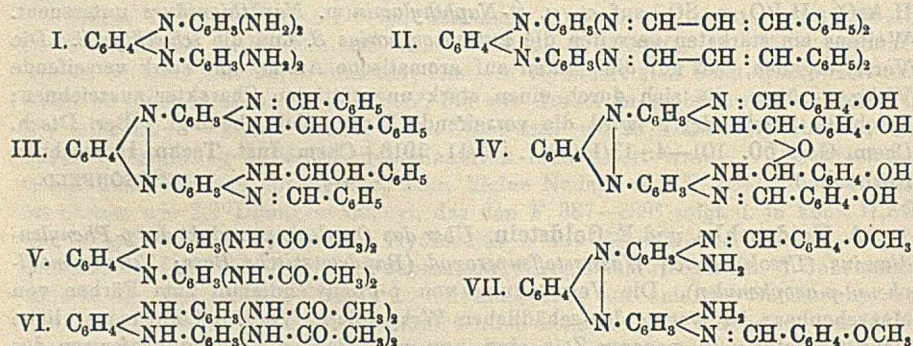
Hartwig Franzen und Hubert Kempf, *Über die Bucherersche Reaktion. Die Umwandlung der aromatischen Amine in Phenole* mittels schwefliger Säure (vgl. BUCHERER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 81. 48; C. 1910. I. 1510) ist als eine Verseifung zu betrachten: $\text{ArNH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ar}\cdot\text{OH} + \text{NH}_3$. Um zu ergründen, welchen Charakter die S. haben muß, um besonders stark verseifend auf Amine einzuwirken, wurde das Verseifungsvermögen von HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_2PO_3 , H_3BO_3 , H_2AsO_3 , H_3PO_2 u. SO_2 auf α - u. β -*Naphthylamin* u. *Naphthionsäure* untersucht. Weitaus am stärksten verseifen die *unterphosphorige S.* und die *schweflige S.* Die Verss. ergaben, daß nur die Säuren auf aromatische Amine eine stark verseifende Wrkg. ausüben, die sich durch einen stark ungesättigten Charakter auszeichnen; durch die Stärke der S. wird die verseifende Wrkg. nicht bedingt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 101—4. 13/1. 1917. [15/11. 1916.] Chem. Inst. Techn. Hochschule. Karlsruhe.)

SCHÖNFELD.

A. Heiduschka und E. Goldstein, *Über das Oxydationsprodukt des p-Phenylendiamins (Ursols) durch Wasserstoffsuperoxyd (Bandrowskische Base; Tetraaminodiphenyl-p-azophenylen)*. Die Verwendung von p-Phenylendiamin zum Färben von Menschenhaar ist wegen der schädlichen Wrkg. dieser Verb. auf die menschliche Haut verboten. In neuerer Zeit sind nun verschiedene Anwendungsformen des p-Phenylendiamins in den Handel gekommen, die darauf abzielen, die Giftigkeit der Verb. durch vorheriges Mischen mit H_2O_2 aufzuheben oder wenigstens herabzusetzen. Deshalb war es von Interesse, festzustellen, in welchem Zeitraum die Rk. unter den in Betracht kommenden Bedingungen erfolgt, und das p-Phenylendiamin als solches verschwindet. Vff. haben den Einfluß der Konzentration an p-Phenylendiamin und H_2O_2 , der Zeit und Temp. auf den Verlauf der Rk.: $3\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}_2 = \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ studiert. Der Reaktionsverlauf war nicht eindeutig; neben der B. der BANDROWSKISCHEN Base gingen in allen Fällen Oxydationsrkk. anderer Art in mehr oder weniger weitgehendem Maße nebenher. Es konnten daher nur Unterss. allgemeiner Art ausgeführt werden, die aber eine genaue Berechnung des Reaktionsverlaufes nicht ermöglichten.

Die Ergebnisse dieser Verss. lassen sich wie folgt zusammenfassen. 1. Mit wachsender Konzentration an p-Phenylendiamin steigt auch die Ausbeute an BANDROWSKISCHER Base, jedoch nicht proportional der Konzentration, sondern in viel geringerem Grade. — 2. Die Menge des zugesetzten H_2O_2 beeinflusst die Ausbeute an Oxydationsprod. in der Weise, daß, falls die zugesetzten H_2O_2 -Mengen nicht mehr als das Vierfache der molekularen Menge betragen, die Ausbeuten an Oxydationsprod. im Verhältnis zum angewandten H_2O_2 stehen. Beträgt die zugesetzte H_2O_2 -Menge das Fünffache der molekularen Menge oder noch mehr, so ist die Oxydation in Lsgg., in denen die Konzentration an p-Phenylendiamin etwa 2% beträgt, so heftig, daß keine reine BANDROWSKISCHE Base erhalten wird, sondern ein Gemisch derselben mit schmierigen Prodd. Beträgt die Konzentration des p-Phenylendiamins nur 0,5%, so wird die Ausbeute an Oxydationsprod. nicht mehr vergrößert, es zeigt sich im Gegenteil eine Abnahme derselben. — 3. Aus

den Verss. über den Einfluß der Zeit auf die Oxydation geht vor allem hervor, daß die Rk. bei gewöhnlicher Temp. innerhalb eines ziemlich großen Zeitraumes verläuft, und daß sie bei der angewandten Konzentration des p-Phenylendiamins und H_2O_2 Tage und Wochen braucht, ehe sie im wesentlichen beendet ist. Bei den Verss. trat die erste Ausscheidung von BANDROWSKISCHER Base meist erst nach 3—4 Stdn. auf, nahm dann sehr rasch zu, um nach spätestens 2 Tagen mit der Länge der Zeit abzunehmen. — 4. Mit Erhöhung der Temp. steigt auch die Ausbeute an Oxydationsprod., und zwar ist diese Steigerung zwischen Temp. von 5 und 33° ziemlich gering. Erst bei 55° beträgt die Ausbeute das Dreifache der bei gewöhnlicher Temp. erhaltenen, jedoch ist dieses Prod. schon etwas verunreinigt. Bei noch höherer Temp. wächst auch die Ausbeute weiter, jedoch auf Kosten der Reinheit der Base, um bei Wasserbadtemp. wieder geringer zu werden. Bemerkenswert war, daß die BANDROWSKISCHE Base bei der N-Best. nach KJELDAHL stets um 2—3% zu niedrige Resultate lieferte, während nach der DUMASSCHEN Methode richtige Werte erhalten wurden.



Zur Feststellung, ob das nicht zur BANDROWSKISCHEN Base oxydierte p-Phenylendiamin als solches in der Fl. zurückbleibt, erwieß sich die Fällung des Diamins als Chinondichlordiimid durch Chlorkalklsg. nach KRAUSE als sehr brauchbar, nachdem gefunden worden war, daß in einer 2%ig. Lsg. von reinem p-Phenylendiamin durch einen großen Überschuß an Chlorkalklsg. 93—95% des Diamins gefällt werden. Die nach diesem Verf. durchgeführten Bestst. ergaben, daß selbst nach mehrtägiger Einw. des H_2O_2 auf das p-Phenylendiamin noch 40—60% des letzteren unverändert in der Lsg. enthalten waren. Sogar nach dreimonatlicher Einw. konnten noch erhebliche Mengen unveränderten p-Phenylendiamins in der Lsg. festgestellt werden. Ferner zeigte sich, daß etwa 20% des Diamins weiter oxydiert und in nicht faßbare Verb. übergegangen waren.

Es wurde ferner die Frage studiert, ob die Häufung der Aminogruppen in der BANDROWSKISCHEN Base (I.) von Einfluß auf ihr chemisches Verhalten sei, und zu diesem Zweck eine Reihe von für die Aminogruppe typischen Rkk. ausgeführt. Die nach den Angaben BANDROWSKIS durch Oxydation von p-Phenylendiamin mittels Ferricyankalium dargestellte Base, $C_{18}H_{18}N_6$, bildet feine, bronzeglänzende bis dunkelbraune Krystallblättchen oder größere, dunkelrote, prismatische Krystalle, F. 239—240°, ll. in Pyridin, läßt sich aus Pyridin nicht umkrystallisieren, aber gut reinigen, da sie beim Verdünnen der Lsg. mit viel W. in feinen Krystallblättchen sich abscheidet. Enthält kein Krystallwasser.

Schon bei der Einw. von SS. zeigte es sich, daß die 4 Aminogruppen der BANDROWSKISCHEN Base sich normal verhalten. In analysierbarer Form wurden das Sulfat, $C_{18}H_{18}N_6 \cdot 2H_2SO_4$, und das Pt-Salz, $C_{18}H_{18}N_6 \cdot 2H_2PtCl_6$, erhalten. Ebenso reagierten die Aminogruppen der genannten Base normal mit den Säure-

anhydriden und Säurechloriden. So wurde das Tetraacetyl-, Tetrapropionyl-, Di-o-phthalyl- und Tetrabenzoylderivat dargestellt. Die Thioessigsäure wirkte auf die BANDROWSKISCHE Base nicht nur acetylierend, sondern auch reduzierend, wobei Tetraacetylaminodiphenyl-p-phenylendiamin gebildet wird. In gewöhnlicher Weise wirkten Phenylisocyanat und Chlorkohlensäureäthylester, wobei Diphenyl-p-azophenylentetraphenylharnstoff, bezw. Diphenyl-p-azophenylentetraurethan entstand. Ein besonderes Verhalten zeigten in manchen Fällen die Aldehyde. Mit den aliphatischen Aldehyden reagiert die BANDROWSKISCHE Base anscheinend überhaupt nicht, mit den aromatischen Aldehyden verbindet sie sich dagegen sehr leicht. Zimtaldehyd, Anisaldehyd, p-Chlorbenzaldehyd, Vanillin und Piperonal kondensieren sich mit der BANDROWSKISCHEN Base unter Austritt von 4 Mol. W. aus 4 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Base und B. von Verb. von der Art des Tetracinnamalamino-diphenyl-p-azophenylens (II.). Bei der Einw. von Benzaldehyd und p-Oxybenzaldehyd auf die BANDROWSKISCHE Base vereinigen sich nur 2 Mol. Aldehyd mit 2 Aminogruppen der Base unter Austritt von 2 Mol. W., während zwei weitere Mol. Aldehyd an die beiden anderen Aminogruppen nur angelagert werden, wobei Verb. von der Art des Dibenzalaminodibenzaldehydaminodiphenyl-p-azophenylens (III.) entstehen. Die BANDROWSKISCHE Base kondensiert sich außer mit 4 Mol. Anisaldehyd (s. o.) auch mit nur 2 Mol. dieses Aldehyds und ebenso mit nur 2 Mol. p-Nitrobenzaldehyd unter Austritt von 2 Mol. W. Salicylaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd und m-Chlorbenzaldehyd reagieren mit der BANDROWSKISCHEN Base in der Weise, daß sich 4 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Base unter Austritt von 3 Mol. W. vereinigen, wobei Verb. von der Art des Di-o-oxybenzalaminoanhydrodi-o-oxybenzaldehydaminodiphenyl-p-azophenylens (IV.) entstanden. — Die BANDROWSKISCHE Base reagiert mit HNO_2 , jedoch gelang es nicht, die mit Nitrit behandelte Base mit Aminen oder Phenolen zu kuppeln oder sie durch Verkochen in analysierbare Verb. überzuführen. — Aus dem Verhalten der Aldehyde gegenüber der BANDROWSKISCHEN Base ergibt sich, daß die 4 Aminogruppen der letzteren nicht gleichwertig sind.

Experimenteller Teil. Die BANDROWSKISCHE Base löst sich in verd. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe; durch Fällen der Lsg. mit A. und Ä. wird das Sulfat, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$, als bräunliches, bei 290° noch nicht schm. Pulver, unl. in k. W., teilweise l. in w. W., unl. in den üblichen organ. Lösungsmitteln, teilweise l. in k., verd. H_2SO_4 , erhalten. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, schwärzlichgraues, krystallin. Pulver. Acetylderivat, $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_6$ (V.), aus der Base und Essigsäureanhydrid in Ggw. von Pyridin bei 100° , carminrote Krystalle, F. $290\text{--}291^\circ$. — Propionylderivat, $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_6$, zinnberrote Krystalle, F. 273° unter Zers., fast unl. in den üblichen Lösungsmitteln, ll. in w. Nitrobenzol u. w. Pyridin. — o-Phthalylderivat, $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_6$, braunrote Nadelchen aus Nitrobenzol, F. 295° unter Zers., unl. in den üblichen Lösungsmitteln. — Benzoylderivat, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_6$, bräunliche Krystallfitter aus Nitrobenzol, erweichen bei 295° , unl. in den üblichen Lösungsmitteln, ll. in Nitrobenzol und Pyridin. — Tetraacetylaminodiphenyl-p-phenylendiamin, $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_6$ (VI.), aus der BANDROWSKISCHEN Base u. Thioessigsäure in Ggw. von Pyridin, weißes Pulver, F. oberhalb 300° , fast unl. in Nitrobenz. u. Pyridin, identisch mit dem von BANDROWSKI durch Reduktion des Acetylderivates seiner Base erhaltenen Produkt. — Diphenyl-p-azophenylentetraphenylharnstoff, $\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{N}_{10} = \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2[\text{C}_6\text{H}_5(\text{NHCONHC}_6\text{H}_5)_2]_2$, aus der BANDROWSKISCHEN Base u. Phenylisocyanat in Ggw. von Pyridin, zinnberrotes Pulver, schm. bei 300° noch nicht, swl. in Pyridin und Nitrobenzol. — Diphenyl-p-azophenylentetraurethan, $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_8\text{N}_6 = \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2[\text{C}_6\text{H}_5(\text{NHCOOC}_2\text{H}_5)_2]_2$, aus der BANDROWSKISCHEN Base u. Chlorkohlensäureäthylester in Ggw. von K_2CO_3 bei 100° , hellroter Körper aus Nitrobenzol, F. $284\text{--}285^\circ$, unl. in den üblichen Lösungsmitteln, ll. in w. Nitrobenzol und w. Pyridin.

Dibenzaldehydaminodibenzalaminodiphenyl-p-azophenylen, $C_{48}H_{38}O_2N_6$ (III.), aus der BANDROWSKISCHEN Base und Benzaldehyd in Ggw. von Pyridin, gelbe, glänzende Nadeln aus Nitrobenzol, F. 254°. Geht beim Erhitzen im H_2SO_4 -Bade auf 260° unter Abspaltung von 2 Mol. W. in *Tetrabenzalaminodiphenyl-p-azophenylen*, $C_{48}H_{34}N_6$, bräunliches Pulver, welches bei 300° noch nicht schm., über. — *Tetracinnamalaminodiphenyl-p-azophenylen*, $C_{64}H_{44}N_6$ (II.), orange gelbe Nadelchen aus Pyridin, F. 271° unter Zers. — *Dianisalaminodiaminodiphenyl-p-azophenylen*, $C_{34}H_{30}O_2N_6$ (VII.), carminrote, glänzende Kryställchen aus Pyridin, schm. bei 300° noch nicht. Aus der Mutterlauge dieses Prod. krystallisierte das *Tetraanisalaminodiphenyl-p-azophenylen*, $C_{50}H_{42}O_4N_6$, strohgelbe Nadeln aus Pyridin, schm. bei 300° noch nicht, aus. — *Di-p-nitrobenzalaminodiaminodiphenyl-p-azophenylen*, $C_{32}H_{24}O_8N_6$, dunkelrotes Krystallmehl aus Nitrobenzol, F. oberhalb 295°. — *Tetra-p-chlorbenzalaminodiphenyl-p-azophenylen*, $C_{46}H_{30}N_6Cl_4$, weißes Krystallpulver aus Nitrobenzol, schm. bei 302° noch nicht. — *Tetравanillalaminodiphenyl-p-azophenylen*, $C_{60}H_{48}O_8N_6$, gelblichweißes Krystallpulver aus Nitrobenzol, F. 301° unter Zers. — *Tetrapiperonalaminodiphenyl-p-azophenylen*, $C_{50}H_{34}O_8N_6$, gelbliche Blättchen aus Pyridin, die sich bei 255° bräunen u. bei 278° schm. — *Di-p-oxybenzaldehydaminodi-p-oxybenzalaminodiphenyl-p-azophenylen*, $C_{46}H_{38}O_6N_6$, gelblichweiße Kryställchen aus Pyridin, die bei 302° noch nicht schm. — *Di-o-oxybenzalaminooanhydrodi-o-oxybenzaldehydaminodiphenyl-p-azophenylen*, $C_{46}H_{30}O_8N_6$ (IV.), orange gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. oberhalb 295°. — *Di-m-nitrobenzalaminooanhydrodi-m-nitrobenzaldehydaminodiphenyl-p-azophenylen*, $C_{46}H_{32}O_8N_{10}$, gelbe Krystalle aus Pyridin, F. oberhalb 295°. — *Di-m-chlorbenzalaminooanhydrodi-m-chlorbenzaldehydaminodiphenyl-p-azophenylen*, $C_{48}H_{32}ON_6Cl_4$, bräunliche Krystalle aus Pyridin, die bei 300° noch nicht schmelzen. (Arch. d. Pharm. 254. 584—625. 13/12. [Sept.] 1916. Würzburg.) DÜSTERBEHN.

J. Abelin, *Über die ω -Methylsulfonsäure der p-Aminophenylarsinsäure*. Die Einführung des Formaldehydschwefigsäurerestes in das Atoxyl bedingt weitgehende Entgiftung, zugleich aber bedeutende Schwächung der therapeutischen Wirksamkeit. Aus der Verb. kann leicht CH_2O abgespalten werden, was für die angenommene Konstitution $(HO)_2AsO \cdot C_6H_4NH \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3H$ spricht. Die Herabsetzung der therapeutischen Wrkg. muß mit dem Bau des Atoxyls selbst in Verb. stehen, da in anderen Fällen die Einführung des gleichen Restes zwar auch Entgiftung, aber ohne Veränderung der therapeutischen Wirksamkeit, herbeigeführt hat. — $C_7H_{10}O_6NSAs$. Filtrierte Lsg. von 6 g Formaldehydnatriumdisulfid in 10 ccm W. wird mit 6,2 g des Mono-Na-Salzes der p-Aminophenylarsinsäure versetzt. Aus der schwach gelben, sirupösen Fl. fällt nach Abkühlung durch HCl die freie S. Schneeweiße Nadeln, Zers. bei 148° unter Entw. von Gas und Gelbfärbung. (Biochem. Ztschr. 78. 191—96. 21/12. [24/9.] 1916. Bern. Med.-chem. u. pharmak. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Harold S. Davis, *Übersättigte Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten*. Vf. hat den Übersättigungsgrad von Lsgg. von Phenol, Anilin, Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff in W. gemessen u. in den Fällen des Nitrobenzols u. Schwefelkohlenstoffs das Vorhandensein von Übersättigung einwandfrei festgestellt. Für die Löslichkeit des Nitrobenzols in W. (g in 100 g Lsg.) wurden folgende Werte gefunden: 0,19 (20°), 0,22 (30°), 0,27 (55°). Für die Löslichkeit des Wassers in Nitrobenzol (g H_2O in 100 g Lsg.) ergaben sich folgende Werte: 0,174 (8,8°), 0,194 (14,7°), 0,299 (30,8°), 0,401 (44,2°), 0,713 (63,3°), 1,53 (106,6°). Die Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs in W. nimmt von 0—50° kontinuierlich ab und oberhalb 50° wieder zu. — Im theoretischen Teil der Arbeit wird der theoretisch mögliche Grad der Übersättigung für Lsgg. von Fl. in Fl. nach der von FREUNDLICH („Capillar-

chemie“, 1909, S. 144) gegebenen Formel berechnet (u. zwar für Lsgg. von CaSO_4 in W., Isobuttersäure in W., Nitrobenzol in W., W. in Nitrobenzol, CS_2 in W. und W. in CS_2); ferner wird die spontane B. von Kernen in Gasen u. die *Opalescenz* in Lsgg. von Fll. in Fll. erörtert. Es wird darauf hingewiesen, daß die Annahme einer Änderung in der D. u. anderen physikalischen Eigenschaften kleiner Tropfen mit dem Radius imstande ist, eine der Forderungen der von DONNAN aufgestellten Theorie der kritischen Opalescenz (Chem. News 90. 139) zu erfüllen. Wahrscheinlich bilden sich in nahezu gesättigten Lsgg. örtliche Verdichtungen von verschiedenem Vol. und verschiedener D., von denen einige beständig sind. Die Größe dieser Tropfen, die von der Oberflächenspannung abhängt, ist verschieden je nach der Fl. und für dieselbe Fl. je nach der Temp., und der Betrag der möglichen Übersättigung wird von der Größe dieser Tropfen bestimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1166—78. Juni [10/2.] 1916. Winnipeg, Manitoba. Univ. Departm. of Chem.)
BUGGE.

George Senter und Harry Dugald Keith Drow, Versuche über die Waldensche Umkehrung. Teil IV. *Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Drehungssinn des Produktes der Umwandlung von Phenylchloroessigsäure in Phenylaminoessigsäure.* (Teil III.: Journ. Chem. Soc. London 109. 690; C. 1916. I. 1010.) Bei der Einw. von NH_3 auf aktive Phenylchloroessigsäure in 12 verschiedenen Lösungsmitteln entstand in 6 Fällen Phenylaminoessigsäure mit demselben, in den 6 anderen Fällen mit entgegengesetztem Drehungssinn der angewandten Säure. Die Lsg. von 1 g aktiver Phenylchloroessigsäure in 15 ccm Lösungsmittel wurde mit NH_3 gesättigt u. im zugeschmolzenen Rohr stehen gelassen; in der Regel schied sich ein Teil des Prod. ab, nur die Lsgg. in W. und fl. NH_3 mußten eingedampft werden. Die erhaltenen Werte von $[\alpha]_D$ der Prodd. sind kleinste Werte, da die aktiven Phenylaminoessigsäuren beim Auswaschen des NH_4Cl mit W. stärker gel. werden, als die rac. Verb. Bei gewöhnlicher Temp. wurden folgende Ergebnisse erhalten:

I.	fl. NH_3	W.	Methylalkohol	Äthylalkohol	Propylalkohol	Isopropylalkohol
II.	—	—	+	+	+	+
III.	—20—90°	+83°	+ sehr klein	+24°	+8°	+4°
I.	n. Butyl- alkohol	n. Heptyl- alkohol	Benzyl- alkohol	Benzyl- carbinol	Aceto- nitril	Benzo- nitril
II.	—	+	—	+	+	+
III.	+3° (?)	—73°	+2°	—16°	+6°	+4°

wobei hinter I. das Lösungsmittel, hinter II. der Drehungssinn der angewandten Phenylchloroessigsäure u. hinter III. $[\alpha]_D$ des Prod. steht. In einigen Fällen wurden kleine Mengen eines wohl stets entstehenden Gemisches von aktiver und *d,l*-Iminodiphenyldiessigsäure (SCHLESINGER, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1183; C. 1916. I. 1240) isoliert, wobei die aktive S. immer die entgegengesetzte Drehung der Phenylchloroessigsäure hatte. Diese Verss. lehren, daß die allgemeinen Theorien von FISCHER und von WERNER über die WALDENSche Umkehrung wenig praktische Bedeutung haben; die bisher vorliegenden zahlreichen Unterss. dieser Erscheinung müssen vielmehr in jedem Falle durch ein genaues Studium des Reaktionsmechanismus ergänzt werden. Eine Erklärung der Ergebnisse kann noch nicht gegeben werden; möglicherweise handelt es sich um zwei verschiedene Rkk., wie Umsetzung des undissoziierten Phenylchloracetats oder des Anions mit NH_3 , die die Erhaltung oder Änderung des Drehungssinnes bedingen. Hervorzuheben ist, daß die vier höheren Alkohole eine Umkehrung des Drehungssinnes verursachen, die vier niederen aber nicht; das gleiche Verhalten zeigen die beiden Nitrile; daß

so ähnliche Lösungsmittel, wie W. und A., entgegengesetzt wirken, ebenso auch fl. und wss. NH_3 ; daß endlich NH_4Cl in fl. NH_3 stark racemisiert, aber nicht in wss. NH_3 . Die Drehung der Iminodiphenyldiessigsäure kann damit erklärt werden, daß aktive Phenylchloressigsäure mit einer der beiden stets vorhandenen Phenylaminoessigsäuren schneller reagiert, als mit der anderen. (Journ. Chem. Soc. London 109. 1091—1106. Oktober [4/10.] 1916. London. BIRKBECK College. Chem. Abt.)

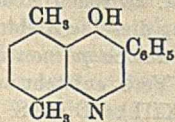
FRANZ.

Wilhelm Wislicenus, *Über die Isomerie der Formylphenyleseigester*. Vierte Abhandlung. *Über den Formylphenylelessigsäuremethylester*. (Gemeinsam mit Kurt Börner, Paul Kurtz u. Ernst A. Bilhuber.) (III. Abh.: LIEBIGS Ann. 389. 265; C. 1912. II. 253.) Vf. hat die Isomerieverhältnisse des *Formylphenylelessigsäuremethylesters* im Vergleich zu den früher beim Äthylester beobachteten Erscheinungen untersucht. Beim Methylester wiederholen sich, wie erwartet, die wesentlichen Züge, die den Isomeriefall beim Äthylester kennzeichnen, in einer Weise, daß man den isomeren Formen in beiden Fällen analoge Konstitution zuerkennen muß. Immerhin sind auch einige auffallende Unterschiede vorhanden. Vor allem fehlen die „Mischformen“ des Äthylesters, vermutlich aus dem Grunde, daß beim Methylester beide Formen krystallisieren. Die α -Form bildet sich beim Ansäuern der Cu-Verb. bei allmählichem Säurezusatz aus den Alkaliverbb. beim Eindunsten von Lsgg., die einige Zeit gestanden haben, u. bei der Vakuumdest. Ihr F. (40—41°) liegt tiefer als der der β -Form. Sie ist in Bzl., Chlf., Ä. und PAe. leichter, in Methylalkohol und W. schwerer l. als die β -Form. Sie reagiert mit Eisenchlorid, Kupferacetat und Phenylisocyanat rascher, mit fuchsinschwefliger S. langsamer als die β -Form. Im Verhalten gegen verd. Alkali, Brom und p-Nitrobenzoldiazohydrat besteht kein Unterschied zwischen beiden Formen. Nach dem ganzen Verhalten hat die α -Form die Konstitution eines typischen Enols und ist als Oxymethylenphenylelessigsäuremethylester, $\text{CH}(\text{OH}) : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOCH}_3$, zu bezeichnen. Die β -Form wird erhalten, wenn man die Lsg. der Alkaliverbb. plötzlich übersäuert oder in überschüssige S. einträgt. Eine freiwillige Umlagerung von α - in β -Form ist nicht beobachtet worden. Geht allmählich in die α -Form über u. ist im Gegensatz zur α -Form bei gewöhnlicher Temp. nicht flüchtig. Die frische alkoh. Lsg. gibt mit FeCl_3 keine Rk. Formylphenylelessigsäuremethylester liefert mit Methylalkohol ein festes, isolierbares *Additionsprodukt*, und zwar die β -Form schneller als die α -Form. Vielleicht muß letztere sich erst umlagern, ehe sie das Additionsprod. liefern kann. Möglicherweise müssen sich auch beide Formen erst mit verschiedener Geschwindigkeit in eine neue additionsfähige Form umlagern. Das Additionsprod. verliert leicht wieder Amylalkohol und hinterläßt die α -Form. Vf. diskutiert dann die Konstitution dieser und der entsprechenden Additionsverb. des Äthylesters. Wahrscheinlich handelt es sich um Alkoholate der Aldoformen.

Die α -Form des Formylphenylelessigsäuremethylesters ist zweifellos eine typische Enolform, also Oxymethylenphenylelessigester, $\text{CO}(\text{OH}) : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOCH}_3$, dagegen bietet die Deutung der β -Form Schwierigkeiten. Eine Reihe von Tatsachen sprechen für das Vorliegen einer Aldoform $\text{CHO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOCH}_3$ oder $\text{CHO} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{C}(\text{OH})\text{OCH}_3$, andere für eine zweite, geometrisch isomere Enolform. Die Gründe für letztere Annahme sind in neuerer Zeit wesentlich verstärkt worden, doch steht hiermit das Fehlen der Eisenchloridrk. bei der β -Form und das Verhalten gegen Kupferacetat in Widerspruch. Auch sonst zeigen die Formylphenylelessigester ein besonderes, gewisse Analogien durchbrechendes Verhalten. Während bei anderen Keto-Enolisomeren plötzliches Ansäuern der alkal. Lsgg. die eisenfärbenden Formen (Enolformen), allmähliches Ansäuern die reaktionslosen Formen

(Ketoformen) fällt, ist bei den Formylphenylessigestern gerade das Gegenteil der Fall.

Experimenteller Teil. *Formylphenylessigsäuremethylester*. Darst. Aus Phenylessigsäuremethylester u. Ameisensäuremethylester in absol. Ä. mit Natrium oder Kalium. — α -*Formylphenylessigsäuremethylester* (*Oxymethylenphenylessigsäuremethylester*), $C_{10}H_{10}O_3 = CH(OH):C(C_6H_5)\cdot COOCH_3$. Farbloses, dickfl. Öl. Kp.₁₂ 123 bis 125°. Farblose Blättchen von rhombischem Umriß aus PAe., F. 40—41°, sll. in Bzl., Ä., PAe., zll. in Methylalkohol, swl. in W. Die alkoh. Lsg. wird mit $FeCl_3$ intensiv blauviolett, bei Zusatz von Natriumacetatlsg. rotviolett bis rot. — $NaC_{10}H_9O_3$. Farbloser, krystallinischer Nd., ll. in W. u. Methylalkohol, unl. in Ä. und PAe. Farblose Nadelchen mit $\frac{1}{2}$ Mol. Essigester aus diesem Lösungsmittel. F. 120—123° zu einer trüben Fl. Die wss. Lsg. färbt sich mit sehr wenig $FeCl_3$ rot, mit einer größeren Menge blauviolett. — $Cu(C_{10}H_9O_3)_2$, dunkelgrünes Krystallpulver, gelbgrün durchsichtige, mkr. Blättchen von rhombischem Umriß. Hellgrüne Nadeln mit $2CH_3OH$ aus Methylalkohol, ll. in Ä., Bzl., Chlf. Wird bei 190° braun; F. 194—196° unter Zers. Die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ intensiv blauviolett gefärbt. — $Cu(C_{10}H_9O_3)OCH_3$. Hellblauer bis hellgrünlichblauer, unl. Nd. Zers. sich bei 204° unter Schwarzfärbung. — $Cu(C_{10}H_9O_3)OC_2H_5$. Blaue Krystalltäfelchen. — $Ni(C_{10}H_9O_3)_2$. Hellgrüner Nd., unl. in Ä., ll. in Bzl. u. Chlf. Hellgrüne Nadelchen mit $1\frac{1}{2}$ (?) CH_3OH aus Methylalkohol. Über 275° Zers. und Schwarzfärbung. Schon unter 100° allmähliche Zers. — $Co(C_{10}H_9O_3)_2$. Rosenroter Nd. von gleicher Löslichkeit wie das Ni-Salz. Rosafarbige Nadeln mit $1\frac{1}{2}CH_3OH$ aus Methylalkohol. — β -*Formylphenylessigsäuremethylester*, $C_{10}H_{10}O_3$. Aus der alkal. Lsg. des Esters durch plötzliches Übersäuern oder durch Eingießen in eiskalte 25—40%ige Schwefelsäure. Dreieckige Blättchen vom F. 91—93° durch schnelles Umkrystallisieren aus w. Bzl., sll. in Ä., Methylalkohol, Essigester und Chlf., zwl. in k. Bzl., swl. in PAe., merklich l. in W. (ca. 1:120). Die frisch bereiteten Lsgg. geben mit $FeCl_3$ keine Färbung. Wandelt sich beim Erhitzen in die α -Form um. — *Additionsprod. aus Formylphenylessigsäuremethylester u. Methylalkohol*, $C_{11}H_{14}O_4 = CH(OH)(OCH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot COOCH_3$. Aus β -Formylphenylessigsäuremethylester (langsamer auch aus der α -Form) und Methylalkohol beim Stehen. Nadeln vom F. 96—97° durch schnelles Umkrystallisieren aus w. Bzl. Die alkoh. Lsg. gibt erst nach einigem Stehen mit $FeCl_3$ eine Blauviolettfärbung. Verliert beim Stehen Methylalkohol und hinterläßt α -Formylphenylessigsäuremethylester. — α -Formylphenylessigsäuremethylester ist bei gewöhnlicher Temp. flüchtig, der β -Ester nicht. Die beiden Ester bilden keine Mischformen von besonderem F. Der α -Ester ist in Lsgg. beständig, der β -Ester geht in Lsg. in den α -Ester über. Mit fuchsinschweflicher S. gibt der β -Ester schnell, der α -Ester erst nach einiger Zeit Rotviolett-bis Blauviolettfärbung. Mit Phenylisocyanat liefert der α -Ester (langsamer auch der β -Ester) den *Carbanilsäureester des Oxymethylphenylessigsäuremethylesters*, $C_{17}H_{16}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH : C(C_6H_5)\cdot COOCH_3$. Farblose Nadeln aus Ä., F. 133—134°. Gibt keine Eisenchloridrk.; sll. in Ä., Chlf. u. w. Bzl. — β -*Anilido- α -phenylacrylsäuremethylester*, $C_{16}H_{16}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH : C(C_6H_5)\cdot COOCH_3$. Aus α -Formylphenylessigsäuremethylester und Anilin. Farblose Nadelchen aus Methylalkohol u. PAe., F. 113—114°. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ nach längerer Zeit Rotfärbung, mit fuchsinschweflicher S. erst Rot-, dann allmählich Violettfärbung. Geht bei 265° in 3-Phenyl-4-oxychinolin über. — *4-Oxy-5,8-dimethyl-3-phenylchinolin*, $C_{14}H_{15}ON$ (von nebenstehender Formel). Aus Formylphenylessigsäuremethylester u. p-Xylidin beim Erhitzen. Gelblichweiße Nadeln aus Essigester, F. 254—256°, zll. in Chlf.,



wl. in Bzl. und Ä. — *Phenylhydrazon des Formylphenylessigsäuremethylesters*,

$C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOCH_3$. Gelbliche Krystalle von rhombischem Umriß. Bräunliche Prismen aus A., F. 116—117°, ll. in organischen Lösungsmitteln außer Lg. Violettrot l. in konz. H_2SO_4 ; auf Zusatz von $FeCl_3$ oder Bichromat braun. Daneben entsteht bei der B. des Phenylhydrazons Formylphenyllessigsäurephenylhydrazid. Liefert beim Erhitzen 1,4-Diphenylpyrazolon. — *Diphenylhydrazon des Formylphenyllessigsäuremethylesters*, $C_{22}H_{20}O_2N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOCH_3$. Farblose Nadelchen aus Methylalkohol oder PAe., F. 86—87°, ll. in organischen Lösungsmitteln, l. in konz. H_2SO_4 mit gelber, dann dunklerer Farbe, auf Zusatz von $FeCl_3$ violett. — *Semicarbazon des Formylphenyllessigsäuremethylesters*, $C_{11}H_{12}O_3N_3 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOCH_3$. Farblose Krystalle aus W., F. 159—160°, ll. in Bzl., A., Chlf. u. h. W., wl. in Ä. (LIEBIGS Ann. 413. 206—52. 14/12. [31/3.] 1916. Tübingen. Chem. Lab. der Univ.)

POSNER.

M. Scholtz, *Die Einwirkung von 1,3-Diketonen auf ungesättigte Ketone*. Durch mehrstündiges Erwärmen einer alkoh. Lsg. von *Cinnamalacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CH : CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, mit der äquimolekularen oder etwas größeren Menge von *Acetylaceton* und Natronlauge auf dem Wasserbade gelangt man zu 2 Verb. von der Zus. $C_{20}H_{18}O$ und $C_{22}H_{24}O_4$. In der Verb. $C_{20}H_{18}O$ liegt das *3-Phenyl-5-styrylcyclohexen-2,3-on-1* (I.) vor. Letzteres kondensiert sich leicht mit Hydroxylamin und Semicarbazid und addiert 2 oder 4 Atome Brom oder Chlor. Dem Dibromid kommt die Formel II. oder III. zu. Wird dieses *Dibromid*, $C_{20}H_{18}OBr_2$, längere Zeit mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt, so geht es unter Verlust von 2HBr in die Verb. $C_{20}H_{18}O$ über, der wahrscheinlich die Konstitution V. oder IV., bezw. XV. zukommt. Das zweite Prod. der Einw. von *Cinnamalacetophenon* auf *Acetylaceton*, $C_{22}H_{24}O_4$, ist die *2-Keto-6-oxy-6-phenyl-4-styrylheptan-7-carbonsäure* (VI.). Ein direkter Nachweis des tertiären Hydroxyls ist nicht gelungen, jedoch sind von den 4 O-Atomen 2 durch die COOH-Gruppe vergeben, während nur ein Carbonyl vorhanden ist, da sich die Verb. nur mit je einem Mol. Semicarbazid und Phenylhydrazin verbindet. Die S. entfärbt in Sodalsg. sofort $KMnO_4$, addiert Brom und kondensiert sich unter dem Einfluß verd. Natronlauge leicht mit aromatischen Aldehyden, wobei Verb. von der Konstitution VII. entstehen. — Wendet man bei der Einw. des *Cinnamalacetophenons* auf *Acetylaceton* absol. alkoh. Lsg. an und ersetzt die Natronlauge durch Na-Äthylat, so entsteht nur die Verb. $C_{20}H_{18}O$.

Die Einw. von *Cinnamal-p-methylacetophenon* auf *Acetylaceton* führt in analoger Weise zum *3-p-Tolyl-5-styrylcyclohexen-2,3-on-1* (VIII.) und zur *2-Keto-6-oxy-6-p-tolyl-4-styrylheptan-7-carbonsäure* (IX.). Bei der Einw. von *Cinnamalacetophenon* auf *Benzoylacetone* entsteht nur eine Verb., und zwar eine S. $C_{22}H_{26}O_4$, die ebenfalls durch Zusammentritt der beiden Komponenten unter Aufnahme eines Mol. W. entstanden ist. Dieselbe ist als *1-Keto-5-oxy-1,5-diphenyl-3-styrylhexan-6-carbonsäure* (X.) aufzufassen. In der gleichen Weise verläuft die Einw. zwischen *Cinnamal-p-methylacetophenon* und *Benzoylacetone*; sie führt zur *1-Keto-5-oxy-1-phenyl-5-p-tolyl-3-styrylhexan-6-carbonsäure* (XI.).

Alle diese Rkk. haben die ursprüngliche Annahme, daß die konjugierten Doppelbindungen des *Cinnamalacetophenons* den Gang der Umsetzung beeinflussen könnten, nicht bestätigt. Es war also anzunehmen, daß die Rk. zwischen *Acetylaceton* und ungesättigten Ketonen mit nur einer Doppelbindung dieselbe Richtung nehmen würden. In der Tat entsteht bei der Einw. von *Benzalacetophenon* und *Benzoylacetone* *3,5-Diphenylcyclohexenon-1* (XII.). Neben dieser Verb. entsteht auch hier eine S., die *1-Keto-1,3,5-triphenyl-5,6-hexen-6-carbonsäure* (XIII.). Diese S. hat sich aber im Gegensatz zu den *Cinnamal*verb. ohne Wasseraufnahme gebildet. Ebenso ist der Verlauf der Rk. zwischen *Benzalacetophenon* und *Acetylaceton*. Es

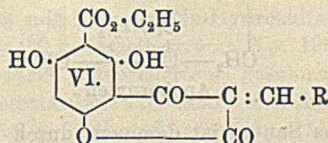
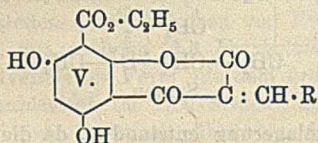
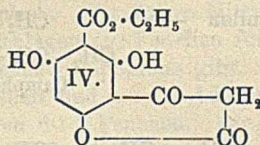
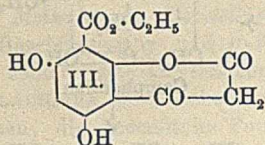
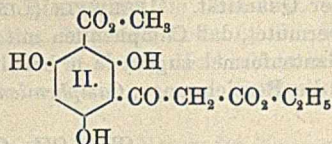
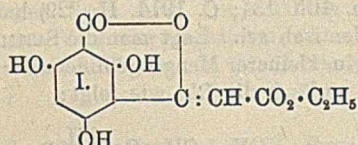
$C_{27}H_{24}O_4$, aus der S. $C_{22}H_{24}O_4$ und Furfurol, schwach gelbe Prismen aus A., F. 184°. — *1-Oxy-1-phenyl-3-styryl-5-vinylstyryl-5,6-cyclohexen-6-carbonsäure*, $C_{31}H_{28}O_3$, aus der S. $C_{22}H_{24}O_4$ und Zimtaldehyd, farblose Nadeln aus A., F. 191°. — *1-Oxy-1-phenyl-3-styryl-5-m-nitrostyryl-5,6-cyclohexen-6-carbonsäure*, $C_{29}H_{26}O_5N$, aus der S. $C_{22}H_{24}O_4$ und m-Nitrobenzaldehyd, gelbe Nadeln aus A., F. 204°.

3-p-Tolyl-5-styrylcyclohexen-2,3-on-1, $C_{21}H_{20}O$ (VIII.), farblose Blättchen aus A., F. 109°, ll. in h. A. Semicarbazon, $C_{22}H_{28}ON_3$, Nadeln aus A., F. 115°. — *2-Keto-6-oxy-6-p-tolyl-4-styrylheptan-7-carbonsäure*, $C_{23}H_{26}O_4$ (IX.), farblose Nadeln aus A., F. 106°, gleicht in seinen Eigenschaften völlig der S. $C_{22}H_{24}O_4$. — *1-Keto-5-oxy-1,5-diphenyl-3-styrylhexan-6-carbonsäure*, $C_{27}H_{26}O_4$ (X.), farblose Stäbchen aus A., beginnt sich bei 160° zu zers., ohne zu schm., und schm. dann bei 185—186° unter Aufschäumen, ll. in A., Chlf. und Bzl. Ausbeute gering. Kondensiert sich nicht mit aromatischen Aldehyden in Ggw. von Alkali. — *1-Keto-5-oxy-1-phenyl-5-p-tolyl-3-styrylhexan-6-carbonsäure*, $C_{28}H_{28}O_4$ (XI.), farblose Nadeln aus A., F. 167°. Ausbeute gering. — *1-Keto-1,3,5-triphenyl-5,6-hexen-6-carbonsäure*, $C_{25}H_{22}O_3$ (XIII.), farblose Stäbchen aus A., beginnt sich bei 180° zu verändern, schm. bei 202° unter Gasentw. Bildet ein wl. Na-Salz. Läßt sich scharf titrieren. Die Darst. eines Oxims, Semicarbazons und Phenylhydrazons gelang nicht. — *2-Keto-4,6-diphenyl-6,7-hepten-7-carbonsäure*, $C_{20}H_{20}O_3$ (XIV.), war nicht in krystallisierter Form zu erhalten. Semicarbazon, $C_{21}H_{22}O_3N_3$, zu Drusen vereinigte Nadeln aus A., F. 170°. (Arch. der Pharm. 254. 547—60. 16/10.; 561—66 u. 626. 13/12. [24/8.] 1916. Greifswald. Pharm. Abt. d. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Adolf Sonn, *Darstellung von Benzalverbindungen des 3(5)-Carbäthoxy-4,6-β-trioxycumarins*. Der Acetondicarbonsäureester {kondensiert sich in Bzl. bei der Einw. von Na zu einem Lacton $C_{13}H_{10}O_7$, dem JERDAN (Journ. Chem. Soc. London 71. 1111; C. 97. II. 741) die Formel I. erteilte. Es wird durch Erhitzen mit salzsäurehaltigen Alkoholen zu den entsprechenden Säureestern aufgespalten. Bei dem Vers., den Methylester, der nach JERDAN die Formel II. haben sollte, mit Anisaldehyd in Ggw. von starkem Alkali zu kondensieren, erhielt der Vf. statt der erwarteten Verb. $C_{21}H_{20}O_8$ eine um die Elemente des Methylalkohols ärmere Verb. $C_{20}H_{16}O_8$. Es war anzunehmen, daß durch das Alkali die Methylestergruppe verseift und das Lacton regeneriert wird. Ein Kondensationsvers. des ursprünglichen Lactons mit Anisaldehyd, der auch die Anisalverb. ergab, bestätigte die Vermutung. Dem JERDANSchen Lacton kann daher nicht die Formel I. zukommen; es kann nach seinen Eigenschaften nur die Struktur eines β-Oxycumarins (III. oder IV.) haben. LEUCHS u. SPERLING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 138; C. 1915. I. 889), die das JERDANSche Lacton in anderer Richtung untersuchten, schlagen die Formel III. vor. Verss. des Vfs., die später mitgeteilt werden sollen, bringen weitere Beweise für die Cumarinstruktur des Lactons. Während das β-Oxycumarin (Benzotetrensäure) und seine Derivate mit Aldehyden die entsprechenden Benzalbis-tetrensäuren geben, liefert das JERDANSche Lacton nur die einfachen Benzalverb. Für die Kondensation des Lactons mit Aldehyden ist das Alkali entbehrlich. Es genügt, die Komponenten mit etwas A. zu verreiben. Die Benzalverb., denen die Formel V., bezw. VI. zukommt, sind orangegelbe Körper, die durch Zinkstaub und Eg. zu farblosen Dihydroverb. reduziert werden.

p-Methoxybenzal-4,6-β-trioxycumarin-3(5)-carbonsäureäthylester, $C_{20}H_{18}O_8$ (R in Formel V., bezw. VI.: $C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$). Aus dem JERDANSchen Lacton und Anisaldehyd in A. Orangegelbe Nadeln aus Eg.; F. 208°; zl. in h. Bzl.; wl. in A.; unl. in Ä., PAe., W. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ grün. Färbt sich mit Alkalien vorübergehend tiefrot. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit rotoranger Farbe. — *Dihydroanisal-4,6-β-trioxycumarin-3(5)-carbonsäureäthylester*, $C_{20}H_{18}O_8$. Aus der

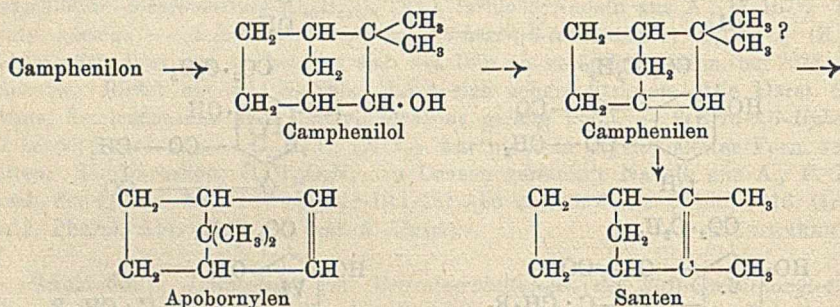
Anisalverb. in h. Eg. mittels Zinkstaubes. Farblose Tafeln aus Eg., F. 235° (Zers.); ll. in Essigester und Aceton; weniger l. in Bzl. und A., unl. in Ä., PAe. und W. Färbt sich mit konz. H₂SO₄ orangerot. Die alkoh. Lsg. wird durch FeCl₃ grünschwarz gefärbt. — *p*-Oxybenzal-4,6-β-trioxy-cumarin-3(5)-carbonsäureäthylester, C₁₉H₁₄O₈ (R = C₆H₄·OH⁴). Aus dem Lacton und *p*-Oxybenzaldehyd in A. Orangefarbene Nadeln aus Aceton oder Essigester; orangerote Nadeln aus Eg.; F. 194 bis 195°; zl. in Aceton und Essigester; l. in h. Eg.; swl. in h. A., Ä. und Bzl.; unl. in PAe. und W.; l. in konz. H₂SO₄ mit orangeroter Farbe. Färbt sich mit Alkalien vorübergehend blutrot. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit FeCl₃ grüngelb. —



Dihydro-p-oxybenzal-4,6-β-trioxy-cumarin-3(5)-carbonsäureäthylester, C₁₉H₁₆O₈. Farblose Platten aus Eg., F. 215° (Zers.); ll. in Aceton und Essigester; zl. in h. A., wl. in W. und Bzl., fast unl. in Ä. und PAe.; l. in konz. H₂SO₄ mit orangegelber Farbe. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit FeCl₃ olivgrün. — *o*-Oxybenzal-4,6-β-trioxy-cumarin-3(5)-carbonsäureäthylester, C₁₉H₁₄O₈ (R = C₆H₄·OH²). Aus dem Lacton u. Salicylaldehyd in sd. A. Fast farblose Nadeln aus Eg., F. 180° (Zers.); ll. in h. Eg.; zl. in Bzl., wl. in A.; unl. in Ä., PAe. und W. Färbt sich mit konz. H₂SO₄ rotorange, mit NaOH vorübergehend tiefrot, dann gelb. Färbt sich in A. mit FeCl₃ rotbraun. — *m*-Methoxy-*p*-oxybenzal-4,6-β-trioxy-cumarin-3(5)-carbonsäureäthylester, C₂₀H₁₆O₉ [R = C₆H₃(OH)⁴(O·CH₃)²]. Aus dem Lacton und Vanillin in A. Orangefarbene Nadeln; F. 247° (Zers.); wl. in h. Eg.; swl. in A., unl. in Bzl., Ä., PAe., W.; l. in konz. H₂SO₄ mit purpurroter Farbe; gibt mit Alkalien vorübergehend eine himbeerrote Färbung. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit FeCl₃ olivgrün. — *Methylen-m,p*-dioxybenzal-4,6-β-trioxy-cumarin-3(5)-carbonsäureäthylester, C₂₀H₁₄O₉ (R = C₆H₃:O₂:CH₂). Aus dem Lacton und Piperonal in h. A. Orangefarbene Nadeln aus Eg. + A.; F. 200°; wl. in Bzl.; swl. in A., unl. in Ä., PAe. und W.; l. in konz. H₂SO₄ mit purpurroter Farbe. Färbt sich mit Alkalien vorübergehend orange. Die alkoh. Lsg. nimmt mit FeCl₃ eine im durchfallenden Lichte gelblichgrüne Färbung an. — *o,p*-Dioxybenzal-4,6-β-trioxy-cumarin-3(5)-carbonsäureäthylester, C₁₉H₁₄O₉ [R = C₆H₃(OH)₂^{2,4}]. Aus dem Lacton u. β-Resorcyraldehyd in A. Bräunlichgelbe Krystalle aus A., färbt sich beim Trocknen im Vakuum bei 100° braunorange, enthält vielleicht Krystallwasser oder Krystallalkohol; Prismen aus Essigester; färbt oberhalb 200° unter Zers. immer dunkler, ohne bis gegen 300° zu schmelzen; wl. in A.; unl. in Ä., PAe., Bzl. und W. Färbt sich mit konz. H₂SO₄ orange, mit NaOH orangerot und dann orangegelb. Die alkoh. Lsg. wird durch

FeCl₃ rotbraun gefärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 138—44. 13/1. 1917. [20/11. 1916.] Königsberg i. Pr. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Gust. Komppa und S. V. Hintikka, *Die Identität des Isocamphenilons und des Santenons, resp. die Totalsynthese des Santens*. Die Umwandlung des *Camphenilons* in *Isocamphenilon* ist früher (LIEBIGS Ann. 387. 293; C. 1912. I. 1829) beschrieben. Eingehendere Unterss. sind über das *Camphenilen* angestellt. Dasselbe stellt keinen einheitlichen Körper dar, sondern je nach den Reaktionsbedingungen ein Gemisch von wenigstens zwei verschiedenen KW-stoffen in größerer oder geringerer Quantität. MEERWEIN (LIEBIGS Ann. 405. 134; C. 1914. II. 229) hat bereits vermutet, daß *Camphenilen* mit *Santen* identisch sei. Legt man die SEMMLERsche *Santen*formel zugrunde u. behält für das in kleinerer Menge gebildete normale Prod. die Bezeichnung „*Camphenilen*“ bei, so verläuft die Rk. wie folgt:



Das *Santen* ist demnach durch Pinakolinumlagerung entstanden, da die Konstitution durch die früher angegebene (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1550; C. 1914. II. 36) Totalsynthese festgestellt ist, so folgt die Richtigkeit für die SEMMLERsche *Santen*formel. *Isocamphenilol* ist identisch mit *Santenol* (SEMMLERS π -Norborneol) und *Isocamphenilon* mit *Santenon* (SEMMLERS π -Norcampher). Hierdurch wird auch die Totalsynthese des *Santens* realisiert. Durch Erhitzen von 36 g *Camphenilol* mit 108 g gepulvertem, geschmolzenem Natriumbisulfat auf 190—200° (1 Stunde) resultieren KW-stoffe vom Kp. 136—138° und 140—141°. Die Eigenschaften des letzteren D_{17}^{20} 0,8700, n_D^{17} 1,46758; stimmen mit denen für *Santen*, D_{15}^{20} 0,8698 und $n_D^{17,5}$ 1,4688, gut überein. Die gleichen Resultate wurden erhalten durch Herst. des KW-stoffs aus *Camphenilylchlorid* durch HCl-Abspaltung mittels Anilin, F. der Nitrosite der Fraktion Kp. 140—141°, 122—124°. Durch Vermischen mit *Santen-nitrosit*, F. 123—124°, tritt keine Schmelzpunktserniedrigung ein. Durch Behandeln mit H₂SO₄-Eisessig resultiert ein *Acetat* vom Kp. 212—214°, D_{20}^{20} 0,9875, n_D^{20} 1,45983. Für das aus *Santen* erhaltene *Acetat* ist (SEMMLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4922; C. 1908. I. 131) angegeben, D_{20}^{20} 0,9871; n_D^{19} 1,45929; Kp. 215°. Wird dies *Acetat* verseift, so resultiert ein *Alkohol* vom Kp. 193—195°, F. 60—65°. Durch Oxydation resultiert ein *Keton* von F. ca. 50°, F. des Semicarbazons 225 bis 226°, mit *Santenonsemicarbazon* (F. 225—226°) gemischt, tritt keine Depression des F. ein. Das früher als „*Isocamphenilon*“ bezeichnete *Keton* (F. nach der Sublimation 55—57°) ergibt ebenfalls ein *Semicarbazon* vom F. 225—226°, Gemische geben keine Depression. Zum Identitätsnachweis von *Isocamphenilon* mit *Santenon*, ist *Isocamphenilon* nach den Angaben von ASCHAN (Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societens Förhandling ar LIII [1910/11] A. S. 22) mittels alkal. Permanganat oxydiert. Ebenso wie ASCHAN aus dem *Santenol* erhaltenen Vf. aus dem *Isocamphenilol* eine bei 170—171° schmelzende S. C₉H₁₄O₄. Die Mischung der erhaltenen S. mit der aus dem natürlichen *Santen* erhaltenen *Santensäure* ergab keine Depression des

F. Das Anhydrid schmolz gleich dem *Santensäureanhydrid* auch in Gemischen mit demselben bei 115—116°. Die erhaltene Anilsäure hat F. 204—205°. Über diese u. über die Tolylsäure folgen später weitere Mitteilungen. Es ist der Beweis erbracht, daß der aus Camphenylchlorid oder Camphenilol hergestellte KW-stoff Santen enthält, im Gemisch mit anderen Terpenen, wie es meist bei derartigen Verff. des Fall ist. Bei der Einw. von Ozon auf das als „Camphenilen“ bezeichnete Gemisch ist ein Ketoaldehyd und dann eine Ketosäure erhalten, demnach muß neben Santen ein KW-stoff vorhanden sein, der ein aldehydartiges Oxydationsprod. ergibt. Wahrscheinlich ist wirkliches Camphenilen oder Apobornylen vorhanden. Letzteres kann auch aus ersterem entstanden sein. Über die Ozoneinw. werden genauere Versuche angestellt. (Ann. Acad. Scient. fennicae. Serie A. Bd. VII. 9. 1—8. 9/10. 1915. Sep. v. Vf. Helsinski. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule in Finnland.)
STEINHORST.

Gust. Komppa und R. H. Roschier, *Über die Nomenklatur der Fenchene und eine neue Methode zur Darstellung des β -Fenchens*. (Vorläufige Mitteilung.) Es wird die Bezeichnung α - und β -Fenchens vorgeschlagen. α -Fenchens für die Form, die höher schmelzende Oxyfenchensäuren und Fenchocamphorone gibt. Es ist also das WALLACHSche d-l-Fenchens gleich l- α -Fenchens und sein d-d-Fenchens gleich d- β -Fenchens, die racemische Form des letzteren d-l- β -Fenchens. Die Herst. von fast α -fenchensfreiem β -Fenchens gelingt zwar im Gemisch mit anderen isomeren KW-stoffen durch Erhitzen von Fenchylalkohol mit K- oder Na-Hydrosulfat. Zur Herst. aus aktivem (d-l)-Fenchylalkohol werden 30 g desselben vom Kp. 196—198° in pulverisierter Form mit dem dreifachen Gewicht pulverisiertem, geschmolzenem Kaliumsulfat im CO₂-Strome aus einer Retorte bei 170—180° destilliert. Es resultieren, mehrfach über Na destilliert, 14 g KW-stoff vom Kp. 151—153°, D. 0,8660, $[\alpha]_D = +10,7^\circ$. Durch Oxydation resultiert die Oxyfenchensäure vom F. 138—139°, woraus folgt, daß reines β -Fenchens vorlag. — Inaktiver, racem. Fenchylalkohol resultiert über das saure Fenchylphthalat vom F. 165—167°, und hat den Kp.₇₅₇ 198°, F. 33—35°. Mit Natriumsulfat destilliert, resultiert ein Gemisch von racem. β -Fenchens mit anderen KW-stoffen. Durch vielfaches Destillieren resultiert eine Fraktion vom Kp. 151—153° u. folgenden Eigenschaften: D.¹⁷ 0,8598, $n_D^{17} = 1,46620$, $n_D^{17} = 1,46379$, $n_D^{17} = 1,47924$, $MR_D = 43,89$, $MR_{17} = MR_{17} = 1,24$. Durch Oxydation mit alkal. Permanganat resultiert eine Oxyssäure C₁₀H₁₆O₃ vom F. 125—126°. Aus Bzl.-Lg. feine Nadeln; Natriumsalz swl. Es liegt die racem. Oxy- β -fenchensäure vor. Durch weitere Oxydation mit saurem Permanganat wird aus der S. racem. β -Fenchocamphoron erhalten. Kp. 196—197°, F. 64—66°. — Semicarbazon, F. 195—196°. — Das Keton (1 g) gibt bei weiterer Oxydation mit alkal. Permanganat (2,5 g KMnO₄, 1 g KOH, 100 g W.) bei 50—60° eine zweibasische Säure, C₉H₁₄O₄, vom F. 144—145°. Diese S. ist isomer mit Apocampfersäure. Da mit Acetylchlorid kein Anhydrid gebildet wird, dürfte es eine trans-Säure sein. Weitere Unters. über diese S. folgen. (Ann. Acad. Scient. fennicae. Serie A. Bd. VII. 14. 1—8. 8/5. 1915. Sep. vom Vf. Helsinski. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule in Finnland.)
STEINHORST.

E. P. Kohler und R. H. Patch, *Einige Reaktionen, die bei der Aufspaltung vielkerniger aromatischer Verbindungen auftreten*. Die von CLARKE und PATCH (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 912; C. 1912. II. 914) angestellten Verss. über die Aufspaltung von Triphenylcarbinolderivaten mittels Brom sind fortgesetzt. Aus den angestellten Unterss. geht hervor, daß HNO₃, HNO₂ und andere Reagenzien, die Substitutionsprodd. durch direkte Einw. auf aromatische Verbb. ergeben, die Hydrole in gleicher Weise wie die Halogene aufspalten. Verläuft die Rk. zwischen

dem Hydrol u. dem zugefügten Reagens sehr schnell, so tritt fast stets Aufspaltung und Substitution ein. Die in p-Stellung befindlichen Gruppen sind die wirksamsten. Wird das zugefügte Reagens langsam aufgebraucht, so tritt Oxydation und Ätherbildung ein. Bei Hydrolen, die eine CH_3 -Gruppe oder ein Halogenatom in p-Stellung besitzen, ist Aufspaltung, bezw. Substitution kaum bestimmbar. Die relativen Mengen, die einer Aufspaltung, bezw. einer Substitution unterliegen, hängen von dem Charakter der „Brücke“ ab. Unter Bedingungen, unter denen ein Benzhydrol-derivat hauptsächlich Aufspaltung erleidet, ergibt das entsprechende Diphenylmethanderivat fast keine Aufspaltung, während das entsprechende Keton nur Substitutionsprodd. gibt. Die Gruppen $(\text{CH}_3)_2\text{N}$, HO, CH_3O , CH_3 , Br begünstigen eine Aufspaltung. Substituenten in o-Stellung zu diesen Gruppen verringern beständig den relativen Betrag der Aufspaltung, Di-o-Substitution verhindert dieselbe.

Verss. mit Aminoverbb. *p*-Dimethylaminobenzhydrol verhält sich gegen Brom in Eg. oder verd. HCl analog wie in Chlf. (vgl. CLARKE, ESSELEN, Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1135; C. 1911. II. 1033). Mit HBr (D. 1,78) wird keine Aufspaltung erreicht. Mit HNO_2 aus $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$ bis zum Nachweis freier HNO_2 behandelt wird Benzaldehyd u. Nitrosodimethylanilinhydrochlorid, F. 173—174° (F. der freien Verb. 85—86°) erhalten. 94% sind gespalten. Mit HNO_3 in Eg. in der Kälte resultiert eine 28%ige Aufspaltung unter B. von Benzaldehyd. — Der Äthyläther des *p*-Dimethylaminobenzhydrols gibt mit Brom Benzaldehyd und *p*-Bromdimethylanilin. — Äthyl-di-(4-dimethylaminophenyl)-carbinol, $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{ON}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\cdot\text{COH}$. Die Lsg. von MICHLERS Keton in reinem, trockenem Bzl. läßt man in eine äth. Lsg. von überschüssigem Methylmagnesiumbromid unter Köhlen eintropfen. Nach 36 Stdn. wird in eishaltige H_2SO_4 gegossen. Aus Bzl. + Lg. F. 118°. Wl. in Lg. u. k. Ä., l. in h. Ä. u. anderen Lösungsmitteln. Mit Brom in Chlf. resultiert *p*-Bromdimethylanilin (F. 54°), 67% sind gespalten. Das zweite Reaktionsprod. konnte nicht erhalten werden. — Naphthyl-(4-dimethylaminophenyl)-carbinol gibt mit Brom in Chlf. Naphthoaldehyd (Nitrophenylhydrozaton, F. 179—180°, leuchtend rote Nadeln), u. *p*-Bromdimethylanilin (F. 54°). — Methylphenyl-(3-brom-4-dimethylaminophenyl)-carbinol, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{NBr} = (\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)[\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})(\text{N}(\text{CH}_3)_2)]\text{COH}$. B. durch Zufügen von 30 g feingepulvertem Bromdimethylaminobenzophenon zu einer kalten äth. Lsg. von 4,7 g Mg in 30 g CH_3J . Nach Stehen über Nacht wird in Eiswasser gekühlt, das NH_3 und NH_4Cl enthält. Die Reinigung erfolgt über das Oxalat. Die freie Base ist ohne Zers. nicht destillierbar. Mit Brom in Chlf. werden 53% aufgespalten. Es resultiert Acetophenon. Mit HNO_2 konnte keine Aufspaltung erreicht werden.

Verss. mit Hydroxyl- und Methoxylverbb. *p*-Oxybenzhydrol gibt mit Brom und Eg. (6 Atome Brom werden absorbiert) Benzaldehyd, Tribromphenol u. 2,5-Dibrom-4-oxybenzhydrol, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2$. Weiße Nadeln vom Zersetzungspunkt 164° (aus Bzl.). Wird das Brom langsam zugesetzt, so werden 33% aufgespalten, bei einmaligem Zusatz des gesamten Broms werden 42% aufgespalten. — Anisalkohol gibt mit Brom in Chlf. bei -15° *p*-Bromanisol, Formaldehyd u. HBr. HBr verursacht die B. von *p*-Methoxybenzylbromid; bei Zusatz von HgO wird nur Spaltung in *p*-Bromanisol u. Formaldehyd konstatiert. — *p*-Methoxybenzhydrol, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_3 = (\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHOH}$. B. durch Reduktion von *p*-Methoxybenzophenon mit Na-Amalgam in A. Aus Lg. große, durchsichtige Nadeln vom F. 60°. — Mit Brom in Chlf. tritt Spaltung in *p*-Bromanisol u. Benzaldehyd ein. 20% sind gespalten. HNO_2 in Eg. ergibt Benzaldehyd u. *p*-Nitroanisol, sowie Nitromethoxybenzhydrol, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} = (\text{CH}_3\text{O})(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{CHOHC}_6\text{H}_5$. Aus 80%ig. A. hellgelbe Nadeln vom F. 104°. — Der Äthyläther des Methoxybenzhydrols, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)\text{CHOC}_2\text{H}_5$, wird erhalten durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Anisaldehyd. Das Gemisch wird 1 Stde. gekocht, dann mit Eis gekühlt und mit HCl-freiem Acetyl-

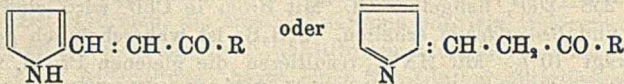
chlorid behandelt. Die heftige Rk. wird durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Der Rückstand der Wasserdampfdest. wird 3—4 Stdn. mit A. gekocht. Kp_{760} 258—260°, hellgelbes Öl. Mit Brom in Chlf. wird eine Spaltung in *p*-Bromanisol und Benzaldehyd erhalten. C_2H_5Br ist wahrscheinlich gebildet. Die Spaltung beträgt 10%. Mit HNO_2 resultieren die gleichen Prodd. wie mit dem Hydrol. — 3-Brom-4-methoxybenzhydrol, $C_{14}H_{13}O_2Br = C_6H_5[C_6H_3(Br)(OCH_3)]CHOH$. B. durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Brominaldehyd in Ä. Aus Naphtha oder 50%ig. A., F. 79°. Ll. in allen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen PAe. u. Naphtha. Mit Brom werden 7,5% gespalten unter B. von Benzaldehyd. — Phenyltolylcarbinol (60 g) ergibt mit Brom (30 g) in 150 ccm Chlf. unter Erwärmung wenig Benzaldehyd und Phenyltolylcarbinylläther, $C_{26}H_{28}O$, vom F. 105°. Die gebildeten Halogenprodd. zers. sich bei der Best. im Vakuum. — 3,5-Dibrom-4-oxymethylhydrol wird weder mit Br, noch mit HNO_2 aufgespalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1205—16. Juni [20/3.] 1916. Cambridge, Mass. HARVARD Univ. Chem. Lab.) STEINHORST.

T. C. Mc Mullen, *Der Methylester der o-Benzoylbenzoesäure*. *o-Benzoylbenzoesäuremethylester* ist von MEYER (Monatshefte f. Chemie 25. 475; C. 1904. II. 336) aus CH_3OH u. dem Säurechlorid dargestellt worden, wobei das letztere a) mittels Thionylchlorid, b) mittels PCl_5 , c) mittels PCl_3 erhalten wurde. Mit dem nach b) hergestellten Säurechlorid erhielt MEYER den schon beschriebenen Ester, während in den beiden anderen Fällen ein isomerer Ester vom F. 80° entstehen soll. Vf. hat diese Angaben nachgeprüft; in keinem Falle wurde ein Ester mit dem F. 80° erhalten, sondern stets derselbe Ester vom F. 51,5 oder 51,7°. Infolgedessen sind auch (vgl. MARTIN, Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1142; C. 1916. II. 573) die nach den angegebenen drei Verf. hergestellten *o-Benzoylbenzoylchloride* identisch. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1228—30. Juni [20/4.] 1916. Toronto Univ.) BUGGE.

C. S. Hudson und W. H. Brauns, *Krystallinisches β -Methylfructosid und dessen Tetracetat*. β -Tetracetylmethylfructosid, $C_6H_7O \cdot OCH_3(C_2H_3O_2)_4$, wird erhalten durch sechsständiges Erwärmen von 60 g pulverisiertem Fructosetetracetat mit 375 g frischem Ag_2O und 340 ccm CH_3J unter Rückfluß auf dem Wasserbade. Überschüssiges CH_3J wird abdestilliert, der Rückstand mit Ä. vermischt, filtriert und mit Ä. ausgewaschen. Durch Verdunsten farbloser Sirup, der durch Verreiben mit PAe. Krystalle gibt. Durch Umkrystallisation aus PAe. schöne, prismatische Krystalle vom F. 75—76°. Mol.-Gew. ber. 362, gef. 341, 352 u. 360. $[\alpha]_D^{20} = -124,4^\circ$ (2 g Substanz in 25 ccm Chlf. im 10 cm-Rohr). — β -Methylfructosid, $C_6H_{11}O_5(OCH_3)$. B. durch Verseifen des vorstehenden Tetracetats mit $Ba(OH)_2$ in der Kälte. Durch Ausfällen des Ba mit n. H_2SO_4 und Einengen nach der Filtration resultieren Krystalle, die aus absol. A. rein erhalten werden. F. 119—120°. Ll. in W. u. h. A., wl. in h. Aceton u. Essigäther. Die wss. Lsg. reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht; nach dem Kochen mit Mineralsäuren wird FEHLINGSche Lsg. reduziert. Mol.-Gew. ber. 194, gef. 172 u. 182. $[\alpha]_D^{20} = -172,1^\circ$ (2,5048 g in 25 ccm W.). Im hohen Vakuum sublimierbar. Hefeenzym und Emulsin hydrolysieren die Verb. nicht. — *Krystallinische Fructose* erhält man aus dem Fructosetetracetat mittels $Ba(OH)_2$ analog vorst. Verb. Aus A. F. 102—104°, $[\alpha]_D^{20} = -90,9^\circ$ (6,93 g in 100 ccm W.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1216—23. Juni [20/3.] 1916. Washington. United States Dept. of Agriculture, Bur. of Chem. Carbohydrate Lab.) STEINHORST.

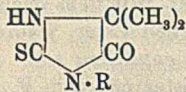
Eva Lubrzynska, *Die Kondensation des Pyrrol-2-aldehyds mit Ketonen* (vgl. TSCHELINZEW, TERENTJEW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2652; C. 1914. II. 1243).

In Ggw. von Alkali kondensiert sich Pyrrol-2-aldehyd in normaler Weise mit Methylketonen zu gelben Verb. von der Konstitution:



Nach TSCHELINZEW und TRONOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 120) kondensiert sich der Pyrrolring nur in saurer Lsg. mit Aceton. — Verb. $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}$, aus 2,8 g Pyrrol-2-aldehyd in 100 ccm W. und 6 ccm Aceton beim Erwärmen mit 6 ccm n. KOH in 10 Min., gelbe Nadeln aus Bzl., F. 112—113°, ll. in PAe., wl. in Ä., k. W.; gibt mit HCl eine intensive Rotfärbung. — Verb. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}$, aus Pyrrol-2-aldehyd u. Methyläthylketon bei kurzem Erwärmen mit wss. KOH, blaßgelbe Nadeln aus PAe., F. 98—99°. — Verb. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}$, mittels Acetophenon dargestellt, gelbe Krystalle aus A., F. 138—139°. (Journ. Chem. Soc. London 109. 1118—20. Nov. [4/9.] 1916. Petersburg.) FRANZ.

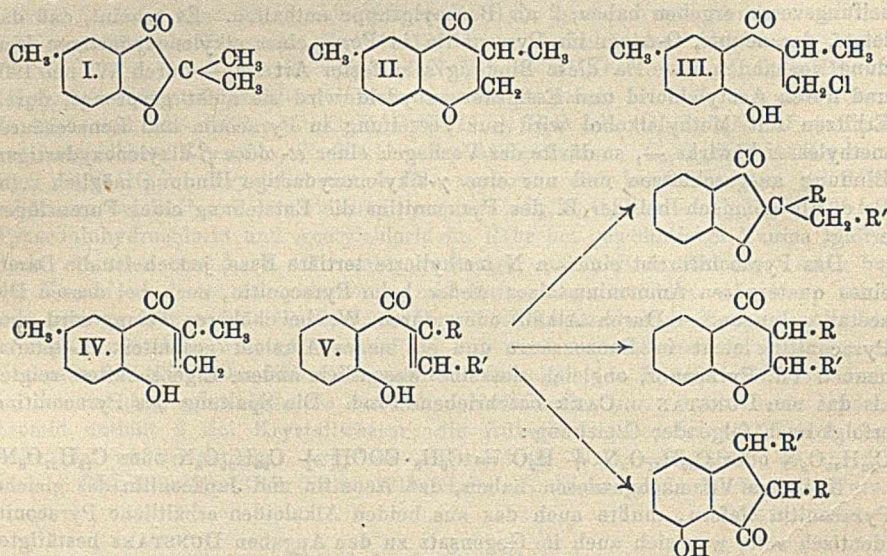
J. E. Bailey und A. T. Mc Pherson, *Die 5,5-Dimethyl-3-R-2-thiohydantoine*. Die in der Dissertation von STELZNER (Berlin 1892) enthaltenen Angaben über Heteroringe der nebenstehenden Formel können sich nicht auf die reinen Thio-



hydantoine bezogen haben (vgl. BAILEY, RANDOLPH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2494. 2505; C. 1908. II. 1040. 1042), sondern müssen Gemische derselben mit den sich gleichzeitig aus den Senfölen u. alkoh. Kali bildenden Thiourethanen betreffen, die sich in ihrer analytischen Zus. nur sehr wenig von den cyclischen Basen unterscheiden. Vielleicht haben auch noch Verunreinigungen eine Rolle gespielt, die aus der damals nur schwer zugänglichen α -Amino-*i*-buttersäure stammten. — Das nach der Methode von MARCKWALD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3278; C. 92. I. 140) aus *o*-Tolylsenfö (Kp₇₄₄ 238°) und α -Amino-*i*-buttersäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$, in sd. alkoh. Kali leicht erhaltliche 5,5-Dimethyl-3-*o*-tolyl-2-thiohydantoin, mkr. Prismen aus Bzl., schm. völlig rein bei 195,5° u. liefert beim Entschwefeln mittels Broms nach BAILEY u. RANDOLPH das 5,5-Dimethyl-3-*o*-tolylhydantoin, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Dünne, prismatische Platten aus Bzl. + PAe.; F. 172°. — Methyläther des 5,5-Dimethyl-3-*o*-tolyl-2-thiohydantoin, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{S}$, aus der Stammsubstanz durch Kochen mit $\text{CH}_3\text{J} + \text{KOH}$ in A. bis zur neutralen Rk. der Lsg. erhältlich; kurze Prismen aus PAe.; F. 75°. — Pikrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_5\text{S}$. Dünne, gelbe Platten aus A.; F. 152° unter Zers. — Pt-Salz, $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_2\text{PtCl}_6$. Orangeroter, kristallin. Nd.; schm., rasch erhitzt, bei 220° unter Zers. — Sulfat, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}_2$. Mkr. Prismen; F. 196°. — Das durch einfache Addition von Alkohol an das Senfölen entstehende *o*-Tolylthiourethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, war bisher nur als Öl bekannt, läßt sich aber durch scharfes Trocknen mit CaCl_2 u. längeres Stehen fest erhalten; dünne, prismatische Platten aus stark gekühltem PAe.; F. 37°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2523—27. Nov. [19/5.] 1916. Austin, Texas.) STELZNER.

K. v. Auwers, 1,1,4-Trimethylcumaranon und 3,6-Dimethylchromanon. Vt. stellte gemeinsam mit H. Schütte fest, daß bei der Methylierung des 1,4-Dimethylcumaranons mit Natriumamid und Jodmethyl in vorzüglicher Ausbeute 1,1,4-Trimethylcumaranon (I.) entsteht. Da für die Substanz einwandfrei diese Konstitution ermittelt wurde, so ist dem Körper, der beim Kochen von *o*-[α -Bromisobutyro]p-kresol mit Dimethyl- oder Diäthylanilin gebildet wird und früher als 1,1,4-Trimethylcumaranon angesprochen wurde, die Formel eines 3,6-Dimethylchromanons (II.) zu geben. Verss. mit Frl. E. Lämmerhirt bestätigten diese Auffassung: der

Körper wurde durch Erwärmen des zu diesem Zweck dargestellten *o*-[β -Chlorisobutyro]-*p*-kresols (III.) mit Soda in wss.-alkoh. Lsg. erhalten. Es bildet sich demnach beim Erhitzen von [α -Bromisobutyro]-*p*-kresol mit tertiären Basen das ungesättigte Keton der Formel IV, das sich dann unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms in das Chromanonderivat verwandelt. Das gleiche ungesättigte Keton ist wahrscheinlich auch das Zwischenprod. bei der B. des 2,4-Dimethyl-7-oxhydrindons-1 aus dem α -Bromisobuttersäureester des *p*-Kresols (AUWERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3692; C. 1912. I. 248), wobei nebenher regelmäßig Cumaranonderivat entstehen. Es können somit bei jenen ungesättigten Ketonen je nach den Versuchsbedingungen und vermutlich je nach der Natur der Substituenten R und R', die Wasserstoff oder Alkyle bedeuten, die in Schema V. angegebenen drei verschiedenen Umlagerungen stattfinden.



1,1,4-Trimethylcumaranon. Kp_{16} 120°; D_{20}^4 1,071; $n_D^{20} = 1,540$. Semicarbazon. F. 202—203°. — 3,6-Dimethylchromanon. F. 34—35°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 221—24. 13/1. 1917. [23/12. 1916]. Marburg. Chem. Inst.) FÖRSTER.

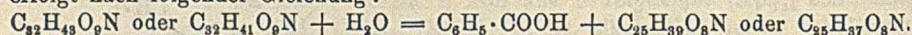
B. Fosse, *Ursprung und Verteilung des Harnstoffs in der Natur. Anwendung neuer, auf der Verwendung von Xanthidrol beruhender Methoden zur Analyse des Harnstoffs.* (Forts. von S. 85.) (Ann. Chim. [9] 6. 155—215. Sept.-Okt. 1916. — C. 1912. II. 38. 245. 611; 1913. I. 31. 948. 1209; II. 587. 972; 1914. II. 51.) DÜSTERB.

J. W. Marden und Mary V. Dover, *Die Löslichkeiten gewisser Substanzen in gemischten, nicht wässrigen Lösungen.* Die Löslichkeiten von Acetanilid, Benzoesäure, Strychnin u. Jod in nichtwss. Lsgg. sind bestimmt. Die Löslichkeiten von Substanzen in Ä.-Chlf. stellen Exponentialfunktionen der prozentualen Zus. des Lösungsmittels dar. Das Gesetz, welches die fraktionierte Ausfällung regiert, kann in gleicher Weise wie das Verteilungsgesetz oder das BUNSENSCHE Gesetz über die Auswaschung der Ndd. erklärt werden. Weitere Einzelheiten sollen später veröffentlicht werden. Die Löslichkeitskurven zeigen nur in einem Falle, bei der Lsg. von Acetanilid in einer Lsg. von 10% Bzl. + 90% Aceton, eine größere Löslichkeit in dem gemischten Lösungsmittel als in dem reinen Lösungsmittel. In bezug

auf die Einzelheiten muß auf die Ausführungen des Originals verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1235—45. Juni [19/1.] 1916. Columbia. Univ. of Missouri.) STEINHORST.

Heinrich Schulze und A. Liebner, Über das Pyraconitin und Pyraconin, ein Beitrag zur Kenntnis der Aconitalkaloide. (Vgl. Arch. der Pharm. 251. 453; C. 1913. II. 2047.) Über die Art der Abspaltung der Essigsäure aus dem Aconitin, die zur B. des Pyraconitins führt, können Vff. vorläufig nur Vermutungen äußern. Es gelang nicht, im Pyraconitin mit Hilfe von Ketonreagenzien eine CO-Gruppe nachzuweisen, dagegen bildet das Pyraconitin leicht ein Diacetylderivat. In letzterem sind noch 4 Methoxyle u. eine Methylimidgruppe vorhanden. Von den 9 O-Atomen des Pyraconitins sind also 4 als OCH₃, 2 als OH-Gruppen und, wie die Verseifungsverss. ergeben haben, 2 als Benzoylgruppe enthalten. Es scheint, daß das letzte, das neunte, O-Atom im Pyraconitin in Form einer alkylenoxydartigen Bindung vorhanden ist. Da diese Bindung sehr fester Art ist — durch W. bei 190° und durch Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid wird sie nicht gesprengt, durch Erhitzen mit Methylalkohol wird nur Verseifung in Pyraconin und Benzoesäuremethylester bewirkt —, so dürfte das Vorliegen einer α- oder β-alkylenoxydartigen Bindung ausgeschlossen und nur eine γ-alkylenoxydartige Bindung möglich sein. Es dürfte demnach bei der B. des Pyraconitins die Entstehung eines Furanrings erfolgt sein.

Das Pyraconitin ist eine am N methylierte tertiäre Base, jedoch ist die Darst. eines quaternären Ammoniumsalzes weder beim Pyraconitin, noch bei dessen Diacetat gelungen. — Durch Alkali oder durch W. bei höherer Temp. wird das Pyraconitin leicht in Benzoesäure und ein neues Alkaloid gespalten. Letzteres nennen Vff. Pyraconin, obgleich dasselbe wesentlich andere Eigenschaften zeigte, als das von DUNSTAN u. CARR beschriebene Prod. Die Spaltung des Pyraconitins erfolgt nach folgender Gleichung:



Nachdem Vff. nachgewiesen haben, daß Aconitin und Japaconitin das gleiche Pyraconitin liefern, mußte auch das aus beiden Alkaloiden erhaltliche Pyraconin identisch sein, was sich auch im Gegensatz zu den Angaben DUNSTANS bestätigte. Das Pyraconin konnte nicht in kristallinischer Form erhalten werden, auch gelang es nicht, eine kristallinische Acetonverb. zu erhalten, dagegen ließen sich gut kristallisierende Salze ohne Schwierigkeiten gewinnen. Von den 8 O-Atomen des Pyraconins sind 4 als Methoxyle und 3 als Hydroxyle — es gelang leicht, ein Triacetylderivat darzustellen — vorhanden. Für das letzte O-Atom dürfte das beim Pyraconitin Gesagte ebenfalls zutreffen. Pyraconin ist mit dem Pseudoaconin, C₂₅H₃₉O₈N, von FREUND u. NIEDERHOFHEIM nicht identisch. Da die Möglichkeit vorlag, durch Anlagerung von H an Pyraconitin zu einem Hydropyraconitin und durch Spaltung des letzteren zum Pseudoaconin zu gelangen, haben Vff. das Pyraconin — freilich ohne Erfolg — nach der Methode von PAAL-SKITA zu hydrieren versucht. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, daß das Pyraconitinhydrobromid in 2 verschiedenen Formen kristallisiert, die sich nur durch ihren F., 240 bzw. 150°, unterscheiden.

Diacetylpyraconitin, C₃₆H₄₇O₁₁N oder C₃₆H₄₅O₁₁N, aus Pyraconitin und Acetylchlorid im Rohr bei gewöhnlicher Temp. oder — weniger gut — durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat, kleine, derbe Kryställchen aus A., die 1 Mol. Krystallalkohol enthalten, erweicht bei 202°, schmilzt bei 213°, nach dem Trocknen etwas unscharf bei 208°. Eine direkte Best. der Acetylgruppen ist nicht möglich, weil bei der Verseifung durch Natronlauge im Rohr bei 100, bzw. 130° gleichzeitig Ameisensäure gebildet wird. In dem Acetylderivat ist der Benzoe-

säurerest noch enthalten. Die Darst. eines Dichloracetylderivates gelang nicht. $C_{36}H_{47}O_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ oder $C_{36}H_{45}O_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, derbe Kryställchen aus A., verfärbt sich bei 200° , sintert u. schäumt bei 214° auf, zwl. in k. A. $C_{36}H_{47}O_{11}N \cdot HJ$ oder $C_{36}H_{45}O_{11}N \cdot HJ$, derbe, sich an der Luft schwach gelb färbende Kryställchen, F. $260,5^\circ$ (THIELEScher Block). $C_{36}H_{47}O_{11}N \cdot HClO_4$ oder $C_{36}H_{45}O_{11}N \cdot HClO_4$, weiße Krystalle, F. $282-283^\circ$ (THIELEScher Block).

Die Spaltung des Pyraconitins wird am besten durch 2-stünd. Erhitzen der schwach essigsauen Lsg. auf 7—8 Atmosphären Druck bewirkt, oder man versetzt eine Lsg. von 5 g Pyraconitin in verd. HCl mit 400 cem $\frac{2}{1}$ -n. Sodalsg. und läßt das Gemisch 8 Tage bei gewöhnlicher Temp. stehen. Das über H_2SO_4 getrocknete Pyraconin, welches nicht in krystallinischer Form zu erhalten war, sintert bei 90° , um bei 103° zu schm. und sich bei 125° unter Aufschäumen zu zers. $C_{25}H_{39}O_8N \cdot HCl + 2,5H_2O$ oder $C_{25}H_{37}O_8N \cdot HCl + 2,5H_2O$, große, rautenförmige, an der Luft verwitternde Krystalle, F. $134-135^\circ$ unter Aufschäumen, $[\alpha]_D^{20} = -124,6^\circ$ (in wss. Lsg., c = etwa 5). $C_{25}H_{39}O_8N \cdot HBr + 2H_2O$ oder $C_{25}H_{37}O_8N \cdot HBr + 2H_2O$, derbe Krystalle, schäumt in lufttrockenem Zustande bei 143° , in wasserfreiem Zustande bei $146-147^\circ$ auf. $C_{26}H_{39}O_8N \cdot HJ + H_2O$ oder $C_{25}H_{37}O_8N \cdot HJ + H_2O$, gut ausgebildete Krystalle, F. $224,5^\circ$ unter Aufschäumen. $C_{25}H_{39}O_8N \cdot HClO_4$ oder $C_{25}H_{37}O_8N \cdot HClO_4$, Krystalle aus h. W., verfärben sich bei 235° , schm. bei 243° , schäumen bei 244° auf. — Triacetylpyraconin, $C_{31}H_{45}O_{11}N$ oder $C_{31}H_{43}O_{11}N$, aus Pyraconinhydrochlorid und Acetylchlorid im Rohr bei gewöhnlicher Temp., kleine, derbe Prismen aus A., F. 231° unter vorheriger (200°) Braunfärbung. Auch bei der Verseifung dieses Acetylderivates mit Natronlauge entsteht eine wenn auch nur geringe Menge Ameisensäure. — Das krystallwasserhaltige Pyraconitinhydrobromid (s. o.) schm. nicht ganz scharf bei 150° unter Aufschäumen, in wasserfreiem Zustande bei 177° . Das früher dargestellte Salz zeigte den F. 240° . Offenbar liegt in dem niedrig schm. Salz die beständige Modifikation vor. Auch dieses Hydrobromid enthält 2 Mol. Krystallwasser; die frühere Angabe, daß es 1,5 Mol. enthalte, ist zu berichtigen. $[\alpha]_D^{20} = -114,77^\circ$ (in W., c = 3,7381). (Arch. der Pharm. 254. 567—83. 13/12. [29/8.] 1916. Halle a/S. Chem. u. pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Georg Grasser, *Chemische Untersuchung über die Stoffe der Birke*. II. (I. vgl. Collegium 1911. 393; C. 1912. I. 269.) Es wurden diesmal ganz junge Birkenblätter ohne vorherige Trocknung mit k. Toluol ausgezogen und dabei ein Harz, F. 62° , mit den gleichen Eigenschaften gefunden, wie sie die früher (I. c.) beschriebene M. auch zeigte. Beide sind somit als wesensgleich und als einheitliche Körper anzusprechen. Weitere Unterss. zur Ermittlung der Konstitution ergaben das Vorhandensein einer Ketongruppe und zweier Carboxylgruppen, von denen die eine frei, die andere mit dem Butylrest verestert ist. Die Konstitution ist demnach die folgende: $HO \cdot CO \cdot C_{34}H_{60}O \cdot COO \cdot C_4H_9$; die Verb. wäre demnach als primärer Butylester der *Betuloretinsäure* aufzufassen, der dann die Formel $C_{36}H_{62}O_5$ zugeschrieben werden müßte (KOSMANN, Journ. f. prakt. Ch. 26. 107, gibt ihr die Formel $C_{36}H_{66}O_5$). Die freie *Dicarbonensäure*, $C_{34}H_{60}O(COOH)_2$, ein rotgelbes, durchsichtiges, sprödes Harz, war sll. in alkoh. NaOH, Ä., Essigäther, Chlf., Aceton, A., Eg., l. in Toluol, Bzl., PAe., wl. in CCl_4 . (Collegium 1916. 445—52. 2/12. [2/11.] 1916. Graz.)

RÜHLE.

So Uchida, *Bemerkungen über einige fette Öle*. (Vgl. Vf., Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 699; C. 1916. I. 1027.) Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt:

Öle von:		Hevea brasiliensis	Lindera triloba B. L.	Callophyllum inophyllum L.	Hernandia peltata Meisn.	Styrax obassia S. et Z.	Akebia quinata Dene.
Samenkerne	% der Samen	51,0	68,1	33,0	57	48,6	17,69% Fett in den Samen
	% Fett	32,88	45,26	33,83	33,89	30,51	
Öl	D. ¹⁵	0,9239	0,9361	0,9452	0,9380	0,9610	0,9340
	Refraktion	69,5 bei 27,5°	40,2 bei 27,3°	81,6 bei 26,8°	78,3 bei 27,2°	99,5 bei 27,5°	53,2 bei 27,5°
	SZ.	4,21	0,63	45,95	7,39	1,73	25,45
	VZ.	191,9	282,0	194,1	195,7	181,8	246,4
	Jodzahl (HÜBL)	130,8	11,68	95,49	126,1	115,4	78,38
	EZ.	187,7	281,4	148,1	188,3	180,1	221,0
	REICHERT-MEISZLSche Zahl	0,30	2,03	0,38	1,77	16,45	39,76
HEHNERSche Zahl	95,37	85,72	93,61	93,17	92,94	85,80	
Fettsäuren	E.	27,0°	14°	28—29°	12—13°*)	13,5—14°*)	31°
	F.	—	—	37°	—	—	38—39°
	Neutralisationszahl	185,0	287,1	190,1	185,7	166,1	191,7
	Mittleres Mol.-Gew.	303,3	105,4	295,1	302,1	337,8	292,7
Jodzahl (HÜBL)	116,5	12,19	95,4	130,0	114,7	77,78	

Öle von:		Lindera serica B. L.	Lindera praecox	Magnolia hypoleuca S. et Z.			Thea- chinensis
				ganze Frucht	Frucht- fleisch	Samen- kerne	
Samen- kerne	% der Samen	63,3	80,7	—	—	—	65,3
	% Fett	58,02	18,17	31,51	35,34	7,74	18,09
Öl	D. ¹⁵	0,9401**)	0,9348	0,9315	0,9239	0,9288	0,9126**)
	Refraktion	63,2 bei 27°	43,6 bei 27°	72,5 bei 26,8°	65,3 bei 27°	75,0 bei 27°	61,6 bei 27,6°
	SZ.	18,78	2,60	13,43	13,59	6,69	4,12
	VZ.	255,6	273,6	224,4	205,0	207,4	193,8
	Jodzahl (HÜBL)	65,29	20,53	109,2	89,53	124,5	86,20
	EZ.	236,8	271,0	211,0	101,4	250,7	189,7
	REICHERT-MEISZLSche Zahl	2,53	1,39	4,93	4,67	0,17	0,10
HEHNERSche Zahl	86,22	89,21	93,11	91,83	96,54	95,76	
Fettsäuren	E.	9,5°	13°	28 bis 28,5°	32 bis 32,5°	17 bis 17,5°*)	25,5°
	F.	—	—	35 bis 35,5°	36,5°	—	—
	Neutralisationszahl	262,0	277,2	201,9	205,1	193,7	190,5
	Mittleres Mol.-Gew.	214,1	202,4	277,9	273,5	289,6	294,5
Jodzahl (HÜBL)	37	18,28	99,66	86,16	125,5	80,79	

*) Trübungspunkt. — **) D.₃₀³⁰.

Harvey C. Brill, *Hydnocarpus venenata* Gaertner: Falsches Chaulmugra. Es ist lange Zeit angenommen worden, daß Chaulmugraöl aus den Samen von *Gynocardia odorata* R. Br. gewonnen würde; tatsächlich stammt das reine Öl von *Taraktogenos Kurzii* King. Wahrscheinlich wird dafür öfter das Öl von *Hydnocarpus wightiana* Blume oder *H. anthelminticus* Pierre oder *H. venenata* Gaertner unterschoben. Vf. verweist auf die Arbeiten über diese Öle von POWER u. GORNALL (Journ. Chem. Soc. London 85. 838; C. 1904. II. 604) und von POWER und BARROWCLIFF (Journ. Chem. Soc. London 87. 884 u. 896; C. 1905. II. 338. 339) u. berichtet übr seine Unterss. des Öles von *Hydnocarpus venenata*. Die Nüsse enthielten 45,57% trockene Kerne, die durch Auspressen 51,18% eines grüngelben, ähnlich wie rohes Chaulmugraöl riechendes Öl gaben. $[\alpha]_D^{30} = +24,65^\circ$ (im 5 cm-Rohr), entsprechend $+52,03^\circ$ spezifische Drehung. F. $19-20^\circ$, D. $0,9475$, Brechungsindex bei 30° : 1,4770, VZ. 200,3, Jodzahl 99,1, Säuregrad entsprechend 4,4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Die gemahlene Nüsse wie auch die Preßkuchen entwickelten bei Einw. von Emulsion HCN. In den aus dem Öle gewonnenen SS. wurden *Chaulmugrasäure* (eine Lsg. von 2,071 g in 50 ccm Chlf. im 200 mm-Rohre gab Drehung $+4,95^\circ$, also $[\alpha]_D^{30} = +59,75$), F. 68° , und *Hydnocarpussäure* (eine Lsg. von 1,7172 g in 50 ccm Chlf. im 200 mm-Rohr gab Drehung $+4,62^\circ$, also $[\alpha]_D^{30} = +67,26$) F. $59-60^\circ$. Somit sind die Öle von *Taraktogenos Kurzii*, *Hydnocarpus wightiana*, *H. anthelminticus* und *H. venenata* einander ähnlich, dagegen ist das Öl von *Gynocardia odorata* (vgl. POWER und BARROWCLIFF l. c.) von diesen Ölen verschieden; es kann von diesen auf Grund seiner optischen Inaktivität leicht unterschieden werden. Die physiologischen Eigenschaften des Chaulmugraöles, das als Heilmittel gegen Lepra angewandt wird, und der *Hydnocarpus*öle werden die gleichen sein, da die chemischen Bestandteile der 4 Öle gleich sind. Ob das *Gynocardia*öl auch dieselben physiologischen Eigenschaften hat, ist unentschieden, je nachdem diese von den ungesättigten SS., die in den 4 anderen Ölen vorhanden sind, oder von den Glucosiden, die in allen 5 Ölen enthalten sind, abhängen. (The Philippine Journ. of Science 11. A. 75-80. März 1916. [6/11. 1915.] Manila, P. I. Lab. of Organic Chemistry, Bureau of Science.) RÜHLE.

Georg Lakon, *Der Eiweißgehalt panachierter Blätter geprüft mittels des makroskopischen Verfahrens von Molisch*. An panachierten Blättern verschiedener Pflanzenarten, besonders von *Acer Negundo*, lassen sich die Eiweißreaktionen nach dem Verf. von MOLISCH (Ztschr. f. Botan. 8. 124), Vorbehandlung mit sd. W., dann mit w. A., bis sie ganz weiß erscheinen, vorzüglich demonstrieren. Die eiweißreichen, ursprünglich grünen Stellen sind dann sehr intensiv, die eiweißarmen albkaten Stellen nur äußerst schwach gefärbt. Der Eiweißreichtum der grünen Stellen steht in Zusammenhang mit dem Vorhandensein von Chromatophoren. Bei gelben Panachierungen sind solche auch in den albkaten Stellen im Gegensatz zu rein weißen Panachierungen enthalten; demgemäß treten hier auch die Eiweißfärbungen in den albkaten Stellen deutlicher auf. Die Ansicht MOLISCHS, daß die Hauptmasse des Eiweißes von Blättern in den Chromatophoren enthalten sei, wird somit bestätigt. — *Anthocyan* enthaltende Blätter nehmen, wenn sie behufs Anstellung der Xanthoproteinsäurereaktion in HNO_3 -Lsg. übertragen werden, zunächst eine rötliche Färbung an, weil sie noch *Anthocyanin*, und zwar in der für Lsgg. bekannten farblosen isomeren Form, enthalten. (Biochem. Ztschr. 78. 145-54. 21/12. [7/9.] 1916. Hohenheim. Botan. Inst. d. Kgl. Landwirtsch. Hochschule.) SPIEGEL.

Hans Molisch, *Beiträge zur Mikrochemie der Pflanze*. 7. Über das *Serratulin*. (Vgl. C. 1916. II. 844.) Nach den Literaturangaben enthält *Serratula tinctoria*, die Färberscharte, einen gelben Farbstoff. Eine genaue Unters. der Pflanze ergab,

daß die lebende Färberschicht den Farbstoff nicht enthält, sondern eine farblose Muttersubstanz, aus der sich erst post mortem der gelbe Farbstoff *Serratulin* durch Alkalien etc. gewinnen läßt. Der wss. Serratulaextrakt ist fast gar nicht oder nur wenig gelblich gefärbt. Auf Zusatz von Kalialaun oder $Al_2(SO_4)_3$ färbt sich die Fl. gelb, oder es fällt ein gelber Nd. aus. Soda, NH_3 , $Ba(OH)_2$ usw. färben schon in geringen Mengen intensiv gelb. Bei Anwendung von $(NH_4)_2CO_3$ folgt auf die Gelbfärbung eine Grünfärbung. Bleizucker gibt einen gelben, $FeCl_3$, bezw. $Fe_2(SO_4)_3$ einen braunen Nd. Entsprechend der Nomenklatur Indikan-Indigo nennt Vf. den in der lebenden *Serratula* vorkommenden farblosen Stoff *Serratulan* und den daraus entstehenden Farbstoff *Serratulin*. Mit Hilfe der beschriebenen Rkk. wurde das *Serratulan* in der Wurzel, im Stamme und (besonders reichlich) im Laubblatte von *Serratula* nachgewiesen. (Ber. Dtsch. Bot. Ges. 34. 554—59. 23/11. [9/10.] 1916.)

SCHÖNFELD.

K. G. Dernby, *Notiz betreffend die proteolytischen Enzyme der Drosera rotundifolia*. Im Glycerinextrakt frischer Blätter nach Dialyse bis zur völligen Entfernung des Glycerins wurde nur ein Enzym vom Pepsintypus (Spaltung von Acidalbuminlösung), kein trypsin- oder erepsinähnliches (Unwirksamkeit gegen zentrifugierte und von Fett befreite Milchsgg. bei $p_H = 7-9$ u. gegen Glycylglycin) gefunden. (Biochem. Ztschr. 78. 197—99. 21/12. [30/9.] 1916. Stockholm. Nobelinstitut f. physik. Chemie.)

SPIEGEL.

Adolf Bickel, *Ein neues Pflanzensekretin*. Aus den mitgeteilten Unterss. geht hervor, daß im Spinat ein Körper enthalten ist, der hinsichtlich seiner physiologischen Wrkg. auf Magen und Pankreas als „Spinatsekretin“ bezeichnet wird. Das Spinatsekretin ist im frischen Spinat fest verankert, geht nur nach langem Kochen des Spinats in das Kochwasser über, wird dagegen bei der Hydrolyse mit HCl in reichstem Maße gewonnen. Das Spinatsekretin ist noch beständig bei einer Temp. von 100° , wird dagegen durch eine Temp. von 140° wesentlich geschädigt. Durch Kochen mit konz. HCl wird es nicht zerstört. In W. ist es ll., in absol. A. sl. In seiner physiologischen Wrkg. auf die Drüsen hat es sowohl bzgl. der Intensität wie auch der Angriffspunkte viel Ähnlichkeit mit dem Pilocarpin. Das Spinatsekretin ist eines der allerstärksten excitosekretorisch wirkenden Mittel auf Magen u. Pankreas, die es gibt. Seine chemischen Eigenschaften machen es wahrscheinlich, daß es sich um einen organischen Körper handelt, dessen Zersetzungspunkt unter 142° liegt. (Berl. klin. Wchschr. 54. 74—76. 15/1. Aus d. experim.-biolog. Abt. d. Kgl. pathol. Inst. d. Univ. Berlin.)

BORINSKI.

Charles S. Ridgway, *Die Körnung des Tabakblattes*. Die Körnung von Zigarrentabak wird von harten Körperchen gebildet, die die Größe einer bis mehrerer Zellen erreichen, mit krystallinischer Substanz gefüllt sind und außerdem den größeren Teil des braunen Farbstoffes des Blattes in sich vereinigen. Die Form der Körperchen ist verschieden; Vf. unterscheidet 5 Typen; ihre Trennung von der übrigen Blattsubstanz geschah nach dem Trocknen und Zerkleinern auf mechanischem Wege (Absieben). Die Zus. der Körperchen besteht hauptsächlich aus Ca neben wenig Mg und K, gebunden an Citronensäure und Äpfelsäure (W. 8,06%, Asche 40,26%, K_2O 3,42%, CaO 26,34%, MgO 3,13%, Oxalsäure 0,82%, Citronensäure 22,38%, Äpfelsäure 13,58%). Auf die bemerkenswerten hygroscopischen Eigenschaften des Tabaks sind die Körperchen ohne Einw. Die Körperchen sind im grünen Blatte nicht vorhanden; sie entwickeln sich erst bei dessen Zubereitung zu Tabak. (Journ. of Agric. Research 7. 269—87. 6/11. 1916.)

RÜHLE.

Emanuel Senft, *Beitrag zur Anatomie und zum Chemismus der Flechte Chrysothrix Nolintangere Mont.* Die Hyphen der Chrysothrix sind mit winzigen, gelb gefärbten Kügelchen und Körnchen dicht bedeckt. Neben diesen kommen auch farblose Körnchen von Ca-Oxalat vor. Bei Einw. von KOH gehen die gelben Körnchen in eine farblose Lsg. über. Durch mehrere mikrochemische Rkk. wurde nachgewiesen, daß sie aus Calycin, $C_{18}H_{14}O_5$, bestehen (vgl. HESSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 1816). KOH führt das Calycin, ebenso wie K_2CO_3 u. Na_2CO_3 in Calycinsäure über; die Angabe von BACHMANN, daß Calycin u. KOH unl. ist, ist also unrichtig. Das Calycin ist in Paraffin und in Fetten (Knochenöl) l. Das Verf. (Umkrystallisieren der Flechtensäuren aus h. Paraffinöl) hat sich als brauchbares Mittel zum Nachweis gewisser Flechtensäuren erwiesen. Dadurch, daß das Calycin in Fetten l. ist, ist es zu erklären, daß die Zellmembranen mancher Algenzellen dieser Flechte intensiv gelb erscheinen; die fetthaltige Membran scheint das Calycin speichern zu können. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 34. 592—600. 23/11. [15/10.] 1916.) SCHÖNFELD.

Sven Odén, *Zur Frage der Acidität der Zellmembranen.* Die Ansichten von WIELER (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 394; C. 1912. II. 1373) über die Ursache der Acidität der Zellmembranen hält Vf. für unrichtig. Nach WIELER seien alle Pflanzensubstanzen durch ihre kolloide Natur charakterisiert; die Pflanzensubstanz sei an und für sich garnicht sauer. Die Aciditätsrk. der Zellenmembranen beruht also nach WIELER darauf, daß die Kolloide infolge Adsorption die Salze zerlegen, indem sie die Base stärker adsorbieren und die S. in Freiheit setzen. Wäscht man Tierkohle, welche vorher mit verd. HCl extrahiert wurde, mit W. bis zum Verschwinden den Cl-Rk. und darauf mit neutraler Na_2SO_4 -Lsg. aus, so reagiert das Waschwasser sauer und gibt mit $AgNO_3$ eine Trübung. Bei den *Adsorptionszersetzungen* handelt es sich vielleicht um Adsorptionsverdrängungen, wobei erst nach Zusatz eines zweiten Stoffes die letzten Spuren des ersteren (Säure oder Base) weggewaschen werden und daher der zugesetzten Salzlsg. saure oder alkal. Rk. verleihen. Zwecks Unters., ob in den Pflanzenstoffen swl. SS. enthalten sind, arbeitete Vf. folgendermaßen: Das Pflanzenmaterial wurde grob zerkleinert, mit w. W. ausgewaschen u. mit Leitfähigkeitswasser sorgfältig verrieben. Die erhaltenen Suspensionen enthielten noch Elektrolyte, die durch intensive Zentrifugierung entfernt werden konnten. So hergestellte Suspensionen zeigten eine elektrische Leitfähigkeit von $k = 1-2 \cdot 10^{-5}$ rez. Ohm. Die Suspensionen enthielten, mit Ausnahme der ll. Stoffe, sämtliche im Ausgangsmaterial vorhandenen Stoffe in feiner Zerteilung. Gegen Lackmus und Methyloorange reagierten sie neutral. Vf. untersuchte die elektrische Leitfähigkeit der Suspensionen von Buchenlaub, Tannennadeln, Luzernemehl, Haferstrohmehl und Sphagnum acutifolium unter Zusatz von NH_3 u. verglich sie mit der Leitfähigkeit der entsprechenden NH_3 -Lsgg. in reinem W. Theoretisch waren 3 Fälle voraussehen: 1. Die Base wirkt auf den suspendierten Körper nicht ein; die Leitfähigkeit der Suspension und der wss. NH_3 -Lsg. muß dann dieselbe sein (nach Abzug der ursprünglichen Leitfähigkeit der Suspension). 2. Der suspendierte Körper adsorbiert die Base, wobei die Leitfähigkeit der Suspension kleiner wird als die der wss. Lsg. 3. Der suspendierte Körper ist eine S. und bildet mit dem NH_3 ein Salz; dann muß eine Steigerung der Leitfähigkeit im Vergleich mit der wss. Lsg. eintreten. In den untersuchten Fällen ist tatsächlich eine Steigerung der Leitfähigkeit eingetreten. In den Suspensionen ist also eine S. enthalten, die mit NH_3 l. NH_4 -Salze bildet. Zentrifugiert man nach beendigtem Versuch die alkal. Suspensionen und entfernt den Bodensatz, so kann man aus der Lsg. mittels HCl einen gelatinösen Körper ausfällen, der die Eigenschaften einer *Pektinsäure* zeigt. Die Präparate enthielten verschiedene Mengen

der schwer l. SS. Das Luzernenmehl und Strohmehl enthält gleich große Säuremengen, die Sphagnen nur ganz unbedeutende Mengen. Nach Extraktion mit NH_3 und Ansäuern mit HCl wurden folgende Mengen der Pektinsäuren ausgefällt: aus Buchenlaub 14%, Luzerne 9,5%, Haferstroh 8%, *Sphagnum acutifolium* 0,8%. — Teilweise liegen diese Pektinsäuren als Ca-Pektinate vor. Durch die Eigenschaften: ausgeprägte Säurenatur und sehr geringe Löslichkeit, dazu die Neigung zum Auftreten als gelatinöse Kolloide könnte man eine Gruppe pflanzlicher Kohlenhydrate abgrenzen, die als *Pektinsubstanzen* bezeichnet werden können. Die überall in den Zellwänden vorhandenen, durch CaO teilweise neutralisierten swl. Säuren scheinen als Regulator für den H- u. OH-Ionengehalt der zirkulierenden Lsgg. zu wirken. (Ber. Dtsch. Bot. Ges. 34. 648—60. 23/11. [22/10.] 1916. Chem. Lab. Univ. Upsala.) SCHÖNFELD.

A. Tschirch, *Weitere Untersuchungen über die Membranine. (Die Tela conductrix, die Cuticularfalten.)* Wie Vf. früher (Arch. d. Pharm. 252. 537; C. 1915. I. 95) gezeigt hat, spielen sich in der sogenannten Mittellamelle und den aus ihr hervorgehenden sekundären Bildungen, wie der sekretogenen Schicht, den Auskleidungen der Interzellularen, der subcuticularen Partie der Epidermen, auch der der Wurzelhaare, energische chemische Prozesse ab. Die gleiche Membranpartie ist nun auch bei der Tela conductrix, dem leitenden Gewebe des Griffels, am Befruchtungsvorgang indirekt beteiligt. Der Pollenschlauch wird offenbar durch einen von der Tela ausgehenden chemotaktischen Reiz zunächst in das leitende Gewebe hineingelockt u. wandert in ihm zur Fruchtknotenhöhle u. zur Mikropyle. Chemische Arbeit wird aber auch in der ganzen subcuticularen Membranpartie aller an Luft grenzenden Zellen geleistet. Ihr Prod. ist die Cuticula und, wo vorhanden, der Wachüberzug. Die Cuticularfalten sind auf rein mechanischem Wege entstanden und besitzen keine Funktion. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 54. 641—42. 23/11. 1916. — Vortrag, gehalten auf der Jahresvers. der Schweiz. Naturforsch. Ges. in Tarasp. Aug. 1916.) DÜSTERBEHN.

Edgar T. Wherry, *Chemische Studie über das Vorkommen des Wanderfarns [Camptosorus rhizophyllus (L.) Link].* Der Wanderfarn ist nicht, wie allgemein angenommen wird, eine Charakterpflanze für Kalkboden. Er wächst nicht nur auf Kalkstein, sondern auch auf Granit, Gneis, Glimmerschiefer, Sandstein u. Quarzit, d. h. Gesteine mit 53,8 bis weniger als 0,1% CaO . Auch die entsprechenden Böden enthalten nur 10,5—1,2% CaO , davon 0,21—0,03% löslich, der Farn aber 30—40% in seiner Asche. (Journ. of the Washington Acad. of Sciences 6. 672—79. 4/12. 1916.) ETZOLD.

A. Wieler, *Über Beziehungen zwischen der schwefeligen Säure und der Assimilation.* Nach Unterss. von WISLICENUS (Tharandter Forst. Jahrb. 48. 897) wird die *Wirkg. von SO_2 auf Pflanzen* (Fichten) durch das Licht stark begünstigt. Indem er annimmt, daß die immergrünen Nadelhölzer im Winter nicht assimilieren, schließt er aus seinen Verss., daß die Einw. von SO_2 in erster Linie den Chemismus der *Assimilation* und erst in zweiter Linie die vitale Tätigkeit des Plasmas und die Atmung berührt. Aus weiteren Verss. schließt WISLICENUS, daß die Empfindlichkeit gegen SO_2 erst mit der fertigen Ausbildung der jungen Triebe deutlich in Erscheinung tritt. Die Unterss. von WISLICENUS ergaben, daß die Blattorgane der Bäume in verschiedenen Zeiten sehr ungleich empfindlich gegen SO_2 sind, und daß diese Empfindlichkeit im Lichte größer ist als im Dunkeln. Seine Annahme, daß die Schädigung infolge gestörter Assimilation auftritt, ist aber nicht bewiesen. Er behauptet, daß die H_2SO_4 für die Chloroplasten gefährlicher sei als SO_2 , daß die

immergrünen Nadelhölzer im Winter eine von der Temp. unabhängige Assimilationsruhe durchmachen, und daß die Blattorgane vor fertiger Ausbildung des Triebes nicht assimilieren. Nach Verss. von NEGER und LAKON (Mitt. Kgl. Sächs. Forst-Versuchsanstalt Tharandt I. 229) wirkt SO_2 schädlicher auf die Assimilation als H_2SO_4 . Vf. hat mit eingetopften Fichten im Winter ausgezeichnete Assimilationsverss. ausführen können. Die Annahme, daß die immergrünen Bäume im Winter aus inneren Ursachen eine Ruheperiode durchmachen, ist unbegründet. Die Folgerungen hinsichtlich der Wrkg. der SO_2 im Winter sind also hinfällig. An mehreren Beispielen zeigt Vf., daß die noch in Entw. begriffenen Blätter und Sprosse assimilieren. Über die beim Absterben der Blattzellen unter der Einw. von SO_2 sich abspielenden Vorgänge geben die Unterss. von WISLICEMUS ebenfalls keinen befriedigenden Aufschluß. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 34. 508—25. 23/11. [6/10.] 1916. Aachen. Botan. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

J. Danysz, *Die Ursachen der Anaphylaxie; Natur und Bildung der Antikörper*. Die Identität der Vorgänge nach Injektionen von Arsenobenzolen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 246; C. 1916. II. 830 u. S. 258) mit denen nach fremden Blutseren wird erwiesen durch eine ältere Beobachtung von HAYEM und durch eigene Verss. an Kaninchen und mit Mischungen von Pferdeserum mit Blut von vorbehandelten und normalen Kaninchen im Reagensglas. Es zeigt sich, daß nach 12—15 Tagen „Incubationszeit“ im Blute der behandelten Tiere eine Substanz *P* auftritt, die in vitro wie in vivo mit dem Serum der Art, die zur Injektion benutzt wurde, einen Nd. liefert oder vielmehr mit einer Substanz *D*, die in diesem Serum enthalten ist, und durch die es sich von dem Serum des zu behandelnden Tieres unterscheidet. Die B. dieses Nd. in den Capillaren ist die Ursache des anaphylaktischen Schocks, denn intravenöse Injektion des vom Nd. befreiten Gemisches ruft nicht die mindeste Rk. hervor. Die B. des Nd. ist aber nur die erste Phase, die zweite muß seine Auflösung und Umwandlung in ein assimilierbares oder leicht ausscheidbares Prod. sein. Die RICHETSche Formel für die Anaphylaxierk. muß danach werden zu Substanz *P* + Substanz *D* = Niederschlag = Embolien und ist zu ergänzen durch;

Nd. + Lysin (Substanz *L*) = l. assimilierbare oder leicht ausscheidbare Substanz.

Das führt zu dem Schlusse, daß die Injektion eines fremden Eiweißkörpers in das Blut eines Tieres einfach einen Verdauungsvorgang im Kreislaufapparat hervorruft, und daß diese Verdauung in den obigen beiden Stufen verläuft. Im Gefolge der ersten Einspritzung, bei der das verdauende Reagens im Blute noch nicht in genügender Menge vorhanden ist, um schnelle Umwandlung der injizierten Substanz im Innern der Blutgefäße zu bewirken, muß die dadurch angeregte B. dieses Reagenses fortdauern und zu einem Überschub führen. Der Organismus ist dann besser vorbereitet, eine neue Zufuhr des Fremdeiweißes zu verdauen; wenn diese zweite Injektion gefährlich wird, so liegt dies nur daran, daß sie zu gewaltsam erfolgt. Eine anaphylaktische Krise würde danach nichts anderes sein als eine kritische Verdauungsstörung im Innern der Capillaren. Die Antigene sind die Substanzen *D*, die Antikörper die Substanzen *P* u. *L*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 985—89. 26/12. 1916.) SPIEGEL.

J. Ouweleen, *Über den Einfluß von Serum auf die Phagocytose von Kohle und Amylum*. 2. Mitteilung. *Der Einfluß von Serum und Verdünnungen von Serum mit 0,9%iger Kochsalzlösung auf die Phagocytose von Amylum*. (1. Mitteilung vgl. C. 1916. II. 664.) Aktives, unverd. Serum ergibt eine hohe Phagocytose, während in Verdünnungen die Aufnahme abnimmt. Erhitzung aktiven Serums hat eine

Herabsetzung des Grades der Phagocytose zur Folge. Die Aufnahme in fremden Sera ist in unverd. Zustände immer geringer als in unverd., eigenem Serum; bei einer Verdünnung 1:10 kann man bei allen heterologen Seris keine geringere Phagocytose mehr konstatieren. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 166. 88—108. 21/11. 1916. Groningen. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

H. Sachs, *Die Bedeutung physikalischer Einflüsse für das biologische Verhalten des Blutserums*. Zusammenfassende Betrachtung zahlreicher Unterss., durch welche eine Reihe von Eigenschaften des Serums und Vorgänge bei der Serumunters. in einen ursächlichen Zusammenhang gebracht werden. Von dem gewählten Gesichtspunkt aus ist dem physikalischen Zustande des Serums, bezw. seiner Globuline eine ganz besondere biologische Bedeutung zuzusprechen, die in einem Schutz des Organismus gegenüber Autointoxikationen besteht. (Berl. klin. Wchschr. 53. 1381—85. 25/12. 1916. Aus d. Kgl. Inst. f. exper. Therapie zu Frankfurt a/M.) BORINSKI.

E. Salkowski, *Zur Kenntnis der menschlichen Galle im Hinblick auf die Gallensteinbildung*. Als Ursache der Gallensteinbildung werden im allgemeinen entzündliche, durch bakterielle Infektion bedingte Veränderungen der Epithelien der Gallengänge u. der Gallenblase, bezw. Abstoßung derselben angenommen. Beobachtungen aus neuester Zeit haben die Möglichkeit nahe gelegt, daß auch Ausscheidungen aus der Galle allein ohne Hilfsmomente zur Bildung von Gallensteinen führen können. — Vf. hat in einer steril aufbewahrten Galle reichliche Ausscheidungen von palmitinsurem Kalk gefunden. Da nun nach den Arbeiten von WIELAND und SORGE (vergl. S. 60) die Choleinsäure eine Verbindung von 8 Mol. Desoxycholsäure, $C_{24}H_{40}O_4$, mit 1 Mol. Palmitinsäure und Stearinsäure darstellt, lag die Annahme nahe, daß bei der Autolyse der Galle diese Verbindung gelöst wird und es zur Ausscheidung von palmitinsurem Kalk kommt. Dieser Vorgang konnte, wenn die Galle stagniert, in der Gallenblase selbst stattfinden, und der ausgeschiedene palmitinsure Kalk den Kern bilden, auf dem andere Gallenbestandteile sich dann absetzen. Bei der Unters. von Gallensteinen konnte jedoch kein palmitinsaurer Kalk nachgewiesen werden. Dagegen wurde freie Palmitinsäure und freie Gallensäure, welche sich nach der von HANS LIEB ausgeführten Analyse als Desoxycholsäure erwies, vorgefunden. Da beide SS. wasserunl. sind, können sie, falls sie normale Bestandteile der menschlichen Galle bilden, als Kristallisationspunkte für andere Ausscheidungen dienen u. Anlaß zur B. von Gallensteinen geben. Bei der Unters. von 100 ccm menschlicher Galle, die aus einer gallensteinfreien Gallenblase stammte, wurden 0,6003 g freie Fettsäure und 0,216 g Gallensäuren, entweder Choleinsäure oder Desoxycholsäure gefunden. Da die Choleinsäure bei der Spaltung nur ca. 8% Palmitinsäure liefert, geht aus den Analyseergebnissen hervor, daß die in der Galle gefundene Palmitinsäure oder wenigstens der größere Anteil derselben mit der Gallensäure in keinem genetischen Zusammenhang steht. Hieraus ist bzgl. der B. von Gallensteinen zu folgern, daß es zu ihrer Entstehung keiner autolytischen Spaltung der Galle bedarf. (Berl. klin. Wchschr. 54. 63—64. 15/1. Aus d. chem. Abt. d. pathol. Inst. d. Univ. Berlin.)

BORINSKI.

O. Lubarsch, *Zur Kenntnis der im Gehirnanhang vorkommenden Farbstoffablagerungen*. Bezüglich des Pigments der Hypophyse bestand bisher allgemein die Auffassung, daß es eisenfrei sei. Vf. hat 416 Fälle aus den verschiedensten Lebensaltern auf die hämoglobinogene Natur des Pigments untersucht, und hat, soweit es sich nicht um Neugeborene u. Kinder bis 15 Jahren handelte (54 Fälle), unter 362 Fällen nur 12-mal kein eisenhaltiges Pigment gefunden. Im Gegensatz zu den bisherigen Anschauungen kann man 4 Fälle unterscheiden: 1. Es finden sich aus-

schließlich eisenhaltige Pigmentzellen. 2. Es finden sich neben Zellen mit eisenhaltigem Pigment solche, die nur eisenfreies enthalten. 3. Es finden sich neben rein eisenhaltigen oder rein eisenfreien Zellen solche, die beide Arten von Pigment enthalten (gemischtes Pigment). 4. Es finden sich eisenhaltiges, eisenfreies und gemischtes Pigment nebeneinander. — Gesetzmäßige Beziehungen der verschiedenen Pigmentablagerungen zu krankhaften Zuständen konnten mit Sicherheit nicht festgestellt werden. (Berl. klin. Wchschr. 54. 65—69. 15/1. Kiel.) BORINSKI.

Alexander Kossowicz, *Die Baktericidie des Eiereiweißes*. (Vgl. C. 1912. I. 1853.) Weitere Verss. über die Baktericidie des Eiereiweißes zeigten, daß das Eiereiweiß eine deutliche entwicklungshemmende Wrkg. zeigt, jedoch nur auf sehr kleine Mengen von Mikroorganismen, auf vereinzelte Zellen. Mit dem Alter der Eier nimmt die Baktericidie des Eiereiweißes deutlich ab oder verschwindet gänzlich. Bei Einimpfung größerer Mengen von Mikroorganismen kommt die baktericide Wrkg. des Eiereiweißes nicht mehr deutlich zum Ausdruck. Darauf ist wohl zum großen Teil das leichte Verderben äußerlich unsauberer Eier zurückzuführen. (Wiener tierärztl. Monatsschr. 3. 390—93. [24/7. 1916.] Tierärztl. u. Techn. Hochschule Wien. Sep. v. Vf.) SCHÖNFELD.

Filippo Bottazzi, *Neue Untersuchungen über die gestreiften und glatten Muskeln von Warmblütern. IX. Einwirkung des Respirationsgases auf die glatten Muskeln*. 1. Teil. (VIII. Mitteilung vgl. S. 327.) Vf. hat seine Verss. ausgeführt mit dem Musculus retractor penis. Als Versuchstiere dienten Hunde verschiedenster Größe und Alters. Es ergab sich, daß nicht nur die Einleitung von CO₂, sondern schon die einfache Austreibung des Sauerstoffs aus der als Medium dienenden RINGERSchen Lsg. durch Durchleiten von N genügte, um einen sofortigen Abfall der Muskelschwingungen bis zum allmählichen Stillstand auszulösen. Es folgt hieraus die unbedingte Notwendigkeit der Anwesenheit von O zur Funktion des genannten Muskels. Wird als Medium eine Mischung von Serum mit RINGERScher Lsg. benutzt, so bewirkt Zuführung von O eine bedeutend verstärktere Muskelkontraktion als in RINGERScher Lsg. allein. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 25. II 349—60. 19/11. 1916. Neapel. Physiolog. Inst. der Univ.) GRIMME.

Erich Leschke und Ludwig Pincussohn, *Untersuchungen über die Fermente der Cerebrospinalflüssigkeit des Menschen*. Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem Nachweis des glykolytischen und des diastatischen Fermentes in der Cerebrospinalfl., der zweite mit dem Übertritt von Abwehrfermenten in den Liquor. Es wurde eine Reihe von Liquoren von Normalen, sowie von Fällen von Tabes, Lucs cerebrospinalis, progressiver Paralyse, Neurasthenie, Tuberkulose, Arteriosklerose untersucht, und stets das Vorhandensein des glykolytischen Fermentes in ungefähr gleicher Stärke nachgewiesen. Auch in einer Anzahl von Liquoren, die für die WASSERMANNsche Rk. eingeliefert worden waren, konnte meist das glykolytische Ferment nachgewiesen werden. Das glykolytische Ferment hält sich jedoch nur kurze Zeit im Liquor. Am dritten Tage nach der Punktion ließ es sich nicht mehr nachweisen. In 4 Fällen von mittelschwerem Diabetes fehlte es vollständig, obwohl das diastatische Ferment vorhanden war. Die gleichen Spinalflüssigkeiten wurden auch auf das Vorhandensein des diastatischen Fermentes geprüft. In allen Liquoren, die von Gesunden und von den an den verschiedensten Krankheiten leidenden Patienten stammenden, wurde Diastase, wenn auch meist nur in geringer Menge nachgewiesen. Irgendwelche Gesetzmäßigkeiten im Diastasegehalt bei den verschiedenen Krankheiten konnte dabei nicht festgestellt werden. Vom Zellgehalt des Liquors ist der Fermentgehalt unabhängig. Ein Übertritt von Fermenten aus

dem Blut in den Liquor ließ sich nie beobachten. Dieser Befund ist ein wichtiges Moment gegen die Lymph- oder Transsudatnatur des Liquors und für seine Entstehung durch spezifische Sekretion. (Dtsch. med. Wochenschr. 43. 8—9. 4/1. Aus d. II. med. Univ.-Klinik d. Charité in Berlin.)

BORINSKI

Carl Neuberg, *Hornalbumose als teilweiser Ersatz von Fleischeiweiß beim Hunde*. Ein aus fein verteiltem Hornmehl durch 40° w. 40%ig. H₂SO₄ erhaltenes Präparat vermochte, selbst bei Zulage von Tryptophan und Alanin, in reichlichen Mengen mit Speck gegeben, beim Hunde kein N-Gleichgewicht hervorzurufen. Dieser Mißerfolg beruht auf der Durchfall erregenden Wrkg. der Hornalbumosen. Es gelang aber, N-Gleichgewicht zu erhalten, wenn Nahrungseiweiß (Pferdefleisch) bis zu 30% des N durch Hornalbumose ersetzt wurde; es konnte sogar eine mäßige Zunahme dabei erreicht werden. (Biochem. Ztschr. 78. 233—37. 21/12. 1916.) SPIEGEL.

H. Heinrich Franck, *Die Ausnutzung synthetischer Fettsäureäthylester beim Menschen und beim Hunde*. (Vorläufige Mitteilung.) Die Veröffentlichung von MÜLLER und MURSCHEHAUSER (S. 252) veranlaßt Vf., mitzuteilen, daß ähnliche Verss. von ihm angestellt und schon seit Jahresfrist abgeschlossen sind. Ausführliche Mitteilung der Ergebnisse scheint aus kriegswirtschaftlichen Gründen noch nicht angebracht. Sie sind günstiger als die der oben genannten Forscher. Es ergab sich bei technischen Talgfettsäureestern ohne anderen Fettzusatz am Hunde eine Mindestausnutzung von 96%, in 40%ig. Gemisch mit Rindertalg am Hunde Ausnutzung von 98—99% und in 30%ig. Gemisch mit Rindertalg am Menschen eine solche von 93—95%. Irgendwelche Störungen wurden nicht beobachtet. (Münch. med. Wchschr. 64. 9—10. 2/1. Berlin. Physiolog. Inst. der Kgl. Tierärztl. Hochschule.)

SPIEGEL.

Dario Maestrini, *Über die chemischen Veränderungen, die der Darminhalt vom Anfang des Colons bis zur Mastdarmblase erleidet*. In den verschiedenen Abschnitten des Colons, von eben geschlachteten Tieren verschiedener Art entnommen, wurden Trockenrückstand (100—105%), Gesamt-N, Asche, unverdauter Rückstand, Gesamtfett und Gesamt-N des unverdauten Rückstandes im Inhalte bestimmt. Es ergab sich dabei: Das W. ist in größter Menge im ersten Abschnitt vorhanden und vermindert sich schrittweise. Der Gesamt-N ist auch im Anfang am höchsten und vermindert sich dann, aber nur bis etwa zur Mitte, um dann bis zum Mastdarm konstant zu bleiben. Der unverdaute Rückstand nimmt bis zum gleichen Punkte zu, dann nur noch sehr wenig. Asche ist beim Ochsen am stärksten im ersten Abschnitt und nimmt bis zum Mastdarm allmählich ab, während sie beim Schaf bis dahin leichte Zunahme zeigt. Die Fette vermindern sich sehr stark bis zum mittleren Abschnitt, erleiden weiterhin nur geringe Veränderung. Der l. N ist am höchsten im Anfangsteil, vermindert sich stark bis zur Mitte, dann nicht mehr merklich. — Bei Kaninchen mit künstlichem After unmittelbar hinter dem Blinddarm zeigte der Gehalt an W. das gleiche Verhalten; er war in dem weißlich-gelatinösen Darminhalt dieser operierten Tiere höher als in normalem. Der Gesamt-N war hier im ersten und im letzten Abschnitt nahezu gleich hoch. Er ist im Gesamtbetrage dieses eigentlichen Darmsekrets nur etwa $\frac{1}{3}$ von dem des Darminhaltes beim n. Tiere. Die Veränderungen, die er bei diesem von einem Abschnitt zum anderen erleidet, sind nach dem Gesagten unabhängig von solchen des eigenen Sekrets. Daß in der Zeit zwischen der Operation und der Entnahme der Darmabschnitte keine Atrophie der Darmschleimhaut eingetreten ist, wurde durch histologische Unters. erwiesen. — Aus der Gesamtunters. wird geschlossen, daß in den letzten Teilen des Dickdarmes weder Spaltung, noch Absorption von

Eiweißsubstanzen oder Fetten erfolgt, während die anorganischen Substanzen (W. und Salze) absorbiert werden. (Arch. d. Farmacol. sperim. 22. 353—76. 15/11. 1916. Perugia. Inst. f. allg. Chemie u. Inst. f. Pharmakol. d. Fr. Univ.) SPIEGEL.

Dario Maestrini, *Beitrag zur Kenntnis der Enzyme des Dickdarmes*. Die bisherigen Forscher sind zu entgegengesetzten Ergebnissen gelangt. Die einen wollen im Blinddarm und im ersten Teile des Colons wichtige Verdauungsvorgänge (Proteolyse, Lipolyse und Inversion des Rohrzuckers) nachgewiesen haben, die anderen nur die letzte. Aus der chemischen Unters. des Inhaltes der verschiedenen Colonabschnitte (vgl. vorst. Ref.) konnte man schließen, daß in den ersten Dickdarmabschnitten ein Ferment ist, das N-Substanzen verdaut, vielleicht auch ein solches, das die Fette emulgiert. Es wurde nun versucht, die Fermente direkt nach verschiedenen Methoden nachzuweisen. Als beste zeigte sich Einführung von Gasesäckchen mit einer gewogenen Menge Substanz am Beginn des Colons und Rückwägung, nachdem sie aus dem Mastdarm ausgetreten waren; bei eingehenderen Verss. wurden die Säckchen in bestimmte Teile des Colons eingeführt, an dieser Stelle befestigt und nach bestimmter Zeit wieder entfernt. Die Verss. wurden an Hunden, Katzen, Kaninchen ausgeführt. Dabei ergab sich ein gewisser Abbau von Fibrin und Glutin, hauptsächlich im ersten Abschnitt, geringer im zweiten, ganz gering im letzten. Bei diesen Verss. war aber die Wrkg. von Bakterien nicht ausgeschlossen. Es wurden deshalb noch gleiche Verss. angestellt in isolierten Darmschlingen, die von Faeces befreit und möglichst sterilisiert waren. Die Ergebnisse waren die gleichen. — Es wurden ferner der aus THIRYScher Fistel beim Hunde gewonnene Saft und Extrakte aus der Schleimhaut der verschiedenen Abschnitte beim Schaf im Reagensglase bzgl. ihrer Wirksamkeit auf verschiedene Substrate geprüft. Das Gesamtergebnis ist: Im ersten Colonabschnitt sowohl der Pflanzen-, als der Fleischfresser spielen sich andere Vorgänge ab als in den folgenden Abschnitten. Es scheint darin kein Ferment von Trypsin- oder Pepsinwrkg. vorhanden zu sein, wohl aber ein erepsinartiges, das vielleicht außer Fibrin auch Glutin teilweise zu hydrolysieren vermag. Im ersten Abschnitt findet sich ferner beim Hund, nicht aber beim Schaf, eine Lipase und bei beiden ein Ferment, das Stärkekleister spaltet. In den letzten Abschnitten finden sich diese Fermente nicht, während Invertin in allen vorkommt. (Arch. d. Farmacol. sperim. 22. 391 bis 416. 417—28. 1.—15/12. 1916. Perugia. Inst. f. allg. Chemie u. Inst. f. Pharmakol. d. Fr. Univ.) SPIEGEL.

Julius Pohl, *Über den Purinstoffwechsel nach Giften*. Die älteren Stoffwechselverss. sind ohne Berücksichtigung des Allantoins angestellt. Nachdem dieses als Endprod. des tierischen Stoffwechsels erkannt ist, blieb die Lücke auszufüllen. Bei den unter Mitwirkung von Frl. **M. Rawicz** ausgeführten Bestst. wurde im wesentlichen die Hg-Acetatmethode von WIECHOWSKI benutzt. Verss., das Verf. durch Entfernung des störenden Harnstoffs mit Formalin und H_2SO_4 zu verbessern, führten nicht zum Ziele, da sich herausstellte, daß Allantoin mit CH_2O in wechselnden Mengen, besonders in der Wärme, Verb. eingehen kann und sich dadurch der Hg-Fällung entzieht. Dagegen kann die Anwendung von H_2S umgangen werden, wenn man mit Grünfütter genährte Kaninchen oder Hunde bei Cl-armer Kost benutzt. Bzgl. des Einflusses auf die Ausscheidung von Allantoin, teilweise auch auf die von Harnsäure wurden geprüft Halogensalze, $CaCl_2$ (—), As_2O_3 (+), $PbCO_3$ (+), Malonsäure, $NaCN$ (+), Bzl., C_6H_5Br (+), Salicylsäure (nur Harnsäure +), Atophan, Pilocarpin, Morphin (+), Chinin, Colchicin (nur Harnsäure +), Adrenalin (zuweilen +), β -Imidazolyläthylamin. Während die Steigerung des Gesamt-N sich leicht hervorrufen ließ, scheint der Nucleoproteinstoffwechsel, wie

er durch die Best. von Allantoin und Harnsäure gemessen werden kann, schwer erregbar. Nur bei den mit + (Steigerung), bezw. — (Verminderung) versehenen Substanzen wurde eine Änderung, übrigens durchaus nicht in allen Verss., festgestellt. — *Schilddrüsensubstanz* vermindert die Ausscheidung von Allantoin und Harnsäure, selbst wenn diese von außen zugeführt wird, während Adrenalin, wie angegeben, häufig steigert. Diese Verschiedenheit bedarf noch weiterer Aufklärung, einige orientierende Verss. bzgl. des Mechanismus der Adrenalinwrkg. sind bereits angeführt. (Biochem. Ztschr. 78. 200—23. 21/12. [8/10.] 1916. Breslau. Pharmakol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

K. Bode, *Zur Läuseplage*. Vf. weist darauf hin, daß nach den Unterss. von HALBERKANN der von SCHÜLKE u. MAYR hergestellte Kresolseifenersatz, welcher 54% freies Kresol enthält, bei der Vertilgung von Läusen und Nissen besser wirkt, als die Kresolseifenlg. und auch bedeutend besser als die Carbolsäure. (Apoth.-Ztg. 31. 607—8. 13/12. 1916.) DÜSTERBEHN.

T. A. Venema, *Über die phagocytosebefördernde, bezw. vermindernde Wirkung von Substanzen*. Vf. führt die sehr auseinandergehenden Ansichten verschiedener Autoren über den Einfluß gewisser Substanzen auf die Phagozytose auf die Mängel der angewandten Methoden zurück. (Dtsch. med. Wochenschr. 43. 40—41. 11/1. Groningen.) BORINSKI.

Gustavo Leone, *Über die giftige Wirkung des Salicylsäuremethylesters*. Wie auch andere Autoren, stellte Vf. fest, daß Pflanzenfresser (Kaninchen und Meerschweinchen), da sie die Salicylsäure leichter ausscheiden, auch Methylsalicylat als solches und in Form von Wintergreenöl besser, d. h. in höherer Gabe, vertragen als Hunde. Die Ausscheidung beginnt zwar bei Kaninchen etwas später als bei Hunden (15 gegen 10 Minuten nach Anwendung), ist aber bei ihnen in 3—4, bei Meerschweinchen in 2—3 Tagen beendet, während sie bei Hunden sich durch 6—8 Tage hinzieht. Die giftige Gabe für je 1 kg Körpergewicht beträgt bei Hunden innerlich 2,05—2,15 g, subcutan ebenso, bei Kaninchen innerlich 2,75—2,85 g, subcutan 4,25—4,35 g, bei Meerschweinchen subcutan 2,70—2,75. Der Ester ist damit, in Anbetracht des hohen Salicylsäuregehaltes, das wenigst giftige aller bisher erforschten Salicylsäurederivate, abgesehen von Novaspirin beim Kaninchen. Bis zu 1 g für 1 kg ruft er auch beim Hunde, vom Magen aus gegeben, kein Erbrechen hervor. Ob der Ester als solcher ausgeschieden oder gespalten wird, ließ sich durch FeCl₃-Rk. nicht entscheiden, da er selbst Violettfärbung damit gibt. Die histologische Unters. ergab als Wrkg. des Esters starke u. ausgedehnte Hyperämie aller Organe, besonders des Gehirns und der Organe der Brusthöhle, namentlich der Lungen, die deshalb während der praktischen Anwendung beobachtet werden müssen. Mit dieser als neuroparalytisch zu bezeichnenden Hyperämie sind vielfache Hämorrhagien verbunden. Das Ödem, das schließlich aus den Störungen des Kreislaufs sich ergab, war die letzte Ursache des Todes durch Asphyxie. Weitgehende Veränderungen erleiden auch die roten Blutkörper; dies zeigt sich darin, daß sie sich mit Anilinfarben erst nach viel längerer Zeit als sonst und unvollkommen färben. Die Hyperämien in Nieren und Lungen sind um so beträchtlicher, je länger die Dauer der Behandlung, und je höher die Gabe war. Für die therapeutische Anwendung von Belang ist die Tatsache, daß die Substanz auch nach innerlicher Anwendung verhältnismäßig kleiner Gaben stets in die Synovia gelangt war. (Arch. d. Farmacol. sperim. 22. 327—52. 1/11. 1916. Napoli. Inst. f. Pharmakol. u. Therap. der Kgl. Univ.) SPIEGEL.

Gustavo Leone, *Einfluß des Salicylsäuremethylesters auf die Erzeugung der Galle.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei einer Hündin mit Gallenfistel steigerte Methylsalicylat per os am Tage der Anwendung, subcutan am folgenden Tage die Gallenmenge, um so mehr, je höher die Gabe war. Nur nach hoher Gabe (1 g) dauerte die Vermehrung 2 Tage an. Der Gehalt an Trockensubstanz u. Asche ist dabei prozentual vermindert, aber in geringerem Grade, als die Menge gesteigert ist, so daß für den absol. Gehalt sich noch Vermehrung ergibt. Viscosität und Oberflächenspannung sind erheblich vermindert und kehren nur allmählich zur Norm zurück. Die gleiche Art des Rückgangs gilt für osmotischen Druck und Leitfähigkeit, die durch das Salicylat zunächst gesteigert werden. Für das Verhältnis zur gereichten Gabe u. für die Zeit und Dauer des Auftretens dieser Veränderungen gilt das gleiche, wie für die Vermehrung der Gallenmenge. Ausscheidung des Salicylats mit der Galle zeigte sich stets nach der oralen Verabreichung, nach subcutaner nur bei Anwendung von 1 g, stets nur am Tage der Anwendung. Der Ester kann, ebenso wie Nalicylat u. Aspirin, als wahres Cholagogum bezeichnet werden. (Arch. d. Pharmacol. sperim. 22. 377—84. 385—90. 15/11. u. 1/12. 1916. Napoli. Inst. f. Pharmakol. u. Therapie der Kgl. Univ.) SPIEGEL.

J. A. Waddell, *Die Pharmakologie der Samenbläschen.* Frisch ausgeschnittene Samenbläschen von Ratte u. Meerschweinchen zeigen, in O₂-haltiger RINGERScher oder TYRODEScher Lsg. bei Körpertemp. suspendiert, rhythmische Kontraktionen. Diese werden, ebenso wie der Tonus, gesteigert durch *Epinephrin*, *Mutterkorn*, *Hydrastis*, *Nicotin*, *Pilocarpin*, *Arecolin* und *BaCl₂*. *Atropin* wirkt dem Nicotin, *Pilocarpin* und *Arecolin* antagonistisch. Man kann aus diesen Beobachtungen schließen, daß die Samenbläschen der genannten Tiere sowohl parasymphatische, als sympathische motorische Innervierung besitzen. (Journ. Pharm. Therap. 9. 113—20. Nov. 1916. Pharmakol. Lab. der Univ. von Virginia.) SPIEGEL.

David I. Macht, *Wirkung von Opiumalkaloiden auf die Hodengänge.* Im Anschlusse an die Unterss. über die Pharmakologie des Harnleiters (Journ. Pharm. Therap. 8. 155. 261; C. 1916. II. 233. 505) hatte Vf. auch solche über das Vas deferens und andere Samengänge angestellt. Die kürzliche Veröffentlichung von WADDELL (Seite 22; vgl. auch vorst. Ref.) gibt Anlaß, die Beobachtungen über Einw. der Opiumalkaloide auf Vas deferens, Ejaculationsgänge und Samenbläschen bekanntzugeben. *Morphin* u. die Phenanthrengruppe der Opiumalkaloide steigern bei ihnen Tonus und Kontraktionen, während *Papaverin* und die Isochinolingruppe den Tonus verringern und die Kontraktionen aufheben. Bei Einw. der Gesamtalkaloide herrschen die Wrkkg. von *Narcotin* u. *Papaverin* auf den glatten Muskel vor. Diese Erscheinungen scheinen beim intakten Tier ebenso zu gelten, wie an den ausgeschnittenen Organen. (Journ. Pharm. Therap. 9. 121—27. Nov. [13/10.] 1916. Baltimore. Pharmakolog. Lab. des JOHNS HOPKINS-UNIV. u. JAMES BUCHANAN BRADY-Urolog. Inst.) SPIEGEL.

J. Morgenroth, *Zur Kenntnis der Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und chemotherapeutischer Wirkung.* Eine zusammenfassende Darstellung der Forschungsergebnisse über die chemotherapeutischen Funktionen der *Chinaalkaloide*, mit besonderer Berücksichtigung des Gebietes der Pneumokokkeninfektion (vgl. MORGENROTH und TUGENDREICH, Berl. klin. Wehschr. 53. 794; C. 1916. II. 506). (Berl. klin. Wehschr. 54. 55—63. 15/1. Aus d. bakter. Abt. d. pathol. Inst. d. Univ. Berlin.) BOBINSKI.

U. Lombroso, *Über die Umwandlung von Glucose in überlebenden Organen. I. Einwirkung von Darmgewebe auf in ihm kreisende Glucose.* Aus den mit Hunden

angestellten Verss. ergab sich, daß beim Kreisen von Glucose, gel. in TYRODScher Lsg. oder defibriertem Blut, im Darmsegment eine Glucoseabnahme bis zu 50%, bemerkbar ist. Der Gehalt an Kohlenhydraten nimmt hierbei im Gewebe allgemein zu, jedoch nicht in dem Maße, wie Glucose verschwindet. Das Reduktionsvermögen des Blutes nahm bei den Verss. mit defibriertem Blut stärker ab als bei TYRODScher Lsg., auch war der Glucoseschwund schneller bemerkbar. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 25. II. 390—95. 19/11. 1916.) GRIMME.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Alexander Kossowicz, *Die landwirtschaftliche und technische Verwertung der Mikroorganismen*. In einem Vortrag bespricht Vf. die Verwertung der Bakterien und Pilze in der Landwirtschaft und Technik. (Vorträge des Vereins zur Verbreitung naturwissenschaftl. Kenntnisse in Wien. [22/3. 1916.] 28 Seiten. Sep. v. Vf.) SCHÖNFELD.

Luciano Pigorini, *Über einige mögliche Verwendungen des Sericins in der industriellen und Laboratoriumstechnik*. Gelegentlich biochemischer Verss. fiel die Leichtigkeit auf, mit der warm bereitete Lsgg. von Sericin bei Abkühlung gelatinieren. Dies erfolgt noch in recht verd. Lsgg. (vgl. BONDI, Ztschr. f. physiol. Ch. 34. 481; C. 1902. I. 763), und die entstandene Gelatine verflüssigt sich erst wieder bei ziemlich hoher Temp. Diese Eigenschaften ließen an Verwendung als Ersatz der gewöhnlichen Gelatine, beispielsweise für photographische Platten und für Nährböden, denken. Über letztere Verwendung wird vorläufig nur auf Grund einiger Verss. angegeben, daß die Sericinelatine sich gut zur Züchtung von Bakterien zu eignen scheint. Für photographische Platten besitzt sie erhebliche Vorzüge vor den gewöhnlichen. Die Emulsion mit AgBr gelang gut bei Anwendung von nur 2% Sericin statt 8% Gelatine nach EDER. Die Platte ist widerstandsfähiger gegen höhere Temp., daher in w. Ländern verwendbar. Die entwickelten und gewaschenen Negative trocknen sehr schnell. (Arch. d. Farmacol. sperim. 22. 321—26. 1/11. [20/9.] 1916. Padova. Königl. bacolog. Vers.-Stat.) SPIEGEL.

Charles Richet und Henry Cardot, *Einfluß schwacher und kurzer Temperaturerhöhungen auf den Verlauf der Gärungen*. Die Verss. erstreckten sich auf das Milchsäureferment, und die Änderung des Gärungsverlaufes wurde durch Best. der gebildeten Säure gemessen. Es ergab sich nach 5 Minuten langem Erwärmen auf 57—58° eine Verminderung um mehr als 50% und selbst bei Herabgehen mit der Erhitzungstemp. auf 52° und mit der Erhitzungsdauer auf $\frac{1}{2}$ Minute noch eine sehr merkbare Schwächung. Noch bedeutender ist die Wrkg., wenn die kurzdauernde Erwärmung wiederholt angewendet wird. Anscheinend wird dadurch auch die Wrkg. schwach antiseptischer Fll. sehr erheblich verstärkt. In Anbetracht dessen, daß pathogene Keime weniger widerstandsfähig gegen höhere Temp. sind, als das Milchsäureferment, wird Nutzbarmachung der beobachteten Erscheinungen für die Wundbehandlung empfohlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 954—59. 26/12. 1916.) SPIEGEL.

Carl Neuberg und Eduard Färber, *Über das Vorkommen emulsinartiger von den Hefezellen abtrennbarer Fermente in den untergärigen Hefen, sowie das Fehlen von Myrosin in Berliner Ober- und Unterhefen*. Der Macerationssaft aus untergäriger Münchener Trockenhefe (SCHRODER) zerlegt Amygdalin vollständig, muß also alle drei nach AULD dazu erforderliche Fermente (Amygdalase, Prunase und Oxynitrilase, enthalten. Er spaltet ferner solche wahre β -Glucoside, die durch

frische englische Oberhefe zerlegt werden (*Arbutin*, *Salicin*). Dagegen ist er unwirksam gegenüber Senfölglycosiden, wie *Sinigrin*, das auch durch frische untergärrige und obergärrige Berliner Hefe — frische Münchener Hefe stand nicht zur Verfügung — entgegen einer Angabe BOKORNYS nicht zerlegt wird, wenigstens nicht in Ggw. von Thymol. (Biochem. Ztschr. 78. 264—72. 21/12. 1916. Berlin-Dahlem. Chem. Abt. des Kaiser WILHELM-Inst. f. experim. Therapie.) SPIEGEL.

Wilhelm Kulka, *Ein einfacher Differentialnährboden für die Typhus-Paratyphusgruppe*. Das Verf. stützt sich auf die Eigenschaft der Paratyphus-B-Gruppe, in eiweiß- (bzw. pepton-) haltigen Nährmedien Alkali zu bilden und auf das verschiedene Gärungsvermögen der in Betracht kommenden Keime gegenüber Traubenzucker. Der Nährboden wird folgendermaßen hergestellt: Zu 50 ccm gewöhnlichem Nähragar (aus Fleischwasser, 0,5% NaCl, 1% Pepton bestehend) werden 0,25 g Traubenzucker, in wenigen ccm destilliertem W. gelöst, zugesetzt und im Erlenmeyerkölbchen sterilisiert. Traubenzucker und Agar werden erst nach der Sterilisation vereinigt. Zur fl. Agarlsg. werden 5 ccm Lackmuskultur hinzugefügt. Dann wird durch Zusatz von 10%ig. Sodalsg., bzw. Essigsäure neutralisiert, über den blauvioletten Umschlagpunkt hinaus noch 2 Tropfen der Sodalsg. zugegeben und in üblicher Weise abgefüllt. Das Resultat in Schüttelkultur ist nach 12, besser nach 14—18 Stdn. gut sichtbar. Typhus: Farbe des Nährbodens: weinrot, untere Schicht des Nährbodens später gelblich. Gasbildung: keine. — Paratyphus A: Farbe: weinrot, Gasbildung: schwach, aber deutlich. — Paratyphus B: Farbe: oberste Schicht blaurot, sonst gelblich, fast farblos, Gasbildung: stark. — Enteritis GÄRTNER: wie Paratyphus B. — Bacter. Coli: Farbe: oberste Schicht blaurot, sonst weinrot, Gasbildung: stark. — Bac. Dysenteriae (FLEXNER, KRUSE etc.): Farbe: weinrot, Gasbildung: keine. (Münch. med. Wchschr. 64. 32—33. 2/1. Aus dem Groß. Epidemielab. Nr. 7 der K. K. Landwehr.) BORINSKI.

Alfred Trawiński, *Über das Vorkommen von Bakterien der Typhus-Coligruppe im Darminhalt gesunder Schweine, zugleich ein Beitrag zur Differenzierung der Bakterien der engen Paratyphus B-Gruppe*. Vom Darminhalt 500 gesunder Schweine wurden 26 Stämme gezüchtet, die nach dem Kolonietypus, biologischem Verhalten, der Agglutination wie auch teilweise der Pathogenität in drei Gruppen zerfallen. Zwei Stämme gehörten zur engen Paratyphus-B-Gruppe u. konnten mit dem Bac. suipestifer identifiziert werden. Acht Stämme wichen im biologischen Verhalten von den Vertretern der engen Paratyphus-B-Gruppe nur insofern ab, als sie Sorbit nicht vergoren; serologisch zeigten sie eine Verwandtschaft mit dem Bacterium Aertryk (de Nobele) und zum Teil auch mit Bac. suipestifer. 62,5% dieser Stämme waren für weiße Mäuse pathogen. Sie bildeten Indol u. waren als paratyphusähnliche Stämme aufzufassen. 16 Stämme waren als Pseudoparatyphusstämmen zu bezeichnen. — Die Vertreter der engen Paratyphus-B-Gruppe lassen sich auf Grund morphologischer, biologischer und serologischer Eigenschaften wie auch der Pathogenität voneinander nicht unterscheiden. Dagegen ist eine Trennung durch den Kolonietypus möglich. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 83. 117—76. 10/1. Aus dem bakter. Feldlab. der Filiale Nr. 1 der K. K. Salubritätskommission Nr. 5.) BORINSKI.

J. Beauverie, *Untersuchungen über den Einfluß des osmotischen Drucks auf die Bakterien. Fall des Cholera vibrio*. Züchtet man den Cholera vibrio in gewöhnlicher Nährbrühe und in solcher mit verschiedenen Zusätzen von NaCl, so findet sich die Entw. am frühesten bei jener. Nach 24 Stdn. zeigen alle Proben bis zu 50‰ NaCl einen Schleier, am stärksten die mit 30‰. In den nächsten Tagen nehmen die

Unterschiede noch zu, besonders, wenn man von einer schon an höhere NaCl-Konzentration gewöhnten Kultur ausgeht. Doch zeigen die Kulturen mit höherem NaCl, 30‰ u. 50‰ frühe Alterserscheinungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 494—97. 30/10. [23/10.*] 1916.) SPIEGEL.

J. Beauverie, *Neue Versuche über den Einfluß, den der osmotische Druck auf die Bakterien ausübt*. Der Einfluß wurde in der Weise geprüft, daß wachsende Mengen NaCl einer Kulturfl., wie Fleischbrühe, zugesetzt wurden. Untersucht wurden Mikroben des Darms, des Eiters, der Haut u. solche, die frei in der Natur vorkommen. Die Darmbakterien [*Choleravibrio* (vgl. vorst. Ref.), *Eberthscher Bacillus*, *Bact. coli*] ertrugen leicht bis 50‰ NaCl mit einem Optimum bei ca. 30‰, ebenso *Staphylococcus pyogenes aureus*. Der *Unnasche Mikrokokkus* paßt sich an 300‰ und wahrscheinlich auch mehr an. *Bac. subtilis* gibt nach einer gewissen Hemmung noch einen dichten, aber von feinen Flüssigkeitströpfchen durchsetzten Schleier bei 100‰, während der ebenfalls frei lebende *Bac. mycoides* schon bei 30‰ nur noch nach mehrtägiger Verzögerung ein spärliches Wachstum in der Brühe zeigt. Im allgemeinen scheint die Verträglichkeit mit der gewöhnlichen Aufenthaltsart der Art in Verb. zu stehen. Dieses Verhältnis wird modifiziert für aerophile Mikroben, besonders für den streng aeroben *subtilis*, durch das Aufsteigen an die Oberfläche, das durch die höhere D. der Fl. begünstigt wird; die vermehrte D. kann an sich günstig wirken, z. B. bei dem fakultativ anaeroben *Bac. pyogenes*, bei dem die stärkere Vermehrung auch eintritt, wenn die Oberfläche der Fl. mit einer Schicht Vaselineöl bedeckt wird.

Die Gewöhnung mancher Bakterien, namentlich gewisser Arten von der Haut, an hohe Salzkonzentrationen läßt eine Veränderung der üblichen Nährböden im Sinne höherer molekularer Konzentration für die Züchtung solcher Arten ratsam erscheinen. Diese Änderung hat, wenn sie vertragen wird, einige Wrkgg. auf die Tätigkeit der Mikroorganismen. Die B. der Sporen kann beschleunigt werden (Fall des *Bac. subtilis*), die Widerstandsfähigkeit gegen Erhitzen erhöht werden (*Choleravibrio*). Schon an konz. Lsgg. gewöhnte Mikroben vertragen leichter auch noch höhere Konzentrationen. Auch kann die Gewinnung von *Endotoxinen* begünstigt werden. Vielleicht findet sich in dieser Art der Züchtung ein Mittel zur Schwächung der Virulenz. Biologisch scheint die Konzentration des Nährbodens einer der Faktoren zu sein, die die Zellteilung begünstigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 769—72. 11/12. [4/12.*] 1916.) SPIEGEL.

E. Bachmann, *Ein kalklösender Pilz*. Vf. untersuchte einen auf verschiedenen Flechtenarten als Schmarotzer lebenden Pilz, *Pharcidia lichenum* (Arn.); auf Solnhofener Dachplattenkalk lebt sie als Saprophyt in kleinen, reichlich fruchtenden Lagern. Sie gehört zu den Felshaftern oder kalklösenden Felsanwohnern. Die kalklösenden Eigenschaften der *Pharcidia* sind sehr gering, ihre Hyphen sondern demnach die kalklösende S. nur in minimalen Mengen ab. Die Hyphen flechtenbildender Pilze beziehen die den Kalk lösende S. hauptsächlich von ihren Gonidien. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 34. 581—91. 23/11. [15/10.] 1916.) SCHÖNFELD.

A. Paillot, *Neue Mikroben als Parasiten des Maikäfers*. Die Coccobacillensepticämien (vgl. S. 260) scheinen die Hauptursache der natürlichen Sterblichkeit bei den Maikäfern zu sein; im Blute der infizierten Tiere findet man aber häufig eine zweite Infektion der durch die Coccobacillen zugesellt. Dreierlei derartige Bakterienassoziationen fanden sich bei Käfern des Plateaus von Sathonay: 1. *Bacillus melolonthae non liquefaciens* β und ein GRAM-fester Diplococcus. — 2. *Bac. melolonthae liquefaciens* und ein GRAM-fester Diplobacillus. — 3. Derselbe Cocco-

bacillus u. ein dicker, sporentragender Bacillus, der GRAM-Färbung schlecht hält. Die aus 1. und 2. isolierten Diplokokken, bezw. Diplobacillen, zu deren Züchtung sich besonders die T-Brühe (die von TRUCHE zur Züchtung des Pneumococcus empfohlene) eignet, stimmen in vielen biologischen u. biochemischen Eigenschaften überein, sind aber morphologisch sehr verschieden, so daß es sich empfiehlt, sie zu besonderen Gattungen zu stellen als *Diplococcus melolonthae* und *Diplobacillus melolonthae*. Der Bacillus der Assoziation 3., als *Bac. hoplosternus* bezeichnet, ähnelt in der Form dem *Bac. subtilis* u. *Bac. anthracis*, wächst aber in Nährbrühe, die er von 7 Stdn. an bei 37° trübt, ohne B. von Schleier. Er ist langsam beweglich, besitzt zahlreiche peritriche Geißeln. Die Sporen, auf Agar gegen den dritten Tag auftretend, sind zentral, eiförmig, trotz ziemlich dicker Wandung empfindlich gegen Hitze. Bei 60° widerstehen sie $\frac{1}{2}$ Stde., bei 100° werden sie in 1 Minute abgetötet. Der Bacillus ist sehr pathogen für Maikäfer und die Raupen von *Vanessa urticae*, tötet aber nicht regelmäßig diejenigen von *Lymantria dispar*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 772—74. 11/12. 1916.) SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hartwig Klut, *Über eisenauflösende Wässer*. Aus den mitgeteilten Verss. geht hervor, daß auch luftfreie Leitungswässer, die keine „aggressive“, aber freie Kohlensäure enthalten, eisenauflösend wirken können. Bei derartigem W. ist es von Vorteil, wenn sie etwas Luftsauerstoff enthalten, weil dann das anfangs in Lsg. gegangene „Rohreisen“ durch den Sauerstoff wieder als Eisenhydroxyd ausgeschieden wird. Alle WW., die keine aggressive Kohlensäure besitzen, aber die Eigenschaft haben, allmählich an der Innenwandung der Leitung feine Ablagerungen zu erzeugen, wirken hierdurch rohrschützend. Im allgemeinen haben WW. mit einem höheren Gehalt an Calciumbicarbonat die Fähigkeit, durch B. von Rohrbelägen diese Schutzwrkg. hervorzurufen. Auch WW. mit viel organischen, kolloidalgelösten Substanzen können durch B. einer Schleimschicht Rohrschutz bewirken. Ähnlich wirken manche Gallertbakterien. (Hygien. Rdsch. 26. 797—802. 15/12. 1916. Kgl. Landesanstalt f. Wasserhygiene. Berlin-Dahlem.) BORINSKI.

Karl Süpfle, *Grotan als Desinfektionsmittel*. (Vgl. Münch. med. Wchschr. 61. 2017.) Aus den beschriebenen Verss. geht hervor, daß 0,4%ige Grotanlsgg. für alle Zwecke der Desinfektionspraxis an Stelle einer 2%ig. Lysollsg. benutzt werden können. Sie sind zur Händedesinfektion, für chirurgische Zwecke u. im Seuchendienst vorzüglich geeignet. Reizempfindungen wurden niemals beobachtet, solange die Konzentration 0,5% nicht überstieg. Die fertige Lsg. hat die Neigung, zu verhärten, u. büßt bei längerer Aufbewahrung einen ständig zunehmenden Teil ihrer Desinfektionskraft ein. Ferner wurde beobachtet, daß die Desinfektionswrkg. wss. Grotanlsgg. im diffusen Licht rascher abnimmt als im Dunkeln, bei reichlichem Luftzutritt rascher als bei geringem. (Münch. med. Wchschr. 64. 35—36. 2/1. Aus dem Hygien. Inst. der Univ. München.) BORINSKI.

F. Strassmann, *Kohlenoxydvergiftung und Verbrechen*. Kohlenoxydvergiftungen, zu denen auch die Leuchtgasvergiftungen gehören, sind häufig die Ursachen von Todesfällen, die durch die Leichenöffnung nicht völlig geklärt werden. Die Unters. auf CO soll darum nie unterlassen werden. Es wird die gleichzeitige Anwendung von folgenden 4 Methoden empfohlen: 1. Die Spektralunters. — 2. Die HOPPE-SEYLERsche Natronprobe. — 3. Die Tanninprobe nach KUNKEL. — 4. Die von KATAYAMA angegebene Rk. mit Essigsäure u. Schwefelammonium. Zum Vergleich

ist stets eine Kontrolle mit normalem Blut anzustellen, das man sich nötigenfalls aus dem Kohlenoxydblut durch Schütteln herstellen kann. Eine Reihe von Vergiftungen durch Leuchtgas wird geschildert. (Berl. klin. Wchschr. 54. 3—6. 1/1.)

BORINSKI.

Paul Ujlaki, *Beobachtungen bei Gasvergiftungen*. Die Gift- oder Reizgase, welche als Kampfmittel verwendet werden, wirken reflektorisch auf die Medulla oblongata durch in der Bronchialschleimbaut verlaufende autonome Nerven. Vielleicht wird auch das motorische Zentrum gereizt. Man kann ein Schok- und ein Kollapsstadium unterscheiden. Im Schok arbeitet das Herz noch genügend, im Kollaps ist es bereits erschöpft. Therapeutisch wird gegeben: im Schok 0,001 g Atropin. sulf. subcutan und Herzstimulanzen (kein Kaffein, Adrenalin); im Kollaps aber Koffein 0,2—0,3; Campheräther oder 1 : 1000 Adrenalin 0,5—1,0 ccm, warme Packungen, künstliche Atmung, Hautreize, Herzmassage. (Münch. med. Wchschr. 64. 37. 2/1.)

BORINSKI.

E. Philippe, *Zur Frage der Haltbarmachung von Milch durch Formaldehydzusatz*. Es sollte festgestellt werden, für wie lange eine Milchprobe durch Zusatz von 1 ccm Formaldehydzusatz von 35% auf 1 l Milch bei kühler Lagerung in dem Sinne haltbar gemacht werden kann, daß die Ergebnisse der üblichen Bestst. als mit der üblichen Beschaffenheit der Milch übereinstimmend angesehen werden dürfen. Es zeigte sich, daß man unter diesen Bedingungen eine Milchprobe auf die Dauer von wenigstens 2 Monaten genügend unverändert erhalten kann. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 7. 390—94. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes [Vorstand: F. SCHAFFER].)

RÜHLE. I

André Arnoux, *Über den mechanischen Schutz und die Konservierung der Eier*. Beide Ziele werden erreicht durch Umwicklung des Eies mit Stoffstreifen od. dgl., die zuvor mit einem erhärtungsfähigen mineralischen Klebstoff, am besten Wasser-glas, getränkt wurden. Frisch gelegte Eier, so behandelt, waren noch nach einem Monat trotz weiter Transporte unter ungünstigen Verhältnissen von ganz frischen nicht zu unterscheiden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 721—22. 4/12. [27/11.*] 1916.)

SPIEGEL.

R. Perotti und F. Bernardini, *Über den Zusammenhang zwischen der Entwicklung des „Weinschimmels“ und der Wässerung des Weines*. Die Unterss. der Vf. beruhen auf dem Studium der Lebensbedingungen des Weinschimmels, *Mycoderma vini*, welcher zu seiner Entwicklung die Glucose und Monosaccharide des Weines benötigt. Es galt festzustellen, ob mit der Wässerung, also der Verschlechterung der Lebensbedingungen ein Abfall des Schimmelwachstums gleichläuft. Die Anordnung der Verss. war folgendermaßen: Von dem klarfiltrierten Weine werden 9 Verdünnungen mit je um 10% steigendem Wassergehalte hergestellt. Je 50 ccm Originalwein und der Verdünnungen werden in 10 sterile $\frac{1}{8}$ -Literkolben gegeben, mit 1 ccm einer Anzüchtung einer Reinkultur von *Mycoderma vini* besät und nach Verschuß mit Watte 5 Tage im Thermostaten von 28° gehalten. Die gebildeten Schimmelkulturen werden auf gewogenen Filtern gesammelt, ausgewaschen und 1 Stde. bei 110° getrocknet und gewogen. Die erhaltenen Werte werden in eine Kurventabelle eingetragen. Es ergab sich die interessante Tatsache, daß bei einer Wässerung von 10% eine geringe Steigerung der Schimmelausbeute bemerkbar ist, welche von 20—50% rapide steigt, um dann von 50—90% allmählich abzuklingen. War der Wein gewässert gewesen, so muß der Vergleich der entstehenden Kurve mit der Originalprobe wertvolle Anhaltspunkte für den Grad der Wässerung geben. (Staz. sperim. agrar. ital. 49. 437—96.)

1916. [September 1915.] Rom. Lab. für landwirtschaftl. Bakteriologie und städtisches chem. Lab.) GRIMME.

Alexander Kossowicz, *Über Fleischgemüsekonserven*. (Vgl. Wiener tierärztl. Wochenschr. 3. 81; C. 1916. II. 69.) Die Herst. von Fleischgemüsekonserven erfolgt in ähnlicher Art, wie die der Fleischkonserven. Die Sterilisation der Fleischgemüsekonserven erfolgt am zweckmäßigsten, einen Büchseninhalt von 250 ccm vorausgesetzt, bei einem Druck von $1\frac{1}{4}$ Atm. und 60 Min. Sterilisationsdauer, davon 45 Min. unter vollem Druck, und darf in keinem Falle kürzer als 55 Min., davon 40 Min. unter vollem Druck dauern. Bei größeren Büchsen ist die Sterilisationsdauer entsprechend zu erhöhen. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhygiene 27. 4 Seiten. 1916. Techn. Hochschule Brünn u. Wien u. Tierärztl. Hochschule Wien. Sep. v. Vf.) SCHÖNFELD.

J. C. Blake, *Über die Verdaulichkeit von Brot*. Teil I. *Die Speichelverdauung in vitro*. (Vorläufige Mitteilung.) Die Spezifikation u. die Komplexität der Stärken ist bestätigt. Eine Anzahl Polysaccharide ist klar erkannt und unterschieden, die Existenz zweier neuer ist bestimmt. Die drei Hauptbestandteile der Stärke aus Cerealien sind *Amylocellulose* (Zellwände), *Amylopectin* u. *Amylose*. Die Amylose, im Gegensatz zu MAQUENNE u. ROUX (Ann. Chim. [8] 9. 179; C. 1906. II. 1727), wandelt sich durch die Speichelverdauung über *Amylodextrin* und *Erythro-dextrin* um, diese Dextrine werden aber so schnell verdaut, daß dieselben nur in Verdauungsgemischen mit sehr niedriger Enzymkonzentration (1:99) nachzuweisen sind. Ein bemerkbarer Betrag *Achroodextrin* geht bei der üblichen Speichelkonzentration in Lsg. Die Dextrine verschwinden unter den üblichen Bedingungen innerhalb 15 Minuten aus der Lsg., so daß der weitere Verlauf der Verdauung mittels Polarimeters verfolgt werden kann; die einzige dann optisch-aktive Substanz ist *Maltose*, wenn Maltose nicht von außen hinzugetreten ist. Da die *Amylose* zu diesem Zeitpunkt völlig verdaut ist, stellt die weitere Verdauung die Einw. auf *Amylocellulose* und *Amylopectin* und deren Hydrolyseprodd. dar. Bei langsamer Verdauung wird fast der gesamte Amylosebetrag nach Verlauf von 15 Minuten in Lsg. als *Erythro-dextrin* erhalten. Unter den üblichen Bedingungen muß demnach die Verdauung der Amylose fast augenblicklich erfolgen. *Rose-Amylose*, aus *Amylopectin* erhalten, wird vollständig innerhalb 4 Stdn. verdaut. Dieser Zeitpunkt ist allgemein als der Endpunkt der Stärkeverdauung betrachtet, *Rose-Amylose* ist mit *Erythro-dextrin* verwechselt. Die *Amylocellulose* (Zellwände) wird erst nach 24 Stdn. verdaut. Die einzigen bemerkbaren Unterschiede des Verdauungsverhältnisses von Brot aus hartem oder weichem Weizen, mehr oder weniger als üblich fermentiert, kommen den relativen Mengen an vorhandenem Kleber zu. Der Grund der größeren Schmackhaftigkeit des hausbackenen Brotes wurde nicht ermittelt. Verdorbene Hefe ruft verschiedene bemerkenswerte Beeinflussungen hervor. Die Aktivität der Amylasen ist gegenüber geringen Temperaturänderungen oder Änderungen der Acidität, hervorgerufen durch die im Brot vorhandenen organischen Säuren nicht empfindlich, auch ist ihre Aktivität ihren Konzentrationen nicht proportional. Unter physiologischen Bedingungen muß der größte Teil der Amylose im Munde in Dextrine umgewandelt werden; dieselben werden dann wie das meiste *Amylopectin* und dessen Hydrolyseprodd. im Magen verdaut. Die Verdauung der *Amylocellulose* dürfte größtenteils erst in dem Darm stattfinden. Altes, an der Luft getrocknetes Brot wird sehr langsam verdaut, wenn nicht vorher der Kleber vollständig aufgeweicht wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1245—60. Juni. [14./3.] 1916. HANNEMANN Medical College and Hospital of Chicago.) STEINH.

R. O. Neumann, *Über Vollkornbrote und das neue Gross'sche Verfahren zur Herstellung von Vollkornbrot. (Nach Stoffwechselversuchen am Menschen.)* Die Verf., welche zur Nutzbarmachung der Kleie für die menschliche Ernährung angegeben worden sind, lassen sich ihrem Prinzip nach einteilen in die Dekortikation (das Entfernen der Fruchtschale oder das Enthülsen, Schälen etc.), das sogen. „Aufschließen“ der Kleie und die direkte Teigbereitung aus dem Korn. Zu den Dekortikationsverf. gehören das Steinmetzverf., die Vorschläge von TILL, UHLHORN u. a. Auf dem Aufschließen der Kleie beruhen die Verf. von SCHLÜTER, KLOPPER und FINKLER. Eine direkte Teigbereitung aus dem Korn stellen die Verf. von GELINCK, AVEDYK, SIMONS, SCHILLER und das neue Verf. von GROSS dar. Der Grundgedanke dieser Verf. ist, das Vermahlen des Getreides ganz auszuschalten, und das aufgeweichte Getreide direkt zu Teig zu verarbeiten. — Nach dem GROSS'schen Verf. wird das sogen. „Growittbrot“ hergestellt. Es ist ein Vollkornbrot, welches unmittelbar aus dem zu Teig verarbeiteten Roggenkorn nach Säuerung der M. gebacken wird. Es enthält mit Ausnahme der äußersten Hülle alle Bestandteile des Kornes. Das Prinzip des Verf. besteht darin, daß das Getreide nach sorgfältigem Waschprozeß in einem geeigneten App. von der cellulosereichen Fruchthaut befreit wird und darauf durch eine eigenartige Vorrichtung läuft, in der die Kleberzellen größtenteils zermahlt und zertrümmert werden. Das homogenisierte und äußerst fein zerkleinerte Mahlgut wird sofort mit Sauerteig angesetzt und in üblicher Weise verbacken. Der ganze Prozeß, bei welchem das Müllereiverf. völlig ausgeschaltet ist, nimmt 3—4 Stdn. in Anspruch. Der Hauptvorteil des Verf. liegt nach Vf. in der gründlichen Befreiung des Kornes von der Fruchtschale. Hierdurch wird dem Brot der unverdaulichste Teil entzogen. Die übrigen Gewebe, also Kleie ohne Fruchtschale, widerstehen weniger der Verdauung. Der gesamte Rohfasergehalt wird durch die Enthüllung erniedrigt, und dadurch die nicht resorbierbaren Teile im Kot vermindert. Die Eiweißverdauung wird gehoben, weil die die Resorption verhindernden holzigen Teile des Kornes nicht mehr vorhanden sind. Störungen im Darm, wie sie bei Broten aus ungeschältem Roggen durch Reizung angegeben werden, können kaum eintreten, weil die stimulierende Wrkg. der Cellulose fortfällt. Auf Grund der Ergebnisse seiner Stoffwechselvers. gelangt Vf. zu dem Urteil, daß das GROSS'sche Verf. einen wesentlichen Fortschritt auf dem Gebiete der Broterbereitung bedeutet und Vorzüge aufweist, die allen früheren Verf. fehlen. (Vrtljsschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] 53. 91—151. Hyg. Inst. der Univ. Bonn.)

BORINSKI.

A. D'Angremond, *Eine Untersuchung über die Entzündlichkeit von verschiedenen Tabakrassen der Anbauggebiete Semampir auf Mlessen.* Vf. hat eine größere Anzahl Tabakrassen auf ihre Brenndauer untersucht. Die Ergebnisse sind im Original tabellarisch zusammengestellt. (Proefstation voor Vorstenlandsche Tabak 24. 27—39. 1916. Sep.)

SCHÖNFELD.

Werckmeister, *Knochenmarkmehl zur Hebung der Volksernährung.* Vf. empfiehlt, das Knochenmark für menschliche Ernährungszwecke zu verwenden. Zu diesem Zwecke sollen die ganzen Knochen vermahlen werden. Eine Trennung des Knochenmarkmehles von den gemahlene Knochenkompakta hält Vf. nur für magendarmkranke Patienten erforderlich. (Dtsch. med. Wochenschr. 43. 19. 4/1. Wernigerode i. Harz.)

BORINSKI.

Die Schweizerische Weinstatistik, *Die Weine des Jahres 1915.* Zusammenstellung der Ergebnisse der zahlreichen Unters. der einzelnen Kantonslaboratorien.) (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 7. 398—426.)

RÜHLE.

B. Otto, *Jahresbericht der chemischen Versuchsstation der Kgl. Lehranstalt für Obst- und Gartenbau zu Proskau für das Jahr 1915* (vgl. C. 1916. I. 264). *Microbin* (*p*-chlorbenzoesaures Na) ist in 3 Tln. W. und in 65 Tln. A. l. Die wss. Lsg. reagiert neutral und gibt mit HCl, H₂SO₄, HNO₃, Oxal-, Essig-, Citronen-, Wein- und Äpfelsäure Ndd. der *p*-Chlorbenzoesäure. Mit FeCl₃ gibt die Lsg. einen Nd., der an der Luft braun wird; Pb-Acetat gibt einen weißen, AgNO₃ einen Nd. von AgCl. BaCl₂ und K₄FeCN₆ geben keine Fällungen. In den zur *Konservierung* dienenden Mengen wirkt es nicht gesundheitsschädlich. Bei der *Konservierung* von *Fruchtsäften* mit Microbin scheidet sich die S. (unl. in W.) aus, die bei sachgemäßer *Konservierung* und *Filtration* in den *Fruchtsäften* nicht mehr vorhanden ist. Die *Konservierung* mit 0,1% festem Microbin war stets eine vollständige. *Essigälchen* werden durch Microbin nicht abgetötet. — Vf. berichtete ferner über weitere vergleichende *Düngungsverss. bei Topfpflanzen* (Näheres im Original). — Die *Zus. einer Reihe von Gartenerdbeeren* ist nachstehend zusammengestellt:

	W. %	Trocken- substanz %	Invert- zucker %	S. (Äpfel- säure)	Asche %
Königin Luise	88,96	11,04	6,89	1,18	0,43
Sharplers' (humoser Sandboden)	87,54	12,46	—	1,18	0,38
Louis Gauthier (humoser Tonboden).	84,75 (90,94)	15,25 (9,06)	— (5,20)	1,14 (1,15)	0,52 (0,45)
Jucunda	89,64	10,36	4,61	1,07	0,47
Laxtons Hoble	86,07	13,93	7,51	1,14	0,60.

(Sep. vom Vf. 18 Seiten [25/11. 1916.])

SCHÖNFELD.

Medizinische Chemie.

F. Reiche, *Die Verbreitung und Bekämpfung der Diphtherie*. Kritische Bemerkungen zu dem unter gleichem Titel erschienenen Aufsatz von KRUSE. (Vgl. Münch. med. Wehschr. 63. 1253; C. 1916. II. 682.) (Münch. med. Wehschr. 63. 1788—89. 19/12. 1916. Hamburg)

BORINSKI.

L. W. Rowe, *Trichlortertiärybutylalkoholanästhesie*. Die genannte Substanz, im Handel als *Chloreton* bezeichnet, wurde beim Menschen als Anaestheticum für sich allein nicht empfohlen, weil dazu große Mengen erforderlich sind, und die Wrkg. sehr lange anhält. Im Tiervers., wo es nicht auf die Wiedererweckung ankommt, ist sie aber als fast ideal zu bezeichnen. 0,4 g für 1 kg Tier, intraperitoneal eingeführt, erzeugen schnelle und vollkommene Gefühllosigkeit für 12—24 Stdn. Die Art der Anästhesie ist gut geeignet zu Forschungen über Blutdruck und für alle Arten experimenteller Chirurgie. Wird die Wiederherstellung des Tieres gewünscht, so empfiehlt es sich, zunächst Morphinnarkose zu erzeugen und nur die Hälfte der oben angegebenen Dosis Chloreton anzuwenden. (Journ. Pharm. Therap. 9. 107 bis 112. Nov. [28/9.] 1916. Detroit. Forschungslab. von PARKE, DAVIS & Co.)

SPIEGEL.

P. Hübschmann, *Das Verhalten der „aktiven“ Sera bei der Wassermannschen Reaktion und die antikomplementäre Wirkung alter „aktiver“ Sera*. Unter Ablehnung der von MARCUS RABINOWITSCH (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 72. 102; C. 1914. I. 284) gezogenen Schlüsse hat Vf. die von ihm angeführten Tatsachen an einer Anzahl menschlicher Sera nachgeprüft. Während inaktivierte Sera auch bei monatelangem Aufbewahren im Eisschrank ihr Verhalten bzgl. des Kom-

plements unverändert bewahren, erlangen „aktive“ in 4—5 Wochen die Fähigkeit, in geringen Mengen ein 0,1 ccm Meerschweinchenkomplement enthaltendes hämolytisches System vollkommen unwirksam zu machen. Dabei handelt es sich nicht um Komplementoidverstopfung, sondern um eine das Meerschweinchenkomplement direkt treffende Wrkg.; denn dessen komplettierende Kraft geht völlig verloren, während die mit Amboceptor beladenen Blutkörper des Systems der Einw. neuen Komplements zugänglich bleiben. Bei nachträglicher Erwärmung der alten „aktiven“ Sera auf 56° verlieren sie wieder die Hemmwrkg. u. verhalten sich dann wie sofort inaktivierte. Für die Ausführung der WASSERMANNschen Rk. haben die beobachteten Erscheinungen nur insofern Bedeutung, als sie vielleicht zur Erklärung des stärkeren positiven Ausfalls bei Verwendung „aktiver“ Sera dienen können. — Auf die Notwendigkeit aseptischen Arbeitens bei derartigen Verss. wird besonders hingewiesen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. 26. 33—52. 3/1. 1917. [14/5. 1916.] Leipzig. Pathol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Wilhelm Müller, *Die wichtigsten immunbiologischen Erfahrungen über Typhusdiagnostik und Typhusschutzimpfung im Kriege*. Durch die in den Heeren der Zentralmächte obligatorisch eingeführte wiederholte Typhusschutzimpfung wird die GRUBER-WIDALSche Rk. positiv, so daß sie an sich nicht mehr als beweiskräftiges Diagnosticum verwendet werden kann. Einheitliche Titerwerte der Agglutination werden dadurch nicht geschaffen, und, da auch die Erkrankung an Abdominaltyphus alle möglichen Werte der Agglutination zur Folge haben kann, so ist es gewagt, bestimmte Höherwerte für die Typhusdiagnose bei geimpften Personen zu werten. Aber auch bei Nichtgeimpften hat die Rk. wesentlich an Bedeutung eingebüßt durch ihre experimentelle Erzeugung mittels NaCl-Lsg. bei Neurasthenikern, durch das Phänomen der Gruppenagglutination und durch das V. positiver Rk. bei Tuberkulose, Staphylokokkenkrankheiten usw. — Ersatz durch andere immunbiologische Rkk. (Komplementablenkung, Cutanreaktion) ist bisher nicht gelungen. — Bezüglich Dauer des Impfschutzes bestehen sehr große individuelle Verschiedenheiten. Um sehr lange Zeit, etwa um ein Jahr, kann es sich keinesfalls handeln. Daß überhaupt Impfschutz besteht, kann wohl aus der Statistik über Erkrankungs- und Sterblichkeitszahl im Vergleich mit denen früherer Kriege geschlossen werden. Experimentelle Belege für den Menschen fehlen. Ein sorgfältiges Studium der Beziehungen zwischen Blutimmunität und Immunität der Darmschleimhaut im Sinne der Unterss. MUCHs bei Tuberkulose ist Voraussetzung für die weiteren immunbiologischen Bestrebungen auf dem Gebiete des Abdominaltyphus. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 26. 65—82. 3/1. 1917. [10/6. 1916.] Troppau. K. u. K. Militärbeobachtungsspital Nr. I.) SPIEGEL.

O. Umnus, *Ruhr und ruhrähnliche Erkrankungen*. Vf. empfiehlt, als Ruhr nur die durch die SHIGA-KRUSESchen Bacillen verursachte Erkrankung zu bezeichnen, als *Pararuhr* alle diejenigen, die a) durch die Typen Y, FLEXNER, STRONG, ARONSON u. a., b) durch die Stämme A bis H nach KRUSE verursacht sind. Außerdem kommen Dickdarmentzündungen, teils vereinzelt, teils als Massenerkrankungen vor, bei denen keine spezifischen Erreger gefunden werden, und die wahrscheinlich auf Organismen der Coligruppe zurückzuführen sind; sie sind als *Colitis haemorrhagica* zu bezeichnen. Für Best. der Erreger gestattet die Agglutination allein infolge Vorkommens von Mit- und Paraagglutinationen kein zuverlässiges Urteil. Es muß das gesamte biologische Verhalten der Kulturen, die morphologische Beschaffenheit, Beweglichkeit, Virulenz und Färbbarkeit geprüft werden. Einzelne Merkmale sind nicht hinreichend beständig, um auf sie allein die Unterscheidung zu begründen. So besitzt das Laboratorium einen alten FLEXNER-Stamm, der *Maltose* nicht mehr

vergärt, und konnte ein Y-Stamm durch mehrmonatliche Züchtung auf Nähragar dahin gebracht werden, daß er wie typische FLEXNER-Stämme diesen Zucker vergor. Unter den einzelnen Erkennungsmitteln läßt sich die GRUBER-WIDALSche Rk. mit sehr gutem Erfolge bei Ruhr, mit weniger gutem bei Pararuhr benutzen. — Mit polyvalentem Serum der Sächsischen Serumwerke konnten bei den meisten Patienten gewisse Erleichterungen, aber keine schnellere Wiederherstellung der Gesundheit und Dienstfähigkeit erreicht werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 26. 83—96. 3/1. 1917. [30/8. 1916.] SPIEGEL.

H. Yanagawa, *Über die Abscheidung der Lymphe*. Ziel der Arbeit ist, in der Kenntnis von dem Einfluß chemischer Substanzen auf den Lymphstrom einige Lücken auszufüllen, und der Vers., zu bestimmen, wie weit diese Einflüsse zu den bekannten Wrkgg. dieser Substanzen auf andere Funktionen in Beziehung gebracht werden können. Die Verss. wurden an Hunden, gewöhnlich nach 24-stündigem Fasten und nach Injektion von 0,2—0,4 g Morphin, subcutan und in Äthernarkose ausgeführt. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung müssen im Original nachgelesen werden. Die Ergebnisse werden in folgendem zusammengefaßt: 1. Narkotica, wie *Äther* und *Alkohol*, vermehren die Lymphe unter Steigerung ihrer Konzentration und ihres osmotischen Drucks, Verringerung ihrer Gerinnbarkeit. Die Beschleunigung des Lymphstroms ist teils dem vermehrten osmotischen Druck, teils vielleicht einer Änderung in der Durchgängigkeit der Endothelzellen zuzuschreiben, wobei die gel. Menge der Anästhetica u. ihre Lipoidlöslichkeit wirksam sein dürften. — 2. Der höhere arterielle Druck und die Beschleunigung des Blutumschlages nach *Strophanthin* beeinflussen den Lymphstrom nicht; es ändert nicht den intracapillaren Druck in den Portalvenen. — 3. Nach *Adrenalin* nimmt die Lymphe parallel mit Steigerung des arteriellen Drucks zu, hier ist auch der intracapillare Druck gesteigert. Es scheint demnach eine Beteiligung der Filtration an der B. der Lymphe möglich, aber es können auch andere Faktoren, besonders Änderungen in der Zus. des Blutes, mitwirken. Andere lymphagoge Substanzen werden durch Adrenalin an der Vermehrung der Lymphe nicht gehindert. — 4. As_2O_3 steigert die Lymphmenge unter den gleichen Änderungen, wie Lymphagoga der ersten Klasse (Vermehrung der organischen Bestandteile ohne solche der anorganischen Salze). Der Hauptfaktor ist dabei die gesteigerte Durchlässigkeit der Capillaren der Bauchorgane, nicht eine vermehrte Tätigkeit der Gewebszellen. — 5. *Diphtherietoxin* vermehrt die Lymphe stark mit den gleichen Veränderungen. Der arterielle Druck, der bei den Lymphagogen erster Klasse fällt, steigt aber hier an. Hierdurch und durch vermehrte Durchlässigkeit der Capillaren ist die Vermehrung der Lymphe wahrscheinlich bedingt. — 6. $CaCl_2$ verringert unter normalen Verhältnissen den Lymphstrom nicht, sondern wirkt wie andere Salze. — 7. $HgCl_2$ u. seine Doppelsalze rufen, subcutan beigebracht, keine bemerkenswerte hydrämische Plethora und keine Vermehrung der Lymphe hervor. — 8. Intravenöse Zufuhr von *Säuren* (*Milchsäure*, *Oxybuttersäure*) in Mengen, die für eine ausgesprochene Vergiftung nicht ausreichen, ist ohne Wrkg. auf den Lymphstrom. Die Wrkg. von *Alkalien* ($NaHCO_3$, Kalkwasser) ist von derjenigen von Neutralsalzen nicht zu unterscheiden. — 9. *Pilocarpin* vermehrt, *Atropin* verringert die Tätigkeit der Leberzellen, am Gallenfluß gemessen; die Lymphe ist nach Pilocarpin vermehrt, nach Atropin zuweilen auch, zuweilen aber unverändert. — 10. *Chinin* ist ohne deutliche Einw. auf den Lymphstrom, außer in Mengen, die zu tödlicher Vergiftung führen. Wenn es nach ASHER die lymphagoge Wrkg. von Glucose verringern kann, so dürfte dies daher nur auf seinem Einfluß auf den Blutkreislauf beruhen. — 11. Der Lymphstrom geht nicht immer parallel dem der Galle, zuweilen werden beide sogar in entgegengesetztem Sinne beeinflusst. Besonders die Lymphagoga

erster Klasse (HEIDENHAIN), wie *Pepton* u. *Diphtherietoxin*, vermindern die Gallenerzeugung, und die meisten der zur zweiten Klasse gehörigen (konz. Na_2SO_4 -Lsg. oder *Glucose*) haben keine oder vermindernde Wrkg. auf sie.

Als Ursprung der Lymphe ist die Fl. in den Lymphräumen zu betrachten, u. jeder Faktor, der deren physikalischen und chemischen Zustand ändert, muß ihre B. beeinflussen. Die wichtigsten dieser Faktoren sind Stoffwechselfätigkeit der Zellen, die in die Fl. der Lymphräume tauchen, und Durchgängigkeit der Endothelzellen, die diese Räume umgeben. Beide Faktoren werden durch Änderungen im Blute beeinflußt, aber nicht immer parallel zueinander. Unter normalen Verhältnissen, bei gleichmäßiger Durchlässigkeit der Endothelien, bestimmt die Stoffwechselfätigkeit der Gewebszellen den Austausch der festen Bestandteile und des W. durch ständige Änderungen im osmotischen Druck. Wird aber der Durchtritt durch die Endothelien durch mechanische oder physikalisch-chemische Änderungen im Kreislauf verändert, so ändern sich die Fl. in den Lymphräumen und der Lymphstrom im Verhältnis dazu und ganz unabhängig von der Tätigkeit der Gewebe. (Journ. Pharm. Therap. 9. 75—105. Nov. [16/3.] 1916. London. Pharmakol. Lab. des University College.)

SPIEGEL.

L. Paneth und F. Schwarz, *Agglutinationsstudien bei Fleckfieber*. Es wird über die Ergebnisse von Agglutinationsstudien mit PLOTZschen *B. typhi exanthematic.*, mit den WELLSchen Proteusstämmen und mit *B. typhi* berichtet. Die praktischen Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt: Die PLOTZ-, OLITZKY-, BAEHRsche Rk. ist, wenn positiv, für Fleckfieber beweisend, wenn negativ, nicht ausschließend. Sie tritt niemals vor dem Exanthem, nach demselben ziemlich rasch auf; erreicht in der zweiten Hälfte des ersten Rekonvaleszentenmonats sowohl nach Titerwert, als nach Prozentzahl der positiven Fälle ihren Höhepunkt; das Absinken erfolgt langsam. Die WELLSche Rk. ist, wenn positiv, ebenfalls beweisend, wenn negativ, noch weniger ausschließend. Sie tritt ebenfalls vor dem Exanthem nicht (sicher positiv) auf; erreicht ihren Höhepunkt während der Entfieberung; sinkt in den ersten zwei Wochen der Rekonvaleszenz langsam, sodann rapide ab. Für die praktische Diagnostik ergibt sich daraus: in jedem Fall von Fleckfieberverdacht sind beide Rkk. anzusetzen; fällt nur eine positiv aus, so ist der Fall als Fleckfieber anzusehen. In der späteren Rekonvaleszenz hat jedoch nur die PLOTZ-, OLITZKY-, BAEHRsche Rk. erheblicheren Wert. Eine positive WIDALSche Rk. kann nur bei Nichtgeimpften mit einiger Wahrscheinlichkeit gegen die Diagnose Fleckfieber verwertet werden. Bei Geimpften ist sie ziemlich wertlos. Ansteigen des Titers beweist so wenig das Bestehen eines Abdominaltyphus, daß ein rasches Ansteigen zu Beginn der Erkrankung im Gegenteil noch eher für die Diagnose Fleckfieber verwertet werden könnte. (Arch. f. Hyg. 86. 63—108. [28/6. 1916.]

BORINSKI.

Paul Schmidt, *Studien zur Frage der Entstehung des anaphylaktischen Anfalls*. Das anaphylaktische Gift ist mit großer Regelmäßigkeit durch Behandlung art-eigenen aktiven Meerschweinchenserums mit eiweißfreiem Stärkekleister (vgl. folg. Ref.) (0,5 g frisch bereiteten 10%ig. Stärkekleisters auf 5 ccm Serum) zu erzeugen. Die giftige Substanz ist mittels Filtration durch Berkefeldfilter aus dem Serum zu entfernen. Das Filtrat ist selbst in großen Dosen für Meerschweinchen unschädlich (mit einer Ausnahme bei Pferdeserum). In ähnlicher Weise gelingt es, durch Vorbehandlung mit Stärkekleister und nachfolgender Filtration durch Berkefeldfilter die Giftigkeit normalen Pferdeserums für Meerschweinchen zu beseitigen. Aus aktivem, frischem Pferdeserum läßt sich durch Digerieren mit frischem Stärkekleister im Brutschrank ebenfalls mit großer Regelmäßigkeit Anaphylatoxin bereiten.

Die kleinste Menge eiweißfreien Stärkekleisters, durch die noch ein Anfall erzielt wurde, betrug 0,0002 g. — Diese Verss. weisen darauf hin, daß das anaphylaktische Gift nicht durch parenteralen, fermentativen Abbau artfremden Eiweißes entstehen kann, und daß es nicht gelöst, sondern fein suspendiert ist. Man kann sich vorstellen, daß die Giftsubstanz mehr oder weniger in jedem frischen aktiven Serum vorhanden ist u. wahrscheinlich leicht adsorbierbare, labile Anteile der Globuline darstellt, die von negativ geladenen Kolloiden, ganz besonders Stärkekleister und Bakterien, in ihrem Korn vergrößert und energisch adsorbiert werden. Es ist sicher, daß diese vergrößerten Globulinteilchen und die mit ihnen überzogenen Kleisterpartikelchen und Bakterien nicht vollständig durch Zentrifugieren aus dem Serum zu entfernen sind, und, einem Meerschweinchen intravenös eingespritzt, wie Fremdstoffen mit noch ungesättigten Oberflächen weiter adsorbierend wirken, und zwar auf ähnliche Teile der Globulinfraction; daß sie ferner auch mit Leukozyten u. Blutplättchen verkleben. Die Adsorption erfolgt zunächst in den Lungen, wo sie einen Wandbelag bilden; ferner tritt wahrscheinlich auch im Herzen schon eine gewisse Verklebung und Vergrößerung ein. Erschwerung oder Aufhebung des Gaswechsels ist die nächste Folge. Die Tiere zeigen die Symptome des O-Mangels und der CO₂-Intoxikation u. können fast blitzartig an O-Mangel eingehen. Die Beobachtung des Krankheitsverlaufes spricht zusammen mit dem pathologisch-anatomischen Bilde der Lungen durchaus für die Annahme einer primären Störung des Gaswechsels u. eines Strömungshindernisses im kleinen Kreislauf. Bei Immunschock durch Reinjektion eines Antigens liefert die Rk. der Antiserum-Antigenmischung die ungesättigten Oberflächen neu gebildeter Fremdstoffen (Globulin-fällung). Da nicht tödlicher Schock mittels Anaphylatoxins keinen Schutz gegen Immunschock liefert, ist anzunehmen, daß die Antikörper an anderen Quoten der Globulinfraction (wahrscheinlich beständigeren, weniger zur Flockung neigenden) hängen, als den im normalen aktiven Serum vorhandenen, leicht flockbaren Teilen der Globulinfraction. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 83. 89—112. 10/1. Aus dem hygien. Inst. der Landes-Univ. Gießen.) BORINSKI.

Ludwig Möser, *Über den Eiweißgehalt der Stärke und eine Methode der Herstellung eiweißfreier Stärkepräparate*. Die Stärkesorten des Handels enthalten in der Trockensubstanz 0,03—0,7% N entsprechend 0,2—4,4% Eiweiß. Eine eiweißarme Stärke wird von der Firma Dr. KLOPFER, Dresden, hergestellt. Sie enthält 0,013% N = 0,08% Stickstoffsubstanz. Es wird ein Verf. beschrieben, um völlig N-freie Stärke herzustellen. Die Methode beruht auf der eiweißlösenden Wrkg. von alkoh. Kali- oder Natronlauge, welche Stärke nicht angreift. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 83. 113—16. 10/1. Aus dem Hygien. Inst. der Landesuniv. Gießen.) BORINSKI.

H. Boruttau und E. Stadelmann, *Digitalisbehandlung und Herzarrhythmie*. Die Ergebnisse der Unters. werden dahin zusammengefaßt, daß besonders bei der Arrhythmia perpetua kleine Dosen Digitalis oft überraschend schnell die Tätigkeit des insuffizienten Herzens verlangsamen, kräftigen und verhältnismäßig regelmäßiger gestalten. Dieser Zustand kann, wenn nebenher und abwechselnd Diuretica gegeben, Verhalten und Diät entsprechend geregelt werden, durch Wiederholung oder dauernd gereichte kleine Dosen des Mittels länger aufrecht erhalten werden. (Dtsch. med. Wochenschr. 43. 1—4. 4/1. Aus der I. inneren und physiologisch-chem. Abt. des städt. Krankenhauses im Friedrichshain in Berlin.) BORINSKI.

F. Pentimalli, *Über einen verpflanzbaren, austrockenbaren und filtrierbaren Hühnertumor*. Vf. berichtet über Verss. mit Hühnertumor, welcher trotz Ver-
XXI. 1. 29

pflanzung über 3 Generationen hin noch stark virulent war. Von einem Tumor der 3. Generation wurde ein steriler Auszug mit RINGERScher Lsg. hergestellt. Impfung mit der Lsg. bewirkte prompt das gleiche Krankheitsbild wie der ursprüngliche Tumor, der gleiche Erfolg wurde erzielt mit dem getrockneten, 11 Monate in zugeschmolzenem Rohre aufbewahrten Gewebe, desgl. wenn der Auszug mit RINGERScher Lsg. durch ein BERKEFELDSches Filter filtriert wurde. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 25. II. 382—85. 19/11. 1916. Neapel. Patholog. Inst. der Univ.)

GRIMME.

Auguste Lumière und Étienne Astier. *Tetanus und Erfrierungen.* Es wird die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, daß sich eine besondere Vorliebe des Tetanusbacillus für die durch Frost hervorgerufenen geschwürigen Wunden ergeben hat, daß daher auch bei diesen Schutzbehandlung mit Antitetanusserum angezeigt ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 719—21. 4/12. [27/11.*] 1916.)

SPIEGEL.

H. Tröscher, *Arhovin bei Gonorrhöe.* Arhovin hat sich bei der Behandlung des Harnröhrentrippers als ein guter Ersatz für die Balsamica erwiesen. Es ist frei von deren unangenehmen Nebenerscheinungen und wirkt rascher. Als besonderer Vorteil ist die schnelle Schmerzlinderung auch bei Nebenhoden- und Prostataentzündung zu betrachten. (Dtsch. med. Wochenschr. 42. 1606. 28/12. 1916. Reservelazarett Memel.)

BORINSKI.

Sigismund v. Dziembowski, *Nochmals zur Optochintherapie.* Vf. hat weit über 100 Fälle von Pneumonie mit Optochin behandelt und hat die günstige Wrkg. des Mittels, über die er schon früher (Dtsch. med. Wochenschr. 41 1571; C. 1916. I. 306) berichtet hat, stets bestätigt gefunden. Intoxikationserscheinungen hat er nur in zwei Fällen, die sich rasch besserten, beobachten können. (Dtsch. med. Wochenschr. 42. 1603—4. 28/12. 1916. Haupt-Festungslazarett Posen.)

BORINSKI.

W. Grüter, *Experimentelle und klinische Studien über die Einwirkung des Optochins auf die Pneumokokkenerkrankungen des Auges, speziell auf das Ulcus serpens corneae, nebst einigen Bemerkungen über die Erfolge der Jodtinkturbehandlung der Tränensackkatarrhe nach Wessely.* Im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit wird die Differenzierung der Pneumokokken von dem auf der Bindehaut sehr häufig vorkommenden Streptococcus viridans, die Optochinfestigkeit dieser beiden Bakterienarten und das Verhalten des Optochins zu ihrer Virulenz beschrieben. Der klinische Teil enthält allgemeine Angaben über die Wrkg. des Optochins am Auge, die Ergebnisse der Bindehautbehandlung mit Optochin, die Einw. des Optochins auf Hornhautgeschwüre und Bemerkungen über die Ursache des Versagens der Optochintherapie. Schließlich werden Verss. einer Optochin-Serumtherapie und einer Behandlung der Tränensackkatarrhe mit Optochin und Jodtinktur mitgeteilt. (Münch. med. Wehschr. 64. 41—44. 9/1. Aus der Universitätsaugenklinik zu Marburg a. L.)

BORINSKI.

Erwin Baumann, *Zur Wundbehandlung mit Pyoktanin und hochwertiger Pyoktaningaze.* Das Pyoktanin ist in der therapeutisch in Betracht kommenden Menge absolut ungiftig. Es besitzt ein hohes Diffusionsvermögen und koaguliert Eiweiß nicht. Seine entwicklungshemmende und keimtötende Kraft übertrifft die aller bisher bekannten Antiseptica. Klinisch zeigen sich seine Vorzüge in der Hemmung der Weiterentw. der Bakterien und in ihrer Vernichtung; in rascher Abnahme der Eitersekretion und schneller Reinigung und Granulation der Wunde; in dem Ausbleiben von Verklebungen der Wundfläche; im Abfallen vorhandenen Fiebers und günstiger Beeinflussung des Allgemeinbefindens. Der Verband braucht

nur selten gewechselt zu werden, die Heildauer ist abgekürzt, die Anwendung ist bei Gebrauch hochwertiger Pyoktaningaze sauber und einfach. (Münch. med. Wechschr. 63. 1805—10. 19/12. 1916. Aus der Kgl. chirurg. Univ.-Klinik und Poliklinik zu Königsberg i. Pr.)

BORINSKI.

Wolfgang Weichardt, *Beiträge zur Proteinkörpertherapie*. Die Injektion von Eiweiß oder höhermolekularer Abbaustufen desselben ist als therapeutisches Prinzip vielfach empfohlen worden. Vf. hat bereits seit längerer Zeit zum Studium der Wrkg. höhermolekularer Eiweißspaltprodd. physiologische Meßmethoden verwandt und ihre Wrkg. an isolierten Organen studiert. Eine besondere Bedeutung schreibt er der Anregung der sauerstoffübertragenden Eigenschaft des Blutkatalysators durch geringe Mengen von Eiweißspaltprodd. zu. Er hat auf diesem Prinzip eine Methode aufgebaut, mit deren Hilfe er quantitativ in vitro austitrierbare Werte gewinnt. Die Methodik selbst und einzelne Verss. werden beschrieben. (Wien. klin. Wechschr. 29. 1611—14. 21/12. 1916. Aus d. Hygien. Inst. d. Univ. Erlangen.)

BORINSKI.

Rolf Hey, *Beitrag zur therapeutischen Verwendung des Methylvioletts*. Es wird über günstige Ergebnisse mit Methylviolett bei der Behandlung verschmutzter Wunden berichtet. Besonders bewährt hat es sich in Form der Pyoktaningaze nach BAUMANN (Hersteller: PAUL HARTMANN, Akt.-Ges., Verbandstoff-Fabriken, Heidenheim a. Br.). Diese färbt in trockenem Zustande nicht ab. Sie ist geruchlos und reizlos und regt die Granulationsbildung an. Den anderen Antiseptics ist sie an baktericider Kraft bei absoluter Unschädlichkeit überlegen. Durch ihren sekret-hemmenden Einfluß bewirkt sie eine beträchtliche Ersparnis an Verbandstoffen. (Berl. klin. Wechschr. 54. 32—36. 8/1. Aus der Kgl. chirurg. Univ.-Klinik u. Poliklinik zu Königsberg i. Pr.)

BORINSKI.

H. Koller, *Die Silberiontophorese (IPH) in der Therapie der Gonorrhöe*. Unter Iontophorese (IPH) wird die Einführung von Ionen in den Körper verstanden. Vf. berichtet über experimentelle Verss. zur Beeinflussung der Gonorrhöe durch Silberionen, die er durch Elektrolyse einer Kaliumsilbercyanidlg. gewinnt. (Münch. med. Wechschr. 64. 44—46. 9/1. Winterthur.)

BORINSKI.

Max Grosser, *Coagulen bei Magenblutung und Hämoptoe*. In zwei Fällen von Hämatemesis infolge von Magengeschwür wurde das Blutbrechen nach Verabfolgung einer Coagulenlg. per os zum Stehen gebracht. Bei einem Patienten mit Hämoptoe wurde eine sehr schwere Blutung durch subcutane Coaguleninjektion innerhalb einer halben Stunde gestillt. (Münch. med. Wechschr. 64. 67—68. 9/1. Chirurg. Abteil. des städt. Krankenhauses am Urban zu Berlin.)

BORINSKI.

Arthur Koenig, *Beitrag zur Behandlung der Lungenblutung mit Digitalis*. In einem Fall von schwerer Lungenblutung hat sich die von JESSENS vorgeschlagene Digitalisbehandlung sehr gut bewährt. (Münch. med. Wechschr. 64. 70. 9/1. Reserve-lazarett Königsberg b. Goslar.)

BORINSKI.

M. Neubauer, *Rhinovalin, ein symptomatisches Mittel gegen Schnupfen*. Rhinovalin (Hersteller: ZIMMER & CO., Frankfurt a/M.) besteht aus Validol in einer Mischung von Paraffin liquid. Es wird als gutes Mittel gegen Schnupfen empfohlen. (Dtsch. med. Wochenschr. 43. 44. 11/1. Charlottenburg.)

BORINSKI.

Agrikulturrechemie.

H. Zörnig, *Arzneipflanzenkultur*. Besprechung der Arzneipflanzenkultur und der damit zusammenhängenden Fragen unter besonderer Berücksichtigung der durch den Krieg geschaffenen Verhältnisse. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 26. 352—97. [16/9. 1916.] Basel.) DÜSTERBEHN.

A. Tschirch, *Kriegsbotanik*. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 26. 326—52. [5/10.* 1916.] — C. 1916. II. 1184.) DÜSTERBEHN.

C. Dwight Marsh, *Die Ursache der „Breckkrankheit“ (spewing sickness) der Schafe*. Vorläufige Mitteilung. Die Ursache der in den Wasatch-Bergen (Utah) auftretenden Krankheit ist eine Pflanze, aber nicht, wie angenommen wurde, *Zygadenus venenosus*, sondern die dort als Nieskraut bezeichnete *Dugaldia hoopesii* Gray, nahe verwandt dem Nieskraut des Ostens, *Helenium autumnale* L., auch in der physiologischen Wrkg. Unter den Verhältnissen der Weide werden Pferde u. Rinder dadurch nicht vergiftet, Schafe aber ziemlich schwer, dabei selten akut, meist nur infolge der kumulierenden Wrkg. Die ausgesprochenen Zeichen der Vergiftung sind Depression, Schwäche, Speichelfluß, Benommenheit mit Erbrechen u. schwachem, unregelmäßigem Puls, der besonders charakteristisch ist und auf Herzwirkung des toxischen Bestandteils hinweist, häufig auch Durchfall u. Aufblähen. Alle Pflanzenteile sind giftig, die Blüten anscheinend stärker, als die Blätter. Über das Ergebnis der chemischen Prüfung wird später zusammen mit den weiteren Ergebnissen der physiologischen berichtet. (U. S. Department of Agriculture, Bureau of Animal Industry. Sep. 4 Seiten mit einer Abbildung. 25/10. 1916.) SPIEGEL.

G. de Angelis d'Ossat, *Versuche über die Verdunstung aus den Böden*. (*Dry-Farming*.) Bericht über Laboratoriumsverss., betreffend die Verdunstung von W. aus sandigen und tonigen Böden. Es ergab sich, daß die Tonböden infolge ihres Gehaltes an kolloidalen (die Oberfläche verkleisternden) Substanzen ihren Wassergehals viel langsamer abgeben als die Sandböden. Der Ausfall der Verss. deckt sich mit den bekannten amerikanischen Feldverss. über Trockenfarmen: „*Dryfarming*“. (Staz. sperim. agrar. ital. 59. 563—82. [14/10. 1916.] Perugia. Geolog. Inst. der landwirtsch. Hochschule.) GRIMME.

B. Heinze, *Die Entwicklung der Wolfsbohnen (Lupinen) auf leichten und schweren Böden*. Lupinen sind vorzügliche Bodenverbesserungsgewächse im wahrsten Sinne des Wortes. Sie üben ihre Wrkg. nicht nur als N-Speicherer aus, sondern beeinflussen auch die physikalische Bodenbeschaffenheit aufs günstigste. Auf schwerem Boden mit mangelhaftem oder mäßigem N-Gehalte liefern sie bei reichlicher N-Düngung schon im ersten Jahre (also auch ohne Knöllchen) gesunde, üppige Pflanzen, ihre gute Entw. auf Sandboden ist altbekannt. (Die Naturwissenschaften 4. 731—34. 1/12. 1916. Halle a/S.) GRIMME.

W. Moeller, *Humussäure und Gerbsäure III*. (II. vgl. S. 30.) Es wird die noch offen gelassene Frage erörtert, ob die Gerbsäuren oder ihre Bestandteile unmittelbar an der B. von Humussäuren beteiligt sind, und welche Rolle diese Bestandteile in den Adsorptionsverbb. mit Humussäure spielen. Bei Verss. der Einw. von Gärungsbakterien auf fl. und feste Gerbstoffauszüge, auch auf solche, die so gut wie frei von Eiweiß- u. Ligninstoffen oder Kohlenhydraten waren, zeigte sich, daß es kein Gerbmateriale gibt, das nicht solche Bestandteile enthält, die, unter

gewissen Bedingungen der oxydativen Gärung unterworfen, humussäureähnliche Körper bilden. Gerbstoffe der Pyrogallolreihe geben hierbei zunächst Verbb., die dem Hämatoxylin des Blauholzfarbstoffes entsprechen. Bei weiterer Oxydation bilden sich sowohl bei den Gerbstoffen, wie dem Blauholzfarbstoffe Humussäuren. Hierauf beruht die von RUPE (Chemie der natürlichen Farbstoffe, Seite 106) festgestellte Abnahme der Farbkraft eines Blauholzauszuges; die entstandenen Humussäuren binden den Farbstoff, wie sie auch den Gerbstoff binden. Dieser Parallelismus wird bei Betrachtung der chemischen Struktur der Gerbstoffe und pflanzlichen Farbstoffe erklärlich. Es enthalten die Gerbstoffe der Pyrogallolreihe und die Farbstoffe der Blauholzgruppe den Flavonrest, der anscheinend leicht bei der fermentativen Spaltung Humussäuren bildet. Aber nicht nur die komplizierter zusammengesetzten Phenolabbkömmlinge, sondern auch die einkernigen mehrwertigen Phenole (Pyrogallol, Hydrochinon, Resorcin) können die Veranlassung zur B. humussäureähnlicher Verbb. geben. Vf. geht darauf näher ein und weist darauf hin, daß diese Tatsache in naher Beziehung zur Theorie der Gerbung steht. Während diese Phenolabbkömmlinge krystallinische, in W. wahre Lsgg. bildende Stoffe sind, tritt bei der Oxydation eine Umwandlung infolge B. von Humuskörpern zu kolloiden Verbb. ein, die zugleich eine leicht gerbende Wrkg. ausüben. Bestes Beispiel hierfür ist die Chinongerbung. Vf. bespricht diese Verhältnisse eingehend; er faßt alle diese Gerbungen mit ein- oder mehrwertigen Phenolen — in reinem Zustande oder infolge Spaltung aus pflanzlichen Gerbstoffen erhalten — nach Umwandlung infolge Oxydation als „Humingerbung“ zusammen. Aussicht auf praktischen Erfolg hat die Humingerbung vorläufig nicht; sie bietet aber theoretisches Interesse hinsichtlich der Erforschung der Gerbvorgänge vom kolloidchemischen Standpunkte aus. Besonders spricht der Vorgang der Humingerbung gegen die Annahme irgend-einer Oxydationshypothese beim Gerbvorgange selbst.

Hinsichtlich der chemischen Art der Huminstoffe bestreitet Vf. auf Grund seiner Verss. und seiner kolloidchemischen Auffassung der Huminstoffe die Annahme, daß die Huminstoffe wirkliche SS. seien. Vf. ist der Ansicht Wo. OSTWALDS (Welt der vernachlässigten Dimensionen, Dresden 1915, Seite 197), daß die Huminstoffe in allen Dispersitätsgraden auftreten. Die Verbb., die in den Huminstoffen den Säurecharakter der gesamten Substanz vortäuschen, haben mit den Hauptbestandteilen der Huminsubstanz selbst nichts zu tun. Es sind Peptisatoren, die allerdings ohne Zweifel saure Gruppen enthalten, ebenso wie der Tanninpeptisator in den pflanzlichen Gerbstoffen. Ebenso wie in diesen die wesentlichen Bestandteile hochkondensierte chinonartige Verbb. sind, enthalten auch die peptisierten Huminstoffe lediglich Chinongruppen, die mit den sauren Peptisatoren in Wechselwrkg. treten. Die weiteren Ausführungen beschäftigen sich mit den Adsorptionsercheinungen zwischen Humin- u. Gerbstoffen. (Collegium 1916. 452—62. 2/12. [18/11.] 1916.)

RÜHLE.

Th. Echtermeyer, Bericht der Kgl. Gärtnerlehranstalt Berlin-Dahlem für die Etatsjahre 1914 und 1915. — Heine, Demonstrationsdüngungsversuch. Vf. untersuchte die nach einem zehnjährigen Düngungsvers. (vgl. weiter unten) eingetretenen chemischen Veränderungen des Bodens. Durch die 10 Jahre lange wiederholte Stallmistgabe von 5—6 kg pro qm konnte der Humusgehalt von 0,56% nur auf 1,83, bzw. 1,74% erhöht werden. Durch die Kalkung wurde die Zers. und Oxydation des Humus nicht wesentlich beschleunigt. Die jährliche Düngung mit N-Salzen, in den letzten Jahren 75 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pro qm, führte nicht zu einer Anhäufung dieses Nährstoffes. Die Stallmistdüngung erhöhte dagegen den N-Gehalt um durchschnittlich 0,044%. Düngung mit Superphosphat führte nicht zu einer Anreicherung des Bodens mit Phosphorsäure; Stallmist hat auch hier anreichernd

gewirkt. Die Kalidüngung führte zu einer kleinen Zunahme an *Kali*. Da Chloride im wss. Bodenauszuge nicht nachweisbar waren, so ist die Speicherung dieses Nährstoffes auf Umsetzung zurückzuführen; Stallmist hat hier keine Anreicherung gebracht. Die Kalkung [1 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pro qm] hat den *Kalk*-Gehalt des Bodens um 0,245, bzw. 0,151% gesteigert. (Landw. Jahrb. 50. Ergänzungsband I. 165 bis 167. 1916. Lab. f. Bodenkunde.)

SCHÖNFELD.

Heine, *Zusammenstellung der Ergebnisse eines zehnjährigen Düngungsversuches zu Beerenobst- und Gemüsekulturen*. (Vgl. vorst. Ref.) Düngungsvers. ergaben, daß *Kali* allein, in Form des 40%ig. Düngesalzes angewendet, Holzwachstum u. Frucht-ertrag recht günstig beeinflußt hat, während Superphosphat ebensowenig wie CaO eine gleiche Wrkg. erkennen lassen. (Landw. Jahrb. 50. Ergänzungsband I. 198—201. 1916.)

SCHÖNFELD.

Kochs, *Untersuchung von Fruchtmarmelade auf mikroskopischem Wege*. Die Unters. von *Marmeladen* auf die verwendete Fruchtart ist schwierig, wenn Prodd. vorliegen, welche fast ausschließlich aus Fruchtfleisch hergestellt sind. Vf. untersuchte das Verhalten der Fruchtmarmeladen verschiedener Früchte gegenüber verschiedenen Färbemethoden. Es ergab sich hierbei, daß in einzelnen Marmeladen die Auflockerung der Zellverbände sehr weit getrieben worden war, und daß einzelne Reagenzien wohl auf die frischen Früchte, nicht aber auf die gekochten und verarbeiteten Zellverbände in gleicher Weise reagierten (Einzelheiten sind im Original nachzulesen). (Landw. Jahrb. 50. Ergänzungsband I. 171—86. 1916. Versuchstation für Obst- u. Gemüseverwertung.)

SCHÖNFELD.

Kochs, *Der Fettgehalt einiger Trestersamen*. Die Rückstände der Marmeladefabrikation in Gestalt von samenreichen Trestern sind teilweise ziemlich öleereich, wie sich aus der nachstehenden Zusammenstellung ergibt: Ölgehalt (ber. auf wasserfreie Trockensubstanz): *Cydonia japonica* 17,80%, *Ribes nigrum* 24,53%, *Ribes grossularia* 19,78%, *Berberis aquifolium* 15,63%. (Landw. Jahrb. 50. Ergänzungsband I. 193—94. 1916.)

SCHÖNFELD.

Kochs, *Über die Giftigkeit von Taxus baccata*. In den Blättern und in den Samen von *Taxus baccata* ist ein Alkaloid vorhanden, das die Eigenschaften des *Taxins* aufwies. Die Samen enthalten 0,16%. Der fleischigrote Samenmantel (Arillus) ist alkaloidfrei. (Landw. Jahrb. 50. Ergänzungsband I. 194—96. 1916.)

SCHÖNFELD.

J. M. Geerts, *Zusammenfassende Wiedergabe der Ergebnisse der Versuchsfelder für Zuckerrohrkultur in Java. III. Vergleich zwischen Chilesalpeter und Ammoniumsulfat in den Versuchen bis zum Erntejahr 1914 (einschl.)*. Nach VAN DEVENTER beträgt der Mehrertrag zugunsten der Ammoniumsulfatdüngung gegenüber *Chilesalpeter* für Zuckerrohr 4,05%, für Zucker 6,23%. Aus 41 eigenen Versuchen ergibt sich eine Mehrproduktion zugunsten von Ammoniumsulfat von 0,73% für Zuckerrohr und 0,24% für Zucker. Teilt man die Versuche in 2 Gruppen ein, nämlich 21 Vers., die auf leichtem, und 20 Vers., die auf schwerem Boden vorgenommen wurden, so beträgt der Mehrertrag auf leichtem Boden zugunsten von Ammoniumsulfat 1,75% für Zuckerrohr, 1,1% für Zucker. Auf schwerem Boden beträgt der Mehrertrag aber zugunsten von *Chilesalpeter* 0,33% für Zuckerrohr, 0,66% für Zucker. Die Einwände, die gegen *Chilesalpeter* in der Literatur gemacht wurden, wurden durch Vers. näher untersucht. Das Zerfließen von *Chilesalpeter* ist bei den reinen Prodd. gering, und giftige Verunreinigungen, wie Perchlorat, kommen nicht in für Zuckerrohr schädlichen Mengen vor. Der nachteilige Einfluß von *Chilesalpeter* auf die Struktur des Bodens ist praktisch noch nicht bewiesen. Der größte Nachteil des *Chilesalpeters* ist das leichte Ausspülen des Düngers. Auf

schweren Böden kann durch Denitrifikation Chilesalpeter vermutlich auch verloren gehen. Man gebe deshalb auf solchen Böden keinen Stallmist neben Chilesalpeter. In 5 Verss. auf leichtem Boden hatte Stallmist neben Chilesalpeter nachteilige Wrkg.; die Wrkg. war dieselbe wie neben Ammoniumsulfat. Die Behauptung, Ammoniumsulfat sei auf kalkreiche, Chilesalpeter auf kalkarme Böden anzuwenden, beruht auf der Annahme, daß $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nitrifiziert werden muß, um von der Pflanze aufgenommen zu werden, und daß die Nitrifikation durch Kalk begünstigt wird. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß Zuckerrohr NH_3 direkt aufnimmt, und wenn nicht, so geht die Nitrifikation in den Tropen so rasch vor sich, daß hier auch kalkärmere Böden gute Resultate liefern. Die entgegengesetzte Behauptung, nach der kalkreiche Böden nicht mit Ammoniumsulfat, sondern mit Chilesalpeter zu düngen sind, beruht auf der Wahrnehmung, daß durch kalkhaltige Böden $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zers. werden kann, was zu NH_3 -Verlusten führt. Indessen waren bei den Verss. des Vfs. solche NH_3 -Verluste nicht festzustellen; Ammoniumsulfat wirkte sogar bei 4 Verss. auf kalkreichen Böden besser als Chilesalpeter. In 2 Verss., bei denen neben Ammoniumsulfat und Chilesalpeter mit Melasse gedüngt wurde, wirkte die Melasse neben Ammoniumsulfat sehr günstig; neben Chilesalpeter ging die günstige Wrkg. der Melasse verloren. In 4 Verss. auf leichtem Boden wurde Ammoniumsulfat zum Teil durch Chilesalpeter ersetzt, anscheinend mit günstiger Wrkg. Auf schwerem Boden gab teilweiser Ersatz fast dasselbe Resultat wie gänzlicher Ersatz. Die vom Vf. erhaltenen Ergebnisse über die Wrkg. der beiden Düngemittel wurden mit den in Europa gemachten Beobachtungen verglichen. (Mededeelingen van het Proefstation voor de Java-Suiker-Industrie 4. 233—305. 1916. Pasoeroean. Sep. v. Vf.)

SCHÖNFELD.

S. Jovino, *Beitrag zur Bekämpfung des Bohnenwürgers*. Eingehende Verss. ergaben, daß die Samen des Bohnenwürgers, *Orobancha speciosa* D. C., vor allem auf ton- und humusarmen Böden gedeihen, daß also die Erhöhung des Tongehaltes im Verein mit starker Stalldüngung ihrer Entw. schädlich sind. Ebenso vermag gleichzeitige Kultur von *Helminthia*, vielleicht infolge ihres Gehalts an stark-riechenden Substanzen, die *Orobancha* entw. zu verhindern. (Staz. sperim. agrar. ital. 49. 514—29. [August 1916] Foggia)

GRIMME.

Alfonso Splendore, *Über die Bekämpfung der Mäuseplage*. Neuere Beobachtungen. Nach Beobachtungen des Vfs. eignet sich zur Mäusevertilgung neben dem sog. Mäusebacillus ausgezeichnet das *Bacterium pytymysi*. Die Lebensbedingungen und Kulturmöglichkeiten werden eingehend beschrieben. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 25. II. 218—24. [29/8. 1916.] Rom. Lab. für landwirtsch. Entomologie der Univ.)

GRIMME.

H. Süchting, *Stärkewert oder Kraftwert*. Vf. schlägt vor, den von KELLNER eingeführten Begriff des Stärkewertes für die vergleichende Bewertung der Futtermittel fallen zu lassen und dafür die Futtermittel unter Berücksichtigung ihrer Wertigkeit mit dem ihnen innewohnenden, physiologisch nutzbaren Kraftinhalt auf der Grundlage des Gesetzes von der isodynamen Vertretbarkeit der Nährstoffe zu messen und vergleichend zu bewerten. Vf. schlägt weiter vor, mit Einheiten von 1000 Cal. zu rechnen und die Einheit mit „Kellnerwert“ zu bezeichnen. (Journ. f. Landw. 64. 173—80. 19/10. 1916. Kgl. Forstakad. Münden.)

SCHÖNFELD.

C. L. Beals und J. B. Lindsey, *Chemische Zusammensetzung, Verdaulichkeit und Futterwert von Steinnußmehl* (*Phytelephas macrocarpa*). Die Zus. des Mehles ist im Mittel aus 9 Werten ($\%$): W. 11,39 (6,13—12,64), Asche 1,08 (0,80—2,30),

Eiweiß 4,63 (3,94—5,26), Fett 0,92 (0,60—1,18), Rohfaser 6,89 (6,13—7,75), N-freier Extrakt 75,09 (74,17—77,56), kleine Calorien für 1 g: 3,785. 92,5% der N-freien Extraktstoffe bestehen aus *Mannan*, *Pentosane* sind bis zu 2,5% zugegen, Lignin, Galactan, Stärke und Sylvan wurden nicht gefunden. Schafe nehmen das Mehl im Gemische mit anderem Futter an; 84% der Trockensubstanz des Mehles und 92% des N-freien Extraktes wurden dabei verdaut. Auch Kühe nehmen das Mehl mit anderem Futter ohne Störung an; es konnte dabei ein Zunehmen der Milchergiebigkeit festgestellt werden. (Journ. of Agric. Research 7. 301—20. 13/11. 1916. Massachusetts. Landw. Vers.-Stat.)

RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

L. Vegard, *Ergebnisse der Krystallanalyse. III.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 32. 65; C. 1916. II. 768.) Die krystallinische Struktur von *Xenotim*, $Y(PO_4)$ u. *Anatas*, TiO_2 , wurden bestimmt. Das Gitter von *Xenotim* ist nicht vom Zirkontypus; jedoch besteht der Unterschied nur in einer anderen Lagerung der O-Atome. Beim *Xenotim* sind sie in Vierergruppen um jedes P-Atom gelagert, während beim Zirkon Zr und Si wesentlich dieselbe Beziehung zu den O-Atomen haben. Das Gitter gibt die Konstitutionsformeln $Y(PO_4)$ und ZrO_2SiO_2 für *Xenotim*, resp. für Zirkon. Trotz der verschiedenen Lagerung der O-Atome, die die chemischen Unterschiede bedingt, bedingt das Gitter daneben die kristallographische Ähnlichkeit der beiden Körper. Beide besitzen Rechtssymmetrie, und in beiden Fällen ist die gleiche relative Anzahl von O-Atomen in zur tetragonalen Achse senkrecht stehenden Ebenen gelagert u. vergrößert das Gitter senkrecht zu dieser Achse in demselben Umfange. Man kann sich vorstellen, daß das Gitter des *Anatas* vom Zirkongitter hergeleitet wird, wenn man die Zr-Atome u. die mit ihnen verbundenen O-Atome entfernt und die Si- durch Ti-Atome ersetzt. Dann scheinen die O-Atome nicht länger in der Stellung bleiben zu können, die sie beim Zirkon innehatten; die Molekularachsen drehen sich alle um einen Winkel von 90° , werden so der tetragonalen Achse parallel und bilden auf diese Weise das stabile Gitter des *Anatas*. Ebenso wird beim *Anatagitter* die Deformation der kubischen Form durch die O-Atome bedingt. Da die Molekularachsen alle parallel sind, dehnt sich das Gitter am meisten in Richtung der tetragonalen Achse aus, um den O-Atomen Platz zu machen. Die absoluten Dimensionen des Zirkon- und *Xenotim*gitters sind fast die gleichen. Das Volumen der Gitter aus der Zirkongruppe weist eine kleine, aber regelmäßige Zunahme mit wachsender Atomzahl auf. Auch wächst die Entfernung zwischen einem Zentralatom und einem damit verbundenen O-Atom mit zunehmender Atomzahl von Elementen derselben Familie. Gewöhnlich ist die Entfernung bei einer größeren Affinität zum O kleiner. (Philos. Magazine [6] 32. 505—18. 1/11. 1916. Christiania. Univ.)

BYK.

F. Grandjean, *Über die Orientierung doppelbrechender Flüssigkeiten auf Krystallen.* Geprüft wurden *Azoxyphenetol*, *Azoxyanisol*, *Anisaldazin*, *Äthylazoxybenzoat* und *Äthylcinnamat*. Alle orientieren sich auf makropinakoidalen Spaltflächen von Auringit nach dessen Symmetrieebenen, auf Dodekaederflächen von Blende nach den Rhombendiagonalen, auf Würfelspaltflächen von Steinsalz und Sylvin diagonal, auf der Basis hexagonaler oder pseudohexagonaler Mineralien (*Brucit*, *Leadhillit*, *Phlogopit*, *Talk*) nach 3 sich unter 60° schneidenden Richtungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 394—95. [16/10.* 1916].)

ETZOLD.

Probo Comucci, *Über die chemische Zusammensetzung eines Schwefelsalzes von S. Giorgio in Sardinien.* Das Untersuchungsobjekt stellte eine blättrige, blaugraue,

metallglänzende M. mit kristallinischem Bruche dar. Die qualitative Analyse ergab das Vorhandensein von S, Sb u. Pb neben geringen Mengen Fe. Die quantitative Unters. ergab 21,54% S, 3,99% Fe, 37,86% Pb u. 36,01% Sb, Werte, welche sehr gut der Formel $15\text{Sb}_2\text{S}_3 + 18\text{PbS} + 7\text{FeS}$ entsprechen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 25. II. 111—14. [22/7. 1916.] Florenz. Mineralog. Inst. der Hochschule.) GRIMME.

Roger C. Wells und Esper S. Larsen, Lorettoit, ein neues Mineral. Das Mineral, $6\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2$, mit 93,98 PbO und 3,98 Cl (die Formel erfordert 82,80 PbO und 17,20 PbCl_2) fand sich bei Loretto in Tennessee als honiggelbe, diamantglänzende, blätterige oder grobfaserige M. von rein gelbem Strich, Härte 3, D. 7,6, ist wahrscheinlich tetragonal, spaltet basisch sehr vollkommen, schmilzt leicht in der Kerzenflamme und löst sich leicht in Säuren. Die Fasern sind optisch negativ, $\omega = 2,40$, $\epsilon = 2,37$ für Li-Licht. (Journ. of the Washington Acad. of Sciences 6. 669—72. 4/12. 1916.) ETZOLD.

L. W. Winkler, Über das Vorkommen des Jods in den deutschen Kalilagern. Es wurden Urलाgen, Kaliendlaugen und Sylvinitmutterlaugen auf Jod geprüft. Dazu wurden 50 ccm gereinigter CCl_4 (Behandeln mit Br-Wasser, am nächsten Tage mit verd. SO_2 bis zur Entfärbung, Schütteln mit W. und Überdampfen), 100 ccm der Lauge und 1 l W. im Scheidetrichter mit 0,5 g Eisenvitriol (wenn die Lauge kein Ferroeseisen enthält), dann 5 ccm 1%ig. Na-Nitritlg. und 5 ccm HCl (D. 1,19) geschüttelt und nach $\frac{1}{2}$ Stde. der CCl_4 abgelassen. Das Durchschütteln mit je 50 ccm CCl_4 wurde noch 2mal wiederholt und weiterhin wie beim Prüfen des Meerwassers auf Jod angegeben verfahren (Vf., Ztschr. f. angew. Ch. 29. 342; C. 1916. II. 840). Das etwa vorhandene Jod war schließlich in 0,5 ccm CCl_4 zur Anreicherung gelangt. Die Best. erfolgte durch Farbenvergleich. Die Ergebnisse zeigen, daß in den Urलाgen verhältnismäßig reichlich Jodide enthalten sind (in 3 untersuchten Proben 1,8, 2,2 und 17,0 mg Jod in 1 l). Das Jod ist also ein Bestandteil der deutschen Salzlager. In 6 untersuchten Proben Endlauge war kein Jod nachzuweisen; in einer von zwei Sylvinitmutterlaugen war Jod vorhanden (0,5 mg in 1 l). 10 untersuchte Kaliumsalzproben enthielten kein Jod. (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 451—52. 22/12. [4/12.] 1916. Budapest.) RÜHLE.

Wilhelm Salomon, Über einige im Kriege wichtigen Wasserverhältnisse des Bodens und der Gesteine. (Vgl. Journ. f. Gasbeleuchtung 59. 397; C. 1916. II. 689.) Eine gedrängte Zusammenfassung der Tatsachen und Erfahrungen aus den Gebieten der Geologie, der Hygiene u. Wassertechnik, welche für die Beschaffung von W. für das kämpfende Heer von Wichtigkeit sind. In einzelnen Abschnitten wird behandelt: I. Poren, Spalten, Porenvolumen, Gesamthohlraum und Wasserkapazität. II. Durchlässigkeit und Undurchlässigkeit. III. Die Geschwindigkeit der Wasserbewegung im Boden u. in den Gesteinen. IV. Hygienische Folgerungen. V. Das Aufsuchen von Grund- und Quellwasser. VI. Entwässerung. VII. Quellfassungen und Brunnenarten. (Gesundheitsingenieur 39. 477—83. 4/11. 489—95. 11/11. 1916.) BORINSKI.

Analytische Chemie.

J. P. van Zyl, Über die Bodenlösung: ihre Gewinnung, Zusammensetzung und Anwendung bei der Schlamm-analyse. Die Ergebnisse von Verss. über die Methoden zur Gewinnung der Bodenlg. und die mechanische Bodenanalyse faßt der Vf. folgendermaßen zusammen. Die bisherigen Methoden der Bodenlösungsgewinnung

sind, besonders bei schweren Bodenarten, entweder direkt unzuverlässig oder praktisch kaum durchführbar. Das Auspressen des Bodens ist ein vorzügliches Mittel zur Gewinnung verhältnismäßig großer Mengen Bodenslg. Die Konzentration der Bodenslg. schwankt erheblich nicht nur für verschiedene Böden, sondern auch Proben desselben Feldes zeigen gelegentlich merkliche Abweichungen. Die im ersten Falle beobachtete Verschiedenheit der Konzentration läßt sich zumeist durch die Düngung und die klimatischen Faktoren erklären. Die prozentuale Zus. der Bodenslg. in einem schweren Tonboden bleibt dagegen ziemlich dieselbe, bei verschiedener Düngung usw., was zweifellos durch die starke Absorptionskraft des Bodens bedingt ist. Um die absol. mechanische Zus. des Bodens (in Einzelkorstruktur) zu ermitteln, ist die Analyse mit destilliertem W. das beste Verf. Die Methode HISSINK-ATTERBERG (Intern. Mitt. f. Bodenkunde 4. 30) ist hierbei sehr zu empfehlen. Der Schlämmvorgang mit Bodenslg. verläuft ganz anders als mit destilliertem W. Der Einfluß der Düngung und Jahreszeit tritt hierbei deutlich zutage. Letzten Endes gelangt man aber auch beim Schlämmen mit der Bodenslg. zu ähnlichen Werten, als bei der Trennung mit destilliertem W. (Journ. f. Landw. 64. 201—75. 19/10. 1916. Agrik.-chem. Inst. Univ. Göttingen.) SCHÖNFELD.

M. Bornand, *Die Kontrolle des Trinkwassers bei den Heeren im Felde*. Vf. empfiehlt neben der chemischen Prüfung des W. auf NH_3 nach TRILLAT und TURCHET (mit KJ-Lsg. und JAVELscher Lauge) und auf Nitrite nach GRIESS ganz besonders die bakteriologische Prüfung nach dem Verf. von ROTHBERGER-SCHEFFLER (0,1 ccm des W. auf Neutralrotagar), abgeändert von OLDEKOP (vgl. GALLI-VALERIO und BORNAND, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 36. 567; C. 1913. I. 1230). Die Ausführung der Unters. mit diesen 3 Verff. wird eingehend beschrieben. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 7. 383—89. Lausanne. Univ.) RÜHLE.

C. Zay, *Über die Bestimmung des Schwefels in Pyriten*. Vf. arbeitet wie folgt: In einer mit Uhrglas bedeckten Porzellanschale läßt man zunächst ein Gemisch von 20 ccm HNO_3 und 5 ccm konz. HCl auf 1 g feinstgepulverten Pyrit in der Kälte einwirken, dampft nach dem Nachlassen der Rk. zur Trockne ab, durchfeuchtet mit 5 ccm HCl u. nimmt nach abermaligem Abdampfen mit 100 ccm W. + 1 ccm HCl auf. Füllen des Fe mit 10 ccm NH_3 (D. 0,91) und 10 Minuten auf 60—70° erwärmen. Nd. abfiltrieren und Filtrat durch Nachwaschen des Filters auf 250 ccm bringen (Lsg. A.). Nd. in möglichst wenig konz. HCl lösen, auf ca. 175 ccm bringen und Fe abermals fällen und auf 250 ccm filtrieren (Lsg. B.). Je 100 ccm A. + B. werden gegen Methylorange mit verd. HCl neutralisiert, nach Zusatz von 1 ccm HCl sd. mit 100 ccm 2%ig. BaCl_2 -Lsg. ausgefällt. $\frac{1}{2}$ Stde. absetzen lassen, dekantieren, Nd. durch 4-maliges Dekantieren mit 100 ccm sd. W. auswaschen und abfiltrieren. Nachwaschen, bis 5 ccm Filtrat auf Zusatz von 5 ccm verd. H_2SO_4 nicht mehr getrübt werden. Trocknen und glühen. (Staz. sperim. agrar. ital. 49. 530—36. [Oktober 1916.] Turin. Landwirtsch.-chem. Versuchsstation.) GRIMME.

C. Aschman jr., *Bestimmung des Bors in Borstahl*. Beim Erhitzen von NH_3 -Phosphat mit Borsäure bei Rotglut bildet sich *Borphosphat*, BPO_4 ; weiße, poröse M., nicht hygroskopisch, unl. in verd. SS., l. in Ätzkali. Dieses Verhalten der Borsäure wählte Vf. zur Best. des Bors in Borstahl. Der Stahl wird in verd. H_2SO_4 gel., mit H_2O_2 oxydiert und in einer im Original abgebildeten Vorrichtung dest. Die Vorlage wird mit einer wss. Lsg. von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ und einigen Tropfen NH_3 beschickt. Nachdem fast die ganze Fl. abdest. ist, gibt man durch einen Fülltrichter 10 ccm absol. CH_3OH und dest. Die Operation wird 5-mal mit je 10 ccm CH_3OH wiederholt. Zwischen jeder Dest. leitet man einige Minuten Luft

durch den App., nach der letzten Dest. $\frac{1}{4}$ Stde. Das Destillat wird in einer abgewogenen Pt-Schale, in der sich 1 g NH_4 -Phosphat befindet, eingedampft und im elektrischen Tiegeloten allmählich auf ca. 1000° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. (Chem.-Ztg. 40. 960—61. 11/11. 1916. Luxemburg.) SCHÖNFELD.

V. Henriques und E. Christiansen, Untersuchungen über die Ammoniakmenge im Blute. Die älteren Angaben, die ausführlich wiedergegeben werden, sind zumeist auf mangelhafte Verff. der NH_3 -Best. gegründet. Mittels einer neu ausgearbeiteten Methode ergab sich das NH_3 im Blute bedeutend geringer als die meist früher gefundene Menge, im Durchschnitt zahlreicher Bestst. bei verschiedenen Tieren zu 0,27 mg N in 100 cem Blut. Bei starker Fleischnahrung nimmt es bei Hunden nicht in nennenswertem Grade zu, nach Injektion bedeutender Mengen von NH_4 -Salzen nur sehr vorübergehend bis 0,9 mg N. Weder Exstirpation der Nieren, noch Unterbindung beider Ureter läßt die NH_3 -Menge des Blutes steigen, während Rest-N und Harnstoff-N danach von Tag zu Tag sehr stark zunehmen, Amino-N während der ersten Tage auch ansteigt, aber anscheinend nicht über ca. 60 mg für 100 cem Blut hinausgeht.

Methodik. 20 cem Blut werden in langhalsigem Jenakolben von 1 l Inhalt mit 80 cem A., dann nach Umschütteln mit 5 cem 10%ig. ausgekochter Na_2CO_3 -Lsg. versetzt. Dann wird NH_3 -freie Luft unter Vorlage von 2 Kjeldahlkolben von je 100 cem Inhalt, die mit je 30 cem ca. $\frac{1}{5}$ -n. H_2SO_4 beschickt sind, 3 Stdn. durchgesaugt. Der Inhalt der Vorlagen wird dann mit dem Abspritzwasser und weiterem destillierten W. auf 80 cem gebracht und die Vorlage darauf mit einem KJELDAHL'schen Destillationsapp. verbunden, dessen Kühlrohr in eine ca. 10 cm lange silberne Röhre endigt. Nach Entfernung des mitübergesaugten A. durch Abdestillieren von ca. 60 cem läßt man aus einem Scheidetrichter ca. 10 cem ausgekochte NaOH hinzu u. destilliert dann in einen 100 cem-Jenakolben mit 5 cem stark verd. H_2SO_4 (ca. $\frac{1}{300}$ -n.), deren Titer gegen $\frac{1}{280}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ bekannt ist, wobei das Silberrohr direkt unter der Oberfläche der Fl. mündet. Sobald in der Vorlage 20 cem sind, wird das Einleitungsrohr abgespült, mit 2 Tropfen 5%ig. KJO_3 -Lsg., 2 cem 5%ig. KJ -Lsg. und nach 5 Minuten mit 5 Tropfen 2%ig. Stärkelsg., mit NaCl gesättigt, versetzt und mit $\frac{1}{280}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lsg. (1 cem = 0,05 mg N) zurücktitriert. (Biochem. Ztschr. 78. 165—79. 21/12. [19/9.] 1916. Kopenhagen. Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Luigi Medri, Über den Nachweis von Alaun in Mehl. Die Methode des Vfs. zum Nachweis von Alaun in Mehl beruht auf der Fähigkeit genannter Verfälschung, mit Farbstoffen Lacke zu bilden. Als Testfarbstoffe eignen sich vor allem Cochenille und Alizarin. Es wird wie folgt gearbeitet: 25 g Mehl werden mit 75 cem W. $\frac{1}{2}$ Stde. stehen gelassen und 50 cem Lsg. klar abfiltriert. Letztere versetzt man in hohem 150 cem-Bechergläse mit 2 cem frisch bereiteter Cochenilletinktur u. erhitzt unter beständigem Umrühren auf kleiner Flamme langsam bis zum eben beginnenden Sieden, kühlt schnell durch Einstellen in k. W. ab, läßt einige Min. absitzen u. wäscht den Nd. durch zweimaliges Dekantieren mit k. W. aus. Beim Arbeiten mit Alizarin nimmt man 2 cem einer gesättigten alkoh. Lsg. Enthielt das Mehl Alaun, so sind die erhaltenen Ndd. mehr oder weniger, je nach Alaungehalt, rot gefärbt. Natürliches Mehl gibt mit Cochenille einen weißlichen Nd., mit Alizarin einen schwarzvioioletten Nd. Verss. mit künstlichen Zusätzen von Zn-, Cu- und Pb-Salzen gaben ebenfalls Farblacke. Nachstehend die bei verschiedenen Verfälschungsgraden erhaltenen Färbungen:

Qualität des Mehles	Färbung des Nd. mit	
	Cochenille	Alizarin
Reines Mehl	weiß bis grauweiß	hellviolett
Mehl mit 0,05% Alaun	rosa	ziegelrot
„ „ 0,10% „	tiefrosa	carminrot
„ „ 0,20% „	rot	erdbeerrot
„ „ 0,05—0,20% Zn	gelblich	gelblich
„ „ 0,05—0,20% Cu	hellviolett	tiefblauviolett
„ „ 0,05—0,20% Pb	schmutzigweiß	schmutzigweiß

(Staz. sperim. agrar. ital. 49. 597—601. [November 1916.] Bologna. Städtisches Unters.-Amt.) GRIMME.

P. S. Willand und C. James, *Die Trennung des Erbiums vom Yttrium*. (Teil I.) Es sind fraktionierte Ausfällungsverss. zur Trennung des Erbiums vom Yttrium ausgeführt. Die Nitrit-, Kobaltcyanid- u. die Phosphatmethode ergeben die besten Resultate. Wahrscheinlich stellt die Natriumnitritmethode für die Arbeiten im großen Maßstabe infolge ihrer Billigkeit und leichten Ausführung die beste Methode dar. Die Einzelheiten sind aus dem Original ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1198—1202. Juni. [2/3.] 1916. Durham. New Hampshire College. Chem. Lab.) STEINHORST.

B. L. Hallett, *Die maßanalytische Bestimmung des Zinns*. Die verschiedenen Verf. werden zusammenfassend kritisch besprochen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 35. 1087—89. 15/11. [21/4.*] 1916.) RÜHLE.

Maxwell O. Johnson, *Über die Bestimmung kleiner Mengen von Blausäure*. Die Methode von FRANCIS und CONNELL (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1624; C. 1913. II. 1896) ist abgeändert, um für die Best. kleiner Mengen Blausäure Verwendung finden zu können. Die Blausäure des Musters wird nach Zusatz von H_2SO_4 in KOH destilliert. 50 ccm der Lsg., die 0,1—8 mg KCN enthalten, werden mit 1 ccm Ammoniumsulfid auf dem Wasserbade zur Trockene gedampft und der Rückstand dreimal mit 10 ccm Aceton durch Verrühren extrahiert, wobei das gebildete Kaliumthiocyanat in Lsg. geht. Die Acetonlsg. wird abgedampft und der Rückstand in W. gelöst u. zur Entfernung färbender organischer Bestandteile mit absol. Essigäther ausgeschüttelt. Die wss. Lsg. wird auf 50 ccm im Neßlerrohr aufgefüllt und nach Zusatz von 2 ccm 0,5% $FeCl_3$ -Lösung mit Standardlsgg. verglichen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1230—35. Juni. [10/4.] 1916. Honolulu. Hawai. Agricult. Expl. Station. Chem. Dept.) STEINHORST.

Percy E. Spielmann und F. Butler Jones, *Die Analyse von Benzol. Die ersten Abläufe der Destillation*. Das früher (Journ. Soc. Chem. Ind. 35. 396; C. 1916. II. 281) beschriebene Verf. ist mit folgenden Abänderungen auch für die Unters. der ersten Abläufe von Bzl. des Handels zu verwenden. Bei einem hohen Gehalte an CS_2 ist die Probe zuvor bis zum 5fachen ihres Raumteiles mit reinem Bzl. zu verdünnen. Die D. des Paraffins dieser Fraktion ist 0,700. Die Ausführung des Verf. wird an 2 Beispielen gezeigt. Aus einer Tafel mit der graphischen Darst. der möglichen Werte sind die den jeweiligen Versuchsergebnissen entsprechenden Werte zu entnehmen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 35. 911—12. 15/9. 1916.) RÜHLE.

R. Eder, *Die Nachweisreaktionen des Atropins und der verwandten, mydriatisch wirkenden Alkaloide*. In der vorliegenden Abhandlung werden zunächst die bis-

herigen Angaben über den Nachweis des Atropins u. der verwandten, mydriatisch wirkenden Alkaloide kritisch gesichtet und ergänzt und sodann zwei neue Rkk. zum Nachweis und zur Unterscheidung der wichtigsten dieser Basen mitgeteilt. Eingehend besprochen werden: 1. die VITALISCHE Rk., 2. die GULIELMOSCHE Geruchsprobe, 3. die Rkk., welche auf der starken Basicität des Atropins beruhen, und zwar a) das Verhalten gegen HgCl_2 (GERRARDS Rk.), b) das Verhalten gegen Mercurosalze, c) das Verhalten gegen andere Metallsalze, d) FLÜCKIGERS Phenolphthaleinrk., 4. die Farbrkk., 5. das Verhalten gegen die allgemeinen Alkaloidfällungsreagenzien, 6. die mikrochemischen Nachweismethoden und Rkk., und zwar a) die Mikrosublimation, b) die Tropinrk., c) die Jodatropinsalze, d) die mikrochemischen Rkk. mit allgemeinen Alkaloidfällungsreagenzien.

Zwei neue mikrochemische Spezialreagenzien für Solanaceenbasen: Bromwasser und Brombromkalium. Man bringt einen Tropfen der mit $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 bereiteten Alkaloidlsg. auf einen Objektträger, läßt einen Tropfen Reagens in diese Lsg. fallen, wartet kurze Zeit u. beobachtet u. Mk. Bei schwacher Vergrößerung sieht man eine feinpulverige Trübung, worauf mehr oder weniger rasch kleine Kryställchen entstehen, die als feine, blaßgelbe Nadelchen erscheinen. Während sich die Kryställchen rasch mehren und zu Boden sinken, klärt sich die Lsg. allmählich auf. In den inneren Partien wachsen einzelne Nadeln oft zu dickeren, gelben Stäbchen aus; am Rande des Tropfens hingegen beginnen die feinen Nadelchen rasch zu verschwinden, während die Lsg. farblos wird. In längerer oder kürzerer Zeit verschwinden auch die Kryställchen im Inneren vollständig, und in dem Maße, wie das Br verdunstet, entfärbt sich die Lsg. Zum Studium der Krystallformen benutzt man stärkere, etwa 180—250-fache Vergrößerungen und bedeckt das Präparat mit einem Deckgläschen; die Kryställchen sind dann viel länger beständig. Wegen der Einzelheiten vgl. die Beschreibungen und Figuren im Original. Die Rk. des Atropins mit Bromwasser bietet gegenüber anderen Atropinrkk. den Vorteil, daß sie mit einer und derselben Probe beliebig oft wiederholt werden kann. Ist die Lsg. klar und farblos geworden, so kann durch Zusatz eines neuen Tropfens Bromwasser die charakteristische Fällung von neuem hervorgerufen werden. Die Rk. ist in Verdünnungen von 1 : 3000 noch deutlich wahrnehmbar. — Gegenüber Brombromkalium (1 g Br, 2 g KBr, 20 g W.) verhält sich eine Atropinlsg. in $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 mkr. ganz wie gegen Bromwasser. Die Empfindlichkeit der Brombromkaliumrk. ist indessen eine weit größere. Wegen der Einzelheiten der Krystallbeschreibung vgl. das Original.

Die Rk. zwischen *Hyoscyamin* und Bromwasser verläuft makroskopisch wie beim Atropin. Die gelbe, wolkige Fällung wird rasch kleinkristallinisch und verschwindet beim Verdunsten des Broms allmählich wieder. Bei stärkerer Vergrößerung zeigt der Nd. u. Mk. sehr variable Formen. Wegen dieser außerordentlich großen Verschiedenheit im Aussehen der Krystalle (vgl. Original) erscheint die Rk. mit Bromwasser zum Nachweis des *Hyoscyamins* weniger geeignet als die Rk. mit Brombromkalium. Die Empfindlichkeitsgrenze der Brombromkaliumhyoscyaminrk. liegt etwa bei der Verdünnung 1 : 5000. Mit Hilfe dieser Rk. läßt sich im Gemisch beider Alkaloide das Atropin neben dem *Hyoscyamin* erkennen, so daß sich auf diese Weise auch die Frage der gleichzeitigen Ggw. der beiden Alkaloide in gewissen Solanaceen entscheiden lassen dürfte.

Homatropin und *Scopolamin* verhalten sich makroskopisch gegen Bromwasser und Brombromkalium ganz wie das Atropin. Die aus *Scopolamin* u. Bromwasser entstehende gelbe Fällung erscheint u. Mk. nur aus amorphen Tröpfchen zu bestehen, nur selten und unregelmäßig tritt an einzelnen Stellen Krystallisation auf. Analog verhält sich das *Scopolamin* gegenüber Brombromkalium. — Der Nd. des *Homatropins* mit Bromwasser ist zunächst amorph, wird aber rasch kristallinisch,

derjenige aus Homatropin u. Brombromkalium ist der Atropinfällung sehr ähnlich (Fig. im Original).

Alle übrigen Alkaloide, welche gleich den oben genannten mit Bromwasser oder Brombromkalium gelbe oder anders gefärbte Ndd. liefern, erzeugen, mit Ausnahme des *Koffeins*, amorphe Fällungen. Die krystallinischen Kaffeinfällungen (Fig. im Original) dürften für den Nachweis des Kaffeins nicht ohne Wert sein. — Jodjodkalium gibt mit Atropin, Hyoseyamin u. Homatropin rotbraune, krystallinische Ndd., die aber nicht so charakteristisch sind, als die Brombromkaliumfällungen. Mit Scopolamin, wie mit den meisten übrigen Alkaloiden, entstehen nur amorphe Ndd. — Wahrscheinlich handelt es sich bei den Reaktionsprodd. der mydriatischen Basen mit Bromwasser u. Brombromkalium um labile Bromadditionsprodd., die ihr Brom leicht wieder abgeben.

Vf. faßt seine Beobachtungen über den praktischen Nachweis des Atropins, bezw. Hyoseyamins, Scopolamins und Homatropins wie folgt zusammen. Es gibt wohl keine Rk., die für sich allein für die Ggw. dieser Alkaloide eindeutig beweisend wäre. Man wird sich also niemals mit einer Rk. begnügen dürfen. Von den zahlreichen bisher bekannt gewordenen Rkk. des Atropins und der übrigen mydriatischen Alkaloide sind eigentlich nur wenige für den praktischen Nachweis dieser Basen geeignet. Man wird sich zum Nachweis des Atropins, Hyoseyamins, Scopolamins und Homatropins am besten folgender Rkk. bedienen: Physiologische Prüfung, VITALISCHE Rk., Verhalten gegen konz. H_2SO_4 in der Kälte (Ausbleiben einer Färbung) und in der Wärme (Geruchsrk. bei Zusatz von W.) Von Farbrkk. kommen praktisch außer den negativ verlaufenden Proben mit FROEHDES u. ERDMANN'S Reagens wohl nur noch WASICKY'S Rk mit Dimethylaminobenzaldehyd und ev. ARNOLD'S Rk. in Betracht. Von mikrochemischen Methoden und Rkk. leisten die Mikrosublimation, das Jodatropinsalz und ganz besonders die Rkk. mit Bromwasser u. Brombromkalium hervorragend gute Dienste. Bei Ggw. größerer Mengen anderer Alkaloide, welche mit den beiden Bromreagenzien amorphe Ndd. geben, müssen die Alkaloide getrennt werden, was oft durch Mikrosublimation gut gelingt. (Schweiz. Apoth.-Ztg 54 501—4. 14/9; 517—20. 21/9.; 534—37. 28/9. 544 bis 548. 5/10; 560—63. 12/10.; 609—12. 9/11.; 621—24. 16/11.; 657—61. 30/11.; 669—70 7/12; 685—87. 14/12.; 717—19. 28/12. 1916. Zürich. Pharm. Lab. d. Eidgen. Techn. Hochschule.)

DÜSTERBEHN.

Th. von Fellenberg, Eine direkte, allgemein anwendbare Stärkebestimmungsmethode. Das Verf. gründet sich auf die Löslichkeit der Stärke in konz. $CaCl_2$ -Lsg., deren Ausfällbarkeit durch Jod u. der Zersetzbarkeit der Jodstärke durch Einw. von A. Die Grundlagen u. die Ausführung des Verf. werden eingehend besprochen, zugleich mit einigen Verss. zur Entscheidung der Frage, ob die *Jodstärke* eine chemische oder eine Additionsverb. ist; die Ergebnisse sind zugunsten letzterer Annahme ausgefallen; die Zus. der Jodstärke schwankt innerhalb gewisser Grenzen. Für die Ausführung des neuen Verf. wird folgende Vorschrift gegeben: Je nach dem verwendeten Stärkegehalte nimmt man 0,3—1 g (nicht zuviel, bei Wurst etwa 5 g) des feingemahlten Prod. (Beuteln). Gewürze und fettreiche Lebensmittel zieht man auf dem Faltenfilter zunächst mit sd. A. (85—90%_{ig}) und dann mit Ä. aus und trocknet. Dann zerreibt man die M. im Achatmörser fein, benetzt sie in einem ERLÉNMEYER'Schen Kölbchen mit W., fügt 20 ccm einer Lsg. gleicher Gewichtsteile geglühtes $CaCl_2$ und W. hinzu und erhitzt unter Rühren im sd. Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stde., dann kocht man auf und hält 5 Minuten in schwachem Sieden. Nach dem Abkühlen spült man in ein Meßkölbchen, füllt auf 100 ccm auf und filtriert zuerst durch einen Wattebausch und dann durch einen GOOCH'Schen Tiegel durch trockenen Asbest, den man mit einem Teile der Lsg. aufschwemmt. Man zentri-

fugiert noch, wenn das opalescierende Filtrat in der Durchsicht nicht ganz klar ist. 50—75 ccm des Filtrates versetzt man mit $\frac{1}{50}$ -n. Jodlsg., bis eine flockige Fällung von Jodstärke entstanden ist; großer Überseuß an Jod ist zu vermeiden; bei geringen Gehalten färbt sich die Fl. zunächst nur, Abscheidung findet zum Teil erst am nächsten Tage statt. Man fügt dann eine Aufschwemmung von Asbest hinzu, filtriert nach dem Absetzen durch einen mit Asbest beschickten GOOCHSchen Tiegel und wäscht 4mal mit verd. CaCl_2 -Lsg. (die konz. Lsg. 10fach verd.) nach. Bei sehr geringen Stärkemengen setzt man der Waschflüssigkeit einige Tropfen Jodlsg. zu. Dann füllt man den Tiegel mit 60%ig. A., saugt einen Teil unter Auführen des Nd. ab und läßt 5—10 Minuten einwirken. Dann saugt man ab, behandelt ebenso mit k. A. von 85—90% und wäscht mit 70—100 ccm A. von 85 bis 90% aus. Dabei soll der Tiegelinhalt völlig farblos werden; allfällig läßt man eine Tiegelfüllung h. A. einige Zeit einwirken. Dann wäscht man 2mal mit etwas k. A. (95%) und 3mal mit über CaCl_2 getrocknetem Ä., trocknet sofort bis zur Gewichtskonstanz (2—2 $\frac{1}{2}$ Stdn.), wägt und glüht. Der Verlust entspricht der vorhandenen Stärke. Zahlreiche Unterss. von Gewürzen und Gewürzverfälschungsmitteln nach diesen Verff. werden angegeben. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 7. 369—83. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes [Vorstand: F. SCHAFFER.] RÜHLE.

Emil Lenk, *Eine Modifikation der quantitativen Zuckerbestimmung nach Fehling*. Die FEHLINGSche Methode zur titrimetrischen Best. des Traubenzuckers im Harn wird dadurch erschwert, daß Verfärbungen den Endpunkt der Titration schlecht bestimmen lassen. Es wurde beobachtet, daß Mg-Salze eine bessere Koagulation und schnelleres Absetzen des Kupferoxyduls bewirken. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn sich in 1 ccm der FEHLINGSchen Lsg. I (CuSO_4 -Lsg.) 1 mg Mg befindet. Harnkolloide und Harnfarbstoff erschweren das Absitzen des Cu_2O und werden am besten durch Tierblutkohle entfernt. Zucker wird durch diese nicht zurückgehalten. (Dtsch. med. Wochens. 43. 43—44. 11/1. Aus d. inneren Abt. d. Elisabethenstiftes in Darmstadt.)

BORINSKI.

Harvey C. Brill, *Die Salicylsäurereaktion der Bohnen*. Japanische Sojabohnen geben mit FeCl_3 stets eine positive Rk., gewöhnlich sehr stark; amerikanische, chinesische und philippinische Bohnen geben damit entweder eine negative oder nur eine sehr schwach positive Rk. Die Rk. nach JORISSEN fiel negativ aus, desgleichen die Rk. mit MILLONS Reagens, die in einigen Fällen angestellt wurde. Die Verss. wurden ausgeführt, indem 50 g der gemahlenden Bohnen in W. aufgeschwemmt, mit Phosphorsäure angesäuert und dann im Wasserdampfstrom übergetrieben wurden. Die Verb., die die Rk. mit FeCl_3 gibt, ist zweifellos ähnlich dem Maltol BRANDS (Ztschr. f. ges. Brauwesen 15. 303). (The Philippine Journ. of Science 11. A. 81—89. März 1916. [1/11. 1915.] Manila, P. I. Lab. of Organic Chemistry, Bureau of Science.)

RÜHLE.

O. Linde, *Über den Nachweis von Curcuma im Rhabarber*. (Vgl. P. BOHRISCH, S. 282.) Als Ergänzung der l. c. angegebenen Verff. zum Nachweis von Curcuma im Rhabarber weist Vf. auf eine von A. E. BELL, bezw. E. SAUL herrührende, sehr einfache und scharfe mkr. Probe hin. Als Reagens dient ein erkaltetes Gemisch aus 3 Tln. konz. H_2SO_4 und 1 Tl. A. Auf einem Objektträger mischt man einen Tropfen des Reagenses mit einer geringen Menge des Pulvers und legt ein Deckglas auf. Bei schwacher Vergrößerung erscheint jedes Curcumateilchen tief carminrot, mit einer carminroten Zone umgeben, während die einen braunen Inhalt führenden Parenchymzellen des Rhabarbers sich tief gelb färben und mit einer gelben Zone umgeben. Die durch die Curcumateilchen veranlaßte carminrote

Farbe geht langsam in Rotbraun, dann in Braun über. — Auf diese Weise läßt sich leicht ein Zusatz von weniger als 1% Curcuma nachweisen. Es darf jedoch nicht zuviel Pulver zur Unters. verwendet werden. (Apoth.-Ztg. 31. 614. 16/12. 1916. Braunschweig.)
DÜSTERBEHN.

St. Serkowski, Schmutz, Eiter und Pepton in der Milch. (Vgl. Dtsch. med. Wochenschr. 42. 1323; C. 1916. II. 1194.) Zu den Aufgaben der sanitären Milchunters. gehört nicht nur die Ermittlung von Verfälschungen, sondern vor allem die Prüfung der Gesundheitsschädlichkeit der Milch. Die sanitäre Milchunters. hat sich auf folgende Punkte zu erstrecken: 1. Biologische und allgemeine Proben: Unterscheiden von roher u. gekochter Milch, Gärungsprobe, Säuregehalt u. dessen Zunahme, Füllen von Schmutz und Eiter: quantitative Berechnung von Leukocyten. Katalase- u. Reduktaseproben. Metacaseinprobe. 2. Probe von JEMMA (Tuberkeltoxinen) bei Säuglingsmilch. 3. Erkennung von Tuberkel- und Pilschachtbacillen: in speziellen Fällen differenzieren der beiden Typen mittels Passage durch Kaninchen und Meerschweinchen, auch durch Kulturen. 4. Qualitative bakteriologische Analyse der im Sediment, Milchschatz u. Eiter (nicht in der Milch) enthaltenen Bakterien, mit Berücksichtigung der Anaerobier. 5. Quantitative bakteriologische Unters.: Orientierungsprobe von OLAV SKAR, Probe von BREED, Thermophiliter von PETRUSCHKY, Kolonienzahl (Agar 37°, 24 Std.). 6. Chemische u. physikalische Unters.: D. von Milch und Milchserum, Rahmgehalt in %, Refraktion des Chlorcalciumserums, Peptonbest. im eiweißfreien Milchserum direkt und im Dialysat. In speziellen Intoxikationsfällen: Triptophanreaktion und Buttersäurebest., Fettgehaltsbest., gesamte u. fettfreie Trockensubstanz, künstliche u. zufällige Zusätze.

Die eingehende sanitäre Unters. ist nicht in allen Fällen notwendig, doch muß sie stets die quantitative Berechnung der Leukocyten, sowie auch die unter 3., 4. und 6. angegebenen Bestst. berücksichtigen. Die einzelnen Methoden werden kritisch besprochen. (Wien. klin. Wehschr. 29. 1586—90. 14/12. 1916. Warschau.)

BORINSKI.

Erich Liebmann, Über eine einfache Methode zum Nachweis des Kohlenoxyds im Blute und in hämoglobinhaltigen Organen. Mit Leuchtgas geschütteltes Blut und Blut von mit Leuchtgas vergifteten Tieren behält nach Zusatz von konz. und verd. Formaldehydsg. seine rote Farbe bedeutend länger als normales Blut, unter Umständen wochenlang. Gewöhnliches Blut nimmt nach Mischung mit Formalin schon nach kurzer Zeit eine schmutzigbraune Farbe an. Der Vers. gelingt im Reagensglas, wie an einem mit Blut getränkten Filtrierpapierstreifen, der aber möglichst frisch zu verwenden ist. Organe von mit Leuchtgas vergifteten Tieren behalten in 10%ig. Formalinlg. ihre rote Farbe wochenlang. Andere Blutgifte geben die Probe nicht. Die Rk. hat sich in drei Fällen von Kohlenoxydgasvergiftung ausgezeichnet bewährt. In einem Falle erwies sie sich dem spektroskopischen Nachweis überlegen. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] 53. 85—90. Aus d. med. Klinik d. Univ. Zürich.)

BORINSKI.

N. Zuntz, Bemerkungen zu der von Gad-Andresen beschriebenen „neuen“ Methode zur Bestimmung von Kohlenoxyd im Blute. (Vgl. Biochem. Ztschr. 74. 357; C. 1916. II. 162.) Die Methode ist bereits von Vf. und J. PLESCH (Biochem. Ztschr. 11. 47; C. 1908. II. 545) in ihren Grundzügen beschrieben. Als eine gewisse Vervollkommnung ist die gleichzeitige Best. der Absorptionsfähigkeit des Blutes für O₂ zu betrachten, während Vf. und PLESCH diese stets in einem besonderen Vers. ermittelten. — In einer „Nachschrift“ erkennt R. L. Gad-Andresen die Priorität der Genannten an. (Biochem. Ztschr. 78. 231—32. 21/12. [27/10.] 1916.)

SPiegel.

H. Bieckenberg, *Eine neue Immunitätsreaktion bei experimenteller Trypanosomeninfektion: die Blutplättchenprobe*. Im Blute von mit experimenteller Trypanosomenkrankheit infizierten und danach geheilten oder chronisch infizierten Tieren lassen sich Reaktionskörper dadurch nachweisen, daß Trypanosomen einer Ratte oder Maus in Citratblutaufschwemmung dieser Tiere mit Blutplättchen beladen werden. Diese Erscheinung ist streng spezifisch gegenüber dem zur Infektion benutzten Stamm, so daß hierdurch auch der Ausgangsstamm von einem Rezidivstamm unterschieden werden kann. Sie tritt in allen den Fällen auf, in denen Immunität gegen Neuinfektion bestehen würde. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. 26. 53—64. 3/1. 1917. [31/5. 1916.] Kgl. Inst. f. Infektionskrankheiten „ROBERT KOCH“. Lab. f. Tropenkrankheiten.) SPIEGEL.

Günner Jorgensen, *Bestimmung des Butterfettes in der Margarine*. Der Gehalt einer Margarine an Butterfett läßt sich aus der Silberzahl (*S*), der POLENSKEschen Zahl (*P*) und der Gesamtmenge an flüchtigen SS. (*V*) unter Zugrundelegung der folgenden Konstanten berechnen. I. = indifferentes Fett aus 1 Tl. Talg, 1 Tl. Schweinefett und 2 Tln. Arachisöl, II. = Cocosfett, III. = dänische Butter, IV. = russische Butter:

	I.	II.	III.	IV.
<i>S</i>	0	1,6	23,9	22,0
<i>V</i>	1,0	22,5	31,5	29,0
<i>P</i>	1,0	15,5	2,0	2,0.

Der Gehalt der Margarine an dänischer Butter (REICHERT-MEISSELsche Zahl 29,5) ergibt sich aus:

$$0,344 + 4,623 \times A - 0,344 \times V$$

$$0,464 + 4,204 \times A - 0,464 \times P.$$

derjenige an russisch-sibirischer Butter (REICHERT-MEISSELsche Zahl 27,0) aus:

$$0,374 + 5,021 \times A - 0,374 \times V$$

$$0,504 + 4,568 \times A - 0,504 \times P.$$

Bei Margarinen mit geringem Buttergehalt liefert die erstere, bei solchen mit größerem Buttergehalt die letztere der beiden Gleichungen den genaueren Wert.

Zur Best. der Silberzahl gibt man die sich nach der Best. der REICHERT-MEISSELschen Zahl ergebende neutrale Fl. in einen 150 ccm-Kolben, setzt 30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg. hinzu, füllt auf 150 ccm auf, läßt eine Stunde stehen u. filtriert durch ein trocknes, glattes Filter von 9 cm Durchmesser. 100 ccm des Filtrats versetzt man mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaCl -Lsg. und titriert den Überschuß an letzterer mit $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg. in Ggw. von Kaliumchromat zurück. Die bei der Titration verbrauchte Anzahl ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg. gibt, mit 1,5 und sodann mit 1,1 multipliziert, die den flüchtigen, l. SS. entsprechende Menge (*A*) an unl. Ag-Salzen an. Bezeichnet man mit *B* die nach POLENSKE (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 7. 273) ermittelte REICHERT-MEISSELsche Zahl, so ist die Silberzahl = $B - A$. Wenn die zur Titration der in W. l., flüchtigen SS. erforderliche Menge $\frac{1}{10}$ -n. Alkali 20 ccm übersteigt, so setze man 40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg. hinzu, fülle auf 200 ccm auf, versetze 175 ccm des Filtrats mit 35 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaCl -Lsg. und multipliziere anstatt mit 1,5 mit dem Faktor 1,143. (Ann. des Falsifications 9. 262—70. Aug.—Sept. 1916.) DÜSTERBEHN.

L. Tschuncky, *Krieg und Harnuntersuchung*. (Vgl. O. R., S. 284.) Vf. beobachtete bei der Unters. des Harns von Soldaten, die direkt aus dem Felde oder einem Feldlazarett kamen, in 20% der Fälle bei der Prüfung mit FEHLINGScher Lsg.

nach 2—5 Minuten das Auftreten einer Trübung, die bisweilen grünlichbraun, im durchscheinenden Lichte hellbraun war. In allen diesen Fällen gab die NYLANDERSche Probe ein negatives Resultat. (Apoth.-Ztg. 31. 607. 13/12. 1916. Kreuznach. Reservelazarett 3.)

DÜSTERBEHN.

Emil Lenk, *Quantitative Bestimmung der Acetonkörper im Harn. I. Aceton und Acetessigsäure.* (Unter Mitwirkung von Fritz Rossteutscher u. Walther Hahn.) Bei der jodometrischen Best. sollte die Dest. dadurch umgangen werden, daß die anderen J bindenden Substanzen des Harns zerstört wurden. Als dazu geeignet ohne Zerstörung des Acetons erwies sich KMnO_4 , aber nur in Ggw. von Essigsäure. Hierbei ergab sich die für getrennte Best. von Aceton u. Acetessigsäure wichtige Tatsache, daß unter diesen Umständen die letzte Säurespaltung erfährt, also nicht, wie sonst stets in saurer Lsg., Aceton bildet. Beim Kochen mit Essigsäure geht Acetessigsäure über in das Acetat der β -Oxycrotonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, das dann durch KMnO_4 , wahrscheinlich an Stelle der Doppelbindung, gespalten wird. — Zur Best. des präformierten Acetons erhitzt man den Harn direkt mit Essigsäure und KMnO_4 , zu der des Gesamtacetons nach vorgängigem Kochem mit Oxalsäure. Das gebildete MnO_2 wird durch Oxalsäure entfärbt, die Mn-Salze werden mit NaOH gefällt, schließlich wird im Filtrat das Aceton, wie üblich, titriert. (Biochem. Ztschr. 78. 224—30. 21/12. [11/10.] 1916.)

SPIEGEL.

W. Moeller, *Die Unzulänglichkeit der Gerbstoffprüfungsmethoden.* In Erwiderung der Ausführungen LAUFFMANNs (S. 147) gegen die Peptisationstheorie des Vfs. über die pflanzlichen Gerbstoffe unter besonderer Berücksichtigung der analytischen Gerbstoffprüfungsverf. weist Vf. die Bedenken und die Kritik LAUFFMANNs in eingehenden Darlegungen zurück und zeigt an Hand praktischer Erfahrungen, die mit den gegenwärtigen Untersuchungsverf. gemacht worden sind, deren Unzulänglichkeit. (Ledertechn. Rundschau Nr. 41—43, techn. Beilage zu: „Die Lederindustrie“ [Deutsche Gerberzeitung, F. A. GÜNTHER] 8; Collegium 1916. 420—27. 4/11. 462—76. 2/12. 1916.)

RÜHLE.

Fritz Helmann, *Bakteriologische Untersuchungen beim Uteruscarcinom.* Bei Anwesenheit von Streptokokken im Cervixsekret ist eine Mortalität von 61,1% nach operativen Eingriffen festgestellt worden. Die Todesfälle sind auf entzündliche Prozesse zurückzuführen, welche durch dieselben Erreger hervorgerufen wurden, die vor der Operation festgestellt werden konnten. In Fällen, die keine Streptokokken aufwiesen, betrug die Mortalität 5,5%. Vf. gibt eine Methode an, durch die es gelingt, die Streptokokken bereits vor der Operation festzustellen, und behandelt die Streptokokkenfälle sofort nach der Operation durch intramuskuläre Einspritzung von 50 cem ARONSONSchem Antistreptokokkenserum. Die Erfolge waren sehr günstig. (Berl. klin. Wehschr. 54. 7—11. 1/1. Aus der Kgl. Univ.-Frauenklinik zu Breslau.)

BORINSKI.

Josef Trinchese, *Die positive Wassermannsche Reaktion als Zeichen der Infektiösität der Lues.* Nach den Ergebnissen der bisherigen experimentellen Luesforschung und den klinischen Beobachtungen ist der Beweis geliefert, daß mit Ausnahme der Metaluetiker positiv nach WASSERMANN reagierende Patienten infektiös sein können, und daß alle infektiösen Individuen mit einzelnen Ausnahmen positiv nach WASSERMANN reagieren. (Dtsch. med. Wehschr. 43. 38—40. 11/1. Aus dem Ostkrankenhaus zu Berlin.)

BORINSKI.

Carl Bruck, *Eine serochemische Reaktion bei Syphilis.* Vf. ging von dem Gedanken aus, den Körper x, der die positive Komplementbindungsrk. im Luesserum

bedingt, durch chemische Methoden zum Nachweis zu bringen, da anzunehmen ist, daß dieser Körper (das sogen. Reagin) entweder eine quantitative oder eine qualitative Veränderung der Eiweiß-, bezw. Eiweißlipoidverb. des Luetiker-serums im Gegensatz zum Normalserum bedingen muß. Bei Verss., das durch Salpetersäure gefällte Albuminat in destilliertem W. wieder zur Lsg. zu bringen, wurde festgestellt, daß sich bei einer gewissen Verdünnung das gesamte Säurealbuminat des Normalserums in W. löst, während bei derselben Verdünnung noch ein Teil des Säurealbuminates des Luesserums ungelöst bleibt. Auf Grund dieser Beobachtung wurde eine Methode ausgearbeitet, für deren Ausführung folgende Vorschrift gegeben wird: Man gibt 0,5 ccm aktives, klar abgesetztes Blutserum in ein reines Reagensglas, fügt 2 ccm destilliertes W. zu und schüttelt um. Nun fügt man mit einer Präzisionspipette genau 0,3 ccm Acid. nitric. purum des Arzneibuches (ca. 25%) hinzu, schüttelt den gebildeten weißen Nd. um und läßt 10 Minuten bei Zimmertemp. stehen. Hierauf gibt man 16 ccm destilliertes W. von Zimmertemp. (ca. 15°) zu, schüttelt unter Verschuß des Glases mit der Fingerkuppe durch dreimaliges Auf- u. Abwärtsneigen unter Vermeidung von Schaumbildung um, wiederholt dies nach 10 Minuten und läßt $\frac{1}{2}$ Stde. bei Zimmertemp. stehen. Handelte es sich um ein Normalserum, so ist der gebildete Nd. in Lsg. gegangen, und es resultiert eine wasserklare oder durchsichtige, opaleszierende Fl. Handelte es sich um ein Luesserum (floride Lues) oder Lues mit positiver WASSERMANNscher Rk., so bleibt eine deutliche, feinflockige, weiße Trübung bestehen. Läßt man nun 2—3 Stdn., besser 12 Stdn., weiter stehen, so bleiben die Normalsera völlig klar u. durchsichtig und setzen keinen oder nur eine Spur Bodensatz ab, während sich bei den Luesseren die flockige Trübung zu einer je nach der Stärke des betreffenden Serums größeren oder kleineren gelatinösen u. ungemein charakteristischen Kuppe niederschlägt. — Vf. hat nach diesem Verf. ca. 200 Lues- und 200 Normalseren untersucht und immer eine völlige Übereinstimmung mit dem klinischen Befund und fast stets mit der WASSERMANNschen Rk. erhalten. (Münch. med. Wchschr. 64. 25—26. 2/1.)

BORINSKI.

Erich Sonntag, *Zur Frage der Spezifität der Wassermannschen Reaktion: Tumor- und Narkosesera*. Eine Nachprüfung der von verschiedenen Autoren gemachten Angabe, daß sowohl bei den Sera maligner Tumoren, wie bei denen Narkotisierter unspezifische Ausschläge der WASSERMANNschen Rk. vorkämen, und daß daher der Ausfall der Rk. bei beiden Gruppen für oder gegen Syphilis nicht verwertet werden dürfte. Bei systematischer Prüfung von 125 Tumor- und 100 Narkosesera mit der WASSERMANNschen Rk. ergab sich, daß beide Arten von Sera keinen unspezifischen Ausschlag geben. Eine positive Rk. beweist daher auch hier Lues. Bei den Tumorsera schließt ein positiver Ausfall der Rk., welcher das Vorhandensein von Lues beweist, keineswegs Tumor aus. Die Rk. besagt dann nur, daß das betreffende Individuum Syphilitiker ist, nicht aber, daß das in Rede stehende Leiden syphilitischer Natur ist. Eine Klärung vermag die quantitative Titrierung zu geben. Ein starker Reaktionsausfall spricht für, ein negativer oder schwacher gegen manifeste u. nicht spezifisch behandelte Lues. Bei den Narkosesera ist eine Änderung in serologischer Hinsicht nicht ausgeschlossen. In praktischer Hinsicht ist jedoch bei exakter Technik und vorsichtiger Beurteilung eine Störung der WASSERMANNschen Rk. nicht zu befürchten. (Dtsch. med. Wochenschr. 42. 1577—79. 21/12. u. 1599—1600. 28/12. 1916. Leipzig.)

BORINSKI.

N. O. Nilsson, *Blutzuckerbestimmungen bei einem Fall von infantilem Myxödem*. Bei einem Patienten mit infantilem Myxödem wurde die Blutzuckermenge nach der BANGSchen Mikromethode unter verschiedenen Verhältnissen bestimmt. Es wurden hierbei ein bestimmter Unterschied in der Rk. auf Glykose per os, sowie auf sub-

cutane Adrenalininjektion vor und nach der Behandlung mit Thyreoidin festgestellt. (Dtsch. med. Wochenschr. 43. 41—43. 11/1. Aus der mediz. Univ.-Klinik in Upsala.)

BORINSKI.

Alfred Soucek, *Zur klinischen und serologischen Diagnose des Fleckfiebers*. Die Diagnose des Fleckfiebers stößt wegen der Vielgestaltigkeit der Krankheitserscheinungen oft auf große Schwierigkeiten. Der serologische Nachweis ist mit Hilfe der WEIL-FELIXSchen Rk. einfach zu erbringen und kann als einwandfrei angesehen werden. (Münch. med. Wehschr. 63. 1814—15. 19/12. 1916.)

BORINSKI.

Technische Chemie.

G. Bugge, *Die Herstellung von Laboratoriumsbedarf und chemischen Apparaten im feindlichen und neutralen Auslande*. Es wird ein Überblick gegeben über die Bemühungen Englands, Frankreichs u. der Vereinigten Staaten, sich in der Herst. von Glaswaren, keramischen Erzeugnissen, Filtrierpapier usw. von Deutschland unabhängig zu machen. (Chem. Apparatur 4. 1—3. 10/1.)

BUGGE.

K. Arndt, *Taschenlampenbatterien*. Die Taschenlampenbatterien bestehen aus Trockenelementen von der LECLANCHÉ-Art, bei welchen die Elektroden aus Zn u. Kohle gebildet sind, der Elektrolyt aus einer wss. Lsg. von NH_4Cl und ZnCl_2 besteht und als „Depolarisator“ Braunstein benutzt wird. Die Kohlenelektrode ist ein Stäbchen aus Bogenlichtkohle, das mit einem Gemisch von Braunstein und Graphit unpreßt, mit Gaze umwickelt und mit Fädchen verschnürt ist („Puppe“). Bei einer ordentlichen Batterie beträgt ihre EMK. vor der Entladung ca. 4,5 Volt. Beim Einschalten des Lämpchens sinkt die Klemmenspannung der Batterie sofort um 0,2—0,25 Volt. Zur Prüfung der Leistungsfähigkeit ist ein von der Elektrizitäts-Gesellschaft Dr. Ing. SCHNEIDER & Co. in Frankfurt a. M. gewähltes Meßverfahren besonders geeignet, bei welchem die Batterie über einem regelbaren Widerstand mit einer sehr konstanten Stromstärke von 0,2 Ampère entladen wird. Wenn man die Zeit, in welcher die Spannung vom Anfangswert bis 2 Volt sinkt, verdoppelt, so erhält man annähernd die Brenndauer der Batterie. Der innere Widerstand der Batterie wird von der Beschaffenheit des Graphits stark beeinflusst. Für die *Leitfähigkeit des Graphits* ist nicht allein sein Aschengehalt maßgebend.

Leitfähigkeit von Graphitpulvern unter 125 Atm. Druck:

	Aschengehalt %	D.	Leitfähigkeit (in reziproken Ohm für den cem Würfel)
Achesongraphit „1340“	0,2	1,61	93
„ „ „B 61“	2,4	1,47	85
Künstlicher Graphit III	6,4	1,6	111
„ „ „IV“	0,3	1,68	162
Natürlicher Graphit K	5,7	1,59	53
„ „ „O“	7,7	1,73	93
„ „ „L“	29,9	1,79	52
Acetylenruß	0,0	0,61	4

Für die Frage, inwieweit sich ein Graphit für Taschenlampenbatterien eignet, spielt auch seine Elastizität und Glätte eine wesentliche Rolle. Durch das Vermischen mit Braunsteinpulver wird die Leitfähigkeit sehr vermindert. Ein Gemisch von 1 Tl. Graphit mit 2 Tln. Braunstein besaß z. B. bei 125 Atm. die Leitfähigkeit 2,6. Vf. versuchte festzustellen, in welchem Grade der Braunstein und das

Zn bei der Entladung elektrochemisch ausgenutzt werden. Bei der Entladungsweise mit konstant 0,2 Amp. war es leicht, die von der Batterie gelieferte Strommenge festzustellen und daraus nach dem FARADAYschen Gesetze die theoretische Menge des in Lsg. gegangenen Zn und des vom MnO_2 abgegebenen O zu berechnen. Eine Unters. ergab, daß etwa um die Hälfte mehr Zn und aktiver O verschwunden waren, als der Theorie entsprach. In einem praktisch erschöpften Elemente waren noch etwa $\frac{2}{3}$ des ursprünglich enthaltenen aktiven O und Zn vorhanden. (Chem.-Ztg. 40. 1017—19. 2/12. 1916.) SCHÖNFELD.

Franz Juretzka, *Über die Herstellung von Feinzink*. Vf. beschreibt die Methoden der Feinzinkgewinnung. In der Zusammenfassung schildert Vf. diese Frage folgendermaßen: Die Feinzinkherstellung erscheint als ein einfacher Destillationsvorgang eines bleihaltigen Zn bei tiefen Temperaturen. In der Praxis ergeben sich Schwierigkeiten in der Apparatur, die Zinkdämpfe rasch fortzuführen und ebenso rasch die zur Erhitzung des Bades, sowie zur Bindung der latenten Wärmeenergie im gebildeten Zinkdampf notwendigen Wärmemengen nachzuführen. Im Muffelverf. liegen diese Verhältnisse recht ungünstig. Weit günstiger ist die Regulierung der Wärmezuführen bei den elektrischen Öfen. (Chem.-Ztg. 40. 885—86. 18/10. 894—96. 21/10. 1916. Breslau.) SCHÖNFELD.

E. A. C. Smith, *Fortschritte in der Lauge- und elektrolytischen Behandlung von Kupfererzen in Südamerika*. Vf. beschreibt die Einrichtung des Cu-Bergwerks von Chuquicamata in Chile. (Elektrochem. Ztschr. 23. 71—74. 103—6. August. September. Oktober 1916.) BYK.

Jan Straub, *Die Lichteinheit von grauem Militärtauch*. Die untersuchten Chemikalien (H_2SO_4 , bzw. HCl und Glaubersalz) wirkten auf graugrünes Tuch nicht in demselben Sinne wie Sonnenlicht ein. Eosin wirkte zuweilen etwas beschleunigend auf die Verfärbung. Chemikalien (verd. H_2SO_4 , NaOH, Essigsäure) wirken nicht beschleunigend. Tuchproben, die sich in der Sonne schneller verfärbten als andere Muster, veränderten auch mehr die Farbe beim Erhitzen im Dunkeln auf 180° . Die Quarzlampe, die Halbwattlampe und der Lichtbogen ergeben für die Lichteinheit ein anderes Bild, als das Sonnenlicht. Das Licht einer Blaudruckbogenlampe wirkte auf die graugrüne Farbe in 24 Stdn. in derselben Weise ein, wie Sonnenlicht in 3 Wochen. Einige Muster, die sich im Sonnenlicht nicht veränderten, wurden allerdings durch die Lampe heller grün gefärbt. Abgesehen von dieser Verfärbung, die nur bei den leicht nachweisbaren Helindonfärbungen eintritt, kann diese Lampe für die Unters. der Lichteinheit verwendet werden. (Chemisch Weekblad 13. 1170—78. 21/10. 1916. Amsterdam, Zentralstelle für Militär-Bekleidung und -Ausrüstung.) SCHÖNFELD.

Georges Charpy und Marcel Godchot, *Über die Oxydation der Steinkohle*. Nach Beobachtungen von MAHLER oxydieren sich gewisse Steinkohlenarten, wenn sie an der Luft auf 120° erhitzt werden, unter Gewichtszunahme u. gleichzeitigem Verlust an Heizwert. Diese Beobachtungen wurden von den Vff. bei 14 Steinkohlensorten des mittleren Frankreichs bestätigt. Der Gewichtsverlust nach dreistünd. Erhitzen auf 100° stimmte nahezu vollständig mit demjenigen überein, der durch Trocknen der Kohle im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. erhalten wurde; ersterer entspricht also dem Wassergehalt der betreffenden Kohle. Die durch längeres (3 Monate dauerndes) Erhitzen der Kohle auf 100° an der Luft bewirkte Oxydation rief eine Gewichtszunahme von 3—5% und eine Abnahme des Heizwertes um 3—13% hervor. Der Gehalt der Kohle an Asche und flüchtigen Bestandteilen

wurde durch die längere Oxydation bei 100° nicht wesentlich beeinflußt. Es ist deshalb unzulässig, den Wert einer Kohle lediglich nach ihrem Gehalt an Asche und flüchtigen Bestandteilen zu bemessen, vielmehr muß eine direkte Best. des Heizwertes gefordert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 745—47. [11/12.* 1916.] DÜSTERBBHN.

E. Monaco, *Über die Ausnutzung der italienischen Braunkohle*. Sammelbericht über die Förderung der Braunkohle in Italien und ihre Ausnutzungsmöglichkeiten. Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Staz. sperim. agrar. ital. 49. 497—506. [Juni 1916.] Florenz.) GRIMME.

Guy B. Taylor und Willard C. Cope, *Die Empfindlichkeit von Trinitrotoluol und Tetranitromethylanilin gegen Detonation*. Es wurde die Empfindlichkeit gegen ein Sprenggemisch von 90% Hg-Fulminat und 10% KClO₃ geprüft. Sie ist bei *Trinitrotoluol* viel geringer als bei *Tetranitromethylanilin*; durch Zusatz des letzteren zu ersterem kann die Empfindlichkeit des ersteren gesteigert werden. Beide Verbb., die in ihrer Empfindlichkeit weit auseinandergehen, sind geeignet zur Prüfung der Wirksamkeit von Initialzündgemischen. (Technical Paper 145, Bureau of Mines, U. S. A.; Chem. News 114. 203—4. 27/10. 211—12. 3/11. 1916.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8i. Nr. 296361 vom 26/5. 1916. [1/2. 1917].

Otto Riebensahn, Wohlau, *Verfahren zum Haltbarmachen von Galle und anderen tryptischen Fermenten*. Das Verf. besteht darin, daß man die frische Galle mit kieselaurer Tonerde versetzt, u. zwar je nach der beabsichtigten Verwendungsart bis zur Teigdicke (1 Teil Galle auf 2 Teile Tonerde) oder bis zur Trockne (1 Teil Galle auf mindestens 2 $\frac{1}{2}$ Teile Tonerde).

Kl. 8m. Nr. 296141 vom 31/5. 1914. [17/1. 1917].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Erzeugung echter Färbungen auf Baumwolle und verwandten Fasern*. Farbstoffe, welche Aminoarylpyrazolon oder Derivate davon mit freier Aminogruppe enthalten, liefern auf Baumwolle oder verwandten Fasern Färbungen, welche, mit Formaldehyd oder formaldehydabgebenden Stoffen behandelt, in ihrer Waschechtheit wesentlich verbessert werden. Die Farbstoffe können Mono- oder Polyazofarbstoffe sein und das Aminoarylpyrazolon ein oder mehrere Male in Endstellung enthalten; ausgenommen sind die nach Patent 289350 (C. 1916. I. 197) erhältlichen Farbstoffe. Man nimmt die Formaldehydbehandlung am besten in saurer Lsg. in der Wärme vor. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von Farbstoffen, die *1-(p-Aminophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon* oder *1(m-Aminophenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäure* enthalten.

Kl. 8m. Nr. 296142 vom 10/2. 1916. [17/1. 1917].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Färbungen*. Man kann mit Hilfe der im Naphthalinring hydroxylierten Derivate von Sulfosäuren des symmetrischen *Di-β-naphthyl-4.4'-diaminodiphenylamins* und seiner Substitutionsprodd. durch Oxydation sehr lichtechte, meist graue Färbungen auf Baumwolle erhalten. Das Färben und die

Oxydation auf der Faser kann durch Auffärben in neutraler oder alkal. Lsg., mit oder ohne Zusatz von Salzen, und die Oxydation mit Chromsäure oder ihren Salzen oder mit Kupfersalzen bei Ggw. von organischen Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure usw., oder in einer anderen hierfür üblichen Art ausgeführt werden. Als Beispiele sind die nach dem Sulfitverf. erhältlichen Prodd. $R \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot R$ aus 1 Mol. 4,4'-Diaminodiphenylamin und 2 Mol. 2,8-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure oder 2,5-Dioxynaphthalin-7-sulfosäure oder aus 4,4'-Diaminodiphenyl-2-sulfosäure und 2,7-Dioxynaphthalin.

Kl. 8m. Nr. 296328 vom 27/1. 1916. [25/1. 1917].

Färberei- und Appreturgesellschaft vorm. A. Clavel & Fritz Lindemeyer, Basel, Schweiz, *Verfahren zum Beschweren, Fixieren, Beizen, Färben und Bleichen von Seide, Kunstseide, Baumwolle, Wolle und sonstigen Gespinnstfasern*. Behufs Erzeugung von Schaum aus sauren, neutralen und alkalischen Fll. bei beliebigen Tempp. werden den verwendeten Fll. Saponine, Leime, Tannine, Harze oder ähnliche Körper beigelegt.

Kl. 8m. Nr. 296394 vom 21/5. 1916. [1/2. 1917].

Rudolf Knote, Furth b. Krems, Nied.-Österr., *Verfahren zum Färben von gerbten Haarkalbfellen oder aus ihnen erzeugter Tornister und anderer Waren*, dadurch gekennzeichnet, daß die Felle nach Entfettung durch Sodalsg. stehen gelassen, mit Pottasche und Ätzkalilsg. gebeizt, sodann überlüftet und nach Überstreichen mit Alaun- oder Tonerdesulfatlg. mit stark konz. Wasserstoffsperoxyd bestrichen und getrocknet werden, worauf mit Indigoextrakt oder Indigocarmin durch Aufbürsten oder Eintauchen gefärbt wird.

Kl. 12e. Nr. 296209 vom 23/5. 1914. [20/1. 1917].

Gottfried Zschocke, Kaiserslautern, *Einrichtung zur Reinigung von Gasen*. Zur Ausscheidung des während der Reinigung von Gasen verbrauchten W. und zur Verhinderung des Durchtritts ungewaschener Gase an den Schlagbolzenenden in Desintegratorgaswaschern, ragen die Schlagbolzen mit ihren freien Enden in Rillen der die Schlagbolzen tragenden Körper hinein, die einerseits Abflußkanäle für das abgeschleuderte verbrauchte W. schaffen, andererseits einen labyrinthdichtungsähnlichen Abschluß zwischen den Schlagstäben und den sie tragenden Körpern bilden.

Kl. 12e. Nr. 296210 vom 6/6. 1914. [22/1. 1917].

G. Polysius, Dessau, *Verfahren zum Mischen von Schlamm mittels Druckluft*. Die in den Schlammbehälter eingeführten Mischrohre werden durch mechanische Vorrichtungen in bestimmten Zeitabschnitten nacheinander mit Druckluft beschickt, so daß die mischende Wrkg. der Druckluft nach und nach an den verschiedensten Stellen des Schlammbehälters zur Auslösung gelangt.

Kl. 12h. Nr. 296395 vom 21/9. 1913. [3/2. 1917].

Hugo Andriessens, München, *Verfahren zur Durchführung chemischer Gasreaktionen mittels einer verbreiterten elektrischen Entladung*, dadurch gekennzeichnet, daß ein zwischen zwei parallel oder annähernd parallel und nahe zueinander angeordneten Elektroden entzündeter Wechselstromlichtbogen durch ein synchron mit der Wechselzahl des Lichtbogenstromes betriebenes Wechselstrommagnetfeld, dessen Achse die Elektrodenenebene senkrecht durchschneidet, beeinflußt wird, und daß die zur Rk. dienenden Gase oder Gasgemische entweder durch die Lichtbogenfläche hindurchgeleitet oder auch parallel oder in einem Winkel an derselben vor-

beigeführt werden. Durch das Verf. ist es möglich, die gleiche und mehrfache lineare Ausdehnung der einzelnen Lichtbogenfäden als bei den bisher bekannten Verf., und zwar in einem ganz bedeutend reduzierten Reaktionsraum zu erreichen.

Kl. 12i. Nr. 296312 vom 3/6. 1914. [1/2. 1917].

Staßfurter Chemische Fabrik vormals Vorster & Grüneberg Akt.-Ges., Staßfurt, Verfahren zur Darstellung von in Berührung mit Wasser Sauerstoff entwickelnden Gemischen aus Natriumperborat u. Mangansalzen, dadurch gekennzeichnet, daß man Natriumperborat mit bis 25 Gewichtsprozent Alkalipersulfat u. sehr geringen Mengen von Mangansalzen mischt und das Salzgemisch zweckmäßig in Tabletten- oder Brikettform bringt.

Kl. 12i. Nr. 296357 vom 30/1. 1913. [25/1. 1917].

Henkel & Co. und Walter Weber, Düsseldorf, Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd aus Wasserstoff und Sauerstoff. Es gelingt, Wasserstoffsuperoxyd auch dadurch herzustellen, daß man Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Gase unter Überdruck bei Ggw. von W. auf gasförmigen Wasserstoff unter Anwesenheit von geeigneten Wasserstoffüberträgern einwirken läßt. Als Wasserstoffüberträger kommen solche Körper in Betracht, die Wasserstoff in geeigneter Weise chemisch zu binden oder zu lösen vermögen, so z. B. Metalle, wie Palladium, Platin, Nickel und andere. An Stelle von reinem Sauerstoff und reinem Wasserstoff können auch sauerstoff-, bezw. wasserstoffhaltige Gasgemische verwendet werden, die frei von Gasen sind, die katalytisch störend wirken. Das Verf. kann bei gewöhnlicher Temp. ausgeführt werden.

Kl. 12o. Nr. 296019 vom 26/2. 1915. [15/1. 1917].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Derivaten der 9,10-Dichloranthracene. Es wurde gefunden, daß 9,10-Dichloranthracene in Ggw. indifferenten Mittel ein Molekül Salpetersäure zu addieren vermögen unter B. wohlcharakterisierter neuer Verb., von denen der einfachsten vermutlich nebenstehende Formel zukommt. Bedingung für glatte Rk. ist, daß bei der Umsetzung die Temp. niedrig gehalten wird. Diese Salpetersäureadditionsprodd. zersetzen sich allmählich schon in der Kälte u. gehen außerordentlich leicht, z. B. schon beim Stehen mit konz. Schwefelsäure, beim Erhitzen für sich oder in Lösungs- oder Verdünnungsmitteln in Anthrachinone über. Man erhält z. B. aus 9,10-Dichloranthracen \rightarrow 9,10-Dichlor-9,10-salpetersäureanthracen \rightarrow Anthrachinon, aus 2,9,10-Trichloranthracen \rightarrow 2,9,10-Trichlor-9,10-salpetersäureanthracen \rightarrow 2-Chloranthrachinon u. aus 1,3,9-10-Tetrachloranthracen das 1,3,9,10-Tetrachlor-9,10-salpetersäureanthracen \rightarrow 1,3-Dichloranthrachinon. — 9,10-Dichlor-9,10-salpetersäureanthracen bildet ein weißes, krystallinisches Pulver in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Kälte zwl., leichter in Chlf., ziemlich ll. in Nitrobenzol; beim Abdunsten seiner Lsg. in Chlf. erhält man es in blaßgelben Nadeln. In Schwefelsäure l. mit tiefdunkelgrüner Farbe, die beim längeren Stehen in Braungelb übergeht; die Lsgg. in den organischen Mitteln zeigen im Gegensatz zum Dichloranthracen keine Fluorescenz. 9,10-Dichlor-9,10-salpetersäureanthracen zersetzt sich beim Erhitzen unter Gelbfärbung und Abgabe von braunen Dämpfen. Die Zers. erfolgt langsam bei Temp. von 70—100°, rasch bei 120—130°. Hierbei geht es in Anthrachinon über. Die gleiche Umwandlung erleidet es beim Erwärmen auf 90—95° in organischen Lösungs- oder Verdünnungsmitteln oder Schwefelsäure von 66° Bé. In der Kälte erfolgt der Übergang in Anthrachinon erst bei mehrtägigem Stehen der Lsgg. — 2,9,10-Trichlor-9,10-salpetersäureanthracen gibt mit



Schwefelsäure eine olivgrüne, unbeständige Färbung; beim Erwärmen mit Bzl., Eg. oder Nitrobenzol bis zum Aufhören der Gasentw. auf 90—95° entsteht 2-Chlor-anthrachinon, Nadeln, F. 204—206°.

Kl. 12o. Nr. 296282 vom 17/2. 1914. [23/1. 1917].

(Zus.-Pat. zu Nr. 294724; C. 1916. II. 861.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Essigsäure aus Acetaldehyd*, dadurch gekennzeichnet, daß man neben den organischen Salzen an Stelle der Eisenverbb. andere Katalysatoren, welche für sich hauptsächlich nur die Sauerstoffaufnahme befördern, die Zers. der Acetpersäure dagegen nicht oder nur in ungenügendem Maße bewirken, anwendet. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von Nickelacetat und von Tierkohle.

Kl. 21r. Nr. 296191 vom 20/1. 1914. [17/1. 1917].

(Zus.-Pat. zu Nr. 291994; C. 1916. I. 1212.)

Julius Pintsch, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Metallkörpern*, bei welchem die Metallkörper aus einem einzigen Krystall bestehen, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Formgebung durch die bekannten Zieh-, Walz- oder Hämmerverf. in der Weise geschieht, daß eine Änderung ihrer inneren Struktur nicht eintritt.

Kl. 21r. Nr. 296270 vom 17/6. 1916. [29/1. 1917].

Wilhelm Hammer, Freiburg i. B., *Verfahren zum Abschluß von unter Vakuum oder Druck stehenden Hohlkörpern*, dadurch gekennzeichnet, daß die Verschußmasse in geschmolzenem Zustande aus einem mit dem Entlüftungsrohr in Verbindung stehenden Vorratsgefäß in dieses gehoben und dort erstarren gelassen wird.

Kl. 22b. Nr. 296192 vom 10/8. 1915. [17/1. 1917].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Chlorderivates des N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazins*. Das N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin läßt sich in sehr glatter Weise chlorieren, wenn man es in einem geeigneten indifferenten Verteilungsmittel mit Schwefelchlorür bei Temp. unter 100° behandelt. Das Schwefelchlorür wirkt aber nicht nur chlorierend auf das N-Dihydroanthrachinonazin ein, sondern führt es auch durch einen während der Chlorierung verlaufenden Quellungs Vorgang in eine äußerst fein verteilte Form über, welche sich durch besondere Lebhaftigkeit des Farbtons auszeichnet und das Prod. für die Pigmentfarbstoffherst. geeignet macht.

Kl. 22b. Nr. 296207 vom 17/9. 1912. [17/1. 1917].

E. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen, *Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß durch Erhitzen von Anthrachinonsulfosäuren mit Thiosulfaten unter Abscheidung von Schwefel wasser-, alkali- und schwefelnatriumunl. Prodd. gebildet werden, welche sich leicht verküpen lassen und auf Baumwolle in kräftigen echten Tönen ziehen.

Kl. 22a. Nr. 296169 vom 19/10. 1913. [17/1. 1917].

(Zus.-Pat. zu Nr. 264044; früheres Zus.-Pat. 268891; C. 1914. I. 317.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung in Schwefelnatrium, Alkalien und Wasser löslicher Farbstoffe*. Es wurde gefunden, daß sich die Küpenfarbstoffe, bezw. die schwefelhaltigen Farbstoffe, welche sich von Indophenolen des Carbazols, dessen Substitutionsprodd., sowie deren am Stickstoff alkylierten oder arylierten Derivaten ableiten, durch tiefer

greifende Einw. von sulfierenden Mitteln, wie Schwefelsäure, Oleum oder Chlorsulfosäure, in Prodd. umwandeln lassen, welche als Sulfosäuren anzusprechen sich dürften und im Schwefelnatriumbade eine starke Affinität zur Faser besitzen.

Kl. 22g. Nr. 296271 vom 3/8. 1916. [25/1. 1917].

Carl Roth, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von schützenden Überzügen auf Flächen beliebiger Art mit Hilfe von Pech und Asphalt*, darin bestehend, daß die Flächen zunächst mit einer streichbaren wss. Paste bedeckt werden, die aus gemahlener Teerpechen und Asphalten mit W. und Tonarten, auch solchen, welche mit verd. S. ausgezogen sind, gegebenenfalls unter Zusätzen wie Graphit, Schwefel, Talkum, wasserunl. Seifen, Ozokerit, Ceresin, zusammengesetzt ist, und daß die ausgetrockneten Überzüge mit einer ihrer Hauptmasse nach verflüchtigungsfähigen organischen Fl., die auf die festen organischen Grundstoffe des Anstrichs lösend wirkt, bestrichen oder angefeuchtet werden, zum Zweck, diese mit den mineralischen Mischbestandteilen zu einer fest zusammenhängenden, wasser- undurchlässigen Schutzdecke zu vereinigen.

Kl. 22h. Nr. 296206 vom 29/9. 1914. [17/1. 1917].

Verein für Chemische Industrie in Mainz, Frankfurt a. M., *Politur*, bestehend aus einer Acetylgruppe oder deren mehrere im Lösungsmittel oder in der gel. Substanz oder in beiden enthaltenden Lsg. eines Celluloseesters. Besonders durch die Anwendung von *Celluloseacetat* in vollkommener Lsg. läßt sich eine vorzügliche Politur erzielen. Man kann sie leicht und glatt mit dem üblichen Werkzeug auf der Holzfläche verreiben, und die erzeugte Politur deckt rasch, füllt alle Poren, wird nicht rissig und ist von schönem Glanz. Die fast farblose Politur dunkelt nicht nach und kann beliebig gefärbt werden.

Kl. 23b. Nr. 296218 vom 23/5. 1913. [17/1. 1917].

Deutsche Erdöl-Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von festen Paraffin- und Ozokeritkohlenwasserstoffen aus Mineralölen, deren Destillaten oder Rückständen, Braunkohlenteeren, paraffinhaltigen Teeren, Teerdestillaten und bituminösen Mineralstoffen*. Es läßt sich die Entparaffinierung von Ölen aller Art durchführen, wenn man die Ausgangsmaterialien in den bis 200 oder 250° sd. Vorlaufdestillaten des Schwefligsäureextraktes der leichten Erdöldestillate bei nicht über 100° liegender Temp. löst und aus der Lsg. kristallisieren läßt.

Kl. 23c. Nr. 296126 vom 12/5. 1907. [15/1. 1917].

(Zus.-Pat. zu Nr. 290185; C. 1916. I. 398.)

A. Schmitz, Heerdt a/Rh., *Verfahren zur Darstellung vor türkischrotölartigen Produkten*. Das Verf. des Hauptpatents u. des Patents 294700 kann in der Weise ausgeführt werden, daß man das Gemisch von *Oxyfettsäure* und *Ricinusöl* oder ähnlichen fetten Ölen und Fetten unmittelbar, also, ohne zuvorige Erwärmung auf 40—100° u. Rückerkaltung auf die Temp. der Umgebung, mit Schwefelsäure sulfiert.

Kl. 30h. Nr. 296135 vom 28/7. 1914. [15/1. 1917].

Sigmund Fränkel, Wien, *Verfahren zur Darstellung von sterilen ungeformten Fermenten*, dadurch gekennzeichnet, daß man zu bestimmten ungeformten, an und für sich beständigen Fermenten, die zu der Gruppe der extrazellulären Fermente gehören, z. B. zu *Trypsinlsgg.* aus Pankreas, zu *Lipaselsgg.* aus Ricinussamen, zu *Diastaselsgg.* aus Malz, Hexamethylentetramin selbst oder seine Salze hinzusetzt und die so behandelten Fermentlsgg. im Vakuum einengt oder zur Trockne bringt. Man erhält hexamethylentetraminhaltige Präparate, welche für sich konserviert

sind, aber beim Auflösen steril bleiben und auch das zu verarbeitende Substrat vor Gärung und Fäulnis schützen. Man kann Hexamethylentetramin selbst oder seine Salze benutzen, und zwar in passenden Konz. wie 1:1000—1:10000.

Kl. 39b. Nr. 296205 vom 27/11. 1910. [17/1. 1917].

(Zus.-Pat. zu Nr. 287745; C. 1915. I. 864.)

Arthur Eichengrün, Berlin-Grunewald, *Verfahren zur Darstellung eines harten, plastischen Materials aus acetonlöslicher Acetylcellulose*. Es werden nicht lösenden Fl. durch niedrig siedende, d. h. beim Trocknen verdunstende Lösungsmittel der acetonlöslichen Acetylcellulose ersetzt, die in solch geringer Menge angewendet werden, daß sie zur Herstellung einer vollständigen Lsg. ohne Zuhilfenahme von mechanischer Bearbeitung oder Erwärmung nicht ausreichen. Es ist wesentlich, solche geringe Mengen von Campherersatzmitteln, d. h. hochsiedenden Lösungsmitteln der angewandten Acetylcellulose, anzuwenden, daß nach dem Trocknen in der Kälte hartgummiartige, in der Wärme plastisch werdende Massen entstehen, und daß diese Campherersatzmittel durch die eben ausreichenden Mengen von flüchtigen Lösungsmitteln (an Stelle der nicht lösenden Fl. des Verf. des Hauptpatents) verdünnt und verteilt werden.

Kl. 49i. Nr. 296240 vom 26/10. 1913. [24/1. 1917].

„**Metallisor**“ **G. m. b. H.**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung doublierter Bleche, Stangen, Drähte usw.*, dadurch gekennzeichnet, daß ein Grundmetall nach dem Metallspritzverf. mit einer oder mehreren anderen Metallschichten überzogen und mit diesem Überzug zusammen einer mechanischen Bearbeitung durch Walzen, Pressen, Hämmern, Ziehen usw. unterzogen wird.

Kl. 55c. Nr. 296124 vom 10/8. 1915. [15/1. 1917].

Werner Schmidt, Elberfeld und **Emil Heuser**, Darmstadt, *Verfahren zum Leimen, Wasserfestmachen, Appretieren usw. von Papier, Gewebe u. dgl.* Man versetzt den Papierbrei oder das Gewebe mit Holzteer in unl. Form unter feiner Verteilung oder in Form einer Teerseifenlsg., aus der man den Teer in unl. Form durch Säurewrkg., Wechsellers. oder Formaldehyd u. dgl. auf die Fasern niederschlägt.

Kl. 75b. Nr. 296279 vom 9/2. 1913. [25/1. 1917].

Wilhelm Eichenhofer, und **Elisabeth Mayer**, Ulm a. D., *Verfahren zum Behandeln von Holz mit Säure*. Als S. wird Salzsäure gewählt und deren Wrkg. geeignetenfalls noch durch die Behandlung des Holzes mit ammoniakalischer Kupferlsg. gesteigert.

Kl. 78c. Nr. 296245 vom 3/11. 1912. [24/1. 1917].

Johannes Lersch, Niederdielfen, *Verfahren zur Herstellung von Preßkörpern aus schwarzpulver- und sprengsalpeterähnlichen Gemischen* aus salpetersauren Salzen (Chile-, Kali-, Barytsalpeter o. dgl.), Cellulose (Holzmehl, Roggenmehl, Sandelholzmehl o. dgl.), Braunkohle oder Steinkohle, Schwefel, chromsaurem Kalium mit oder ohne Aluminiumpulver, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel für alle oder einzelne der genannten Bestandteile konz., auf etwa 35° Bé. eingedickte Sulfitzellstoffablage (sogen. Zellpech) verwendet wird.

Kl. 79b. Nr. 296351 vom 1/4. 1915. [1/2. 1917].

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Zigarettenhülle*, dadurch gekennzeichnet, daß sie statt aus Zigarettenpapier aus Folien besteht, die aus einheitlicher Cellulose oder Celluloseestermasse mit oder ohne Zusatz hergestellt sind, unter Ausschluß der Verwendung von Nitroestern der Cellulose.

Kl. 80 b. Nr. 296352 vom 19/10. 1915. [2/2. 1917].

Eisenwerk (vorm. Nagel & Kaemp) A.-G., Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von ballen- oder kugelförmigen Körpern aus feinkörnigen oder mehligem Stoffen, die in einem Schachtofen gebrannt werden sollen, vorzugsweise Zementrohmehl mit Brennstoff.* Es wird in eine Mischtrommel das Brennmaterial in Form von kleinen Stücken gebracht, dieses alsdann durch Zuführung von verhältnismäßig wenig W. angefeuchtet und alsdann das Rohmehl in großer Menge hinzugefügt, worauf man absatzweise noch mehrmals trockenes Rohmehl in großer und W. zur Anfeuchtung des Mehles in kleiner Menge zuführt und die Trommel so lange rotieren läßt, bis sich die Koksstückchen durch Überziehen mit Rohmehlschichten zu ballenförmigen Körpern ausgewachsen haben.

Kl. 85 a. Nr. 296421 vom 18/1. 1916. [1/2. 1917].

Walter Schaeffer, Frankfurt a. M., *Verfahren zum schnellen Klären von Trinkwasser bei der Entkeimung desselben durch Chlorkalk mit nachfolgender Adsorption des Chlors u. der anderen Zerfallprodd. des Chlorkalks durch Kohle*, dadurch gekennzeichnet, daß man das Kohlepulver zunächst mit dem bekanntlich als Ausflockungsmittel für die Kohle dienenden Aluminiumsulfat oder ähnlich wirkenden Ausflockungssalzen in fester oder gel. Form vermischt und das trockene Gemisch alsdann dem mit Chlorkalk vorbehandelten W. zusetzt.

Kl. 85 b. Nr. 296204 vom 29/5. 1913. [17/1. 1917].

Friedr. Wilh. Windscheid, Düsseldorf, *Verfahren zum Enthärten von Wasser*, gekennzeichnet durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf in das in einem Druckgefäß befindliche Wasser.

Kl. 85 b. Nr. 296297 vom 12/11. 1913. [29/1. 1917].

Heinrich Wehner, Frankfurt a. M., *Einrichtung zum Entgasen, Enteisenen, Entmanganen und Enthärten aller Arten von Wässern*, gekennzeichnet durch die Kombination eines sich unter vermindertem Luftdruck bewegenden Zentrifugalzerstreuers u. einer Schleuderradpumpe in gemeinsamem Gehäuse u. auf gemeinsamer Welle.

Bibliographie.

- Claypon, J. E. L.**, Milk and its hygienic Relations. New York 1916. 8. with 8 plates. cloth.
- Fonrobert, E.**, Das Ozon. (Chemie in Einzeldarstellungen. Bd. IX.) Stuttgart 1916. gr. 8. IX u. 282 SS. mit 1 Figur. Mark 10,80.
- Freundlich, E.**, Die Grundlagen der EINSTEIN'schen Gravitationstheorie. Mit Vorwort von A. EINSTEIN. Berlin 1916. 8. Mark 2,40.
- Glikin, W.**, Methodik der Stoffwechselanalyse. Handbuch zum Laboratoriumsgebrauch. Mit Vorwort von N. ZUNTZ. Leipzig 1916. gr. 8. XI u. 407 SS. mit 44 Figuren. Mark 10.
- Held, D.**, Versuche und Gedanken über die konservierende Wirkung der Benzoesäure. München 1915. 8. 50 SS. Mark 2.
- Johnson, H. H., and Huntley, L. G.**, Principles of Oil and Gas Production. London 1916. 8. with figures. cloth.

Die thermodynamische Berechnung chemischer Affinitäten von homogenen und heterogenen Gasreaktionen

VON

Dr. Ivar W. Cederberg

Privatdozent an der Universität Stockholm.

VI u. 110 Seiten in Lex. 8° mit 1 Tafel und 34 Tabellen.

Preis 6 Mark.

Das vorliegende Werk behandelt die thermodynamische Berechnung von Gasgleichgewichten, enthält also eine Darstellung des Nernstschen Wärmetheorems und dessen Anwendung auf Gasreaktion. Bei der Behandlung dieses Gegenstandes sind die praktischen Rechnungen in einer von der ursprünglichen Nernstschen völlig abweichenden Weise durchgeführt; die Schrift ist somit größtenteils als Originalarbeit anzusehen.

Die Bearbeitung des Glases auf dem Blasetische.

Ein Handbuch für Studierende,
welche sich mit wissenschaftlichen Versuchen beschäftigen.

VON

D. Djakonow und W. Lermantoff,

Laboranten der Universität in St.-Petersburg.

Zweite Auflage, durchgesehen von E. K. Schneider.

XV und 196 Seiten mit 34 Abbildungen.

Preis brosch. 6 Mark, in Leinenband 7 Mark.

Inhalt: Vorwort. Lebensabriß D. Djakonows. — Einleitung. — Die Instrumente des Glasbläfers. — Das Material zu den Glasblasarbeiten. — Die verschiedenen Handgriffe bei der Arbeit. — Die Anfertigung ganzer Apparate. . . Einige Hilfsarbeiten. — Die Anfertigung und Justierung von Thermometern.

Ein auf praktischen Erfahrungen aufgebautes, in der vorliegenden 2. Auflage stark erweitertes Hand- und Lehrbuch, das dem Studierenden ermöglicht, die bei chemischen und physikalischen Experimenten erforderlichen Glasapparate selbst herzustellen.

Abel's

Untersuchungen über Schiessbaumwolle.

(Researches on Gun-cotton.)

Nach den Originalabhandlungen in den Philosophical Transactions of the Royal Society of London
in deutscher Bearbeitung von

Dr. Bernhard Pleus,

Chemiker am Militärversuchsamt.

Abteilung I: Über die Fabrikation und die Zusammensetzung
der Schießbaumwolle.

64 Seiten groß Oktav. 1907. — Preis 2 Mark.

Abteilung II: Über die Beständigkeit der Schießbaumwolle.

128 Seiten groß Oktav. 1907. — Preis 4 Mark.