

Nr. 13/14.
S. 519-614.

Chemisches Zentralblatt.

1917. Bd. 1.
4. April.

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. BUGGE 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. JÖST 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. VOLLAND 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.

Collings (C. H.), App. zur Wiedergewinnung des Broms 549.
Schramm (W. H.), Einfülltrichter u. Ersatz von Destillationssäulen nach Richards 549.
Koofer (W. D.), Vergleichende Untersuchungen über Gasverbrauch und Leistungsfähigkeit eines neuen Elementarofens nach Frerichs-Normann und einigen anderen Ofensystemen 549.
Roberts (C. C.), Butterrefraktometer von Zeiss: Die Umwandlung der Skalenteile in die Brechungsindexe 549.
Boericke (F.), Absaugevorrichtung zur Ermittlung des Zuckergehaltes durch Titration des aus Fehlingscher Lsg. abgeschiedenen Kupferoxyduls 549.

Eversheim (P.), Bedeutung der Mikrowage für den Naturforscher 550.
Kausch (O.), Neuerungen, betreffend Bleikammern etc. 550.
Bergs (W.), Kubierschkyapp. u. Verwendung in verschiedenen Zweigen der chemischen Industrie 550.
Pérégryn (J. B.), Selbstregistrierender App. zur Best. des Sauerstoffüberschusses am hinteren Ende der Schwefelsäurekammern 550.
Winkelmann (H.), Verdampfapparate zur Erzeugung destillierten Wassers 550.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Kutter (V.), Periodisches System der Elemente in der elementaren Spektralanalyse 550.

Kremann (R.), Chemische Gleichgewichtslehre 550.
 Kindscher (E.), Kolloidchemie 551.
 Leininger (W. Graf zu), Absorption organ. Farbstoffe durch kolloid veranlagte Bodenarten, Ton usw. 551.
 Kubelka (V.), Haut als Absorbens. Absorption der aliphatischen Säuren durch Hautpulver 551.
 Gutbier (A.) u. Weise (G. L.), Schutzkolloide. Radix Althaeae als Schutzkolloid. Kolloidchemische Unters. über den Schleim der Eibischwurzel 552.
 Smoluchowski (M. v.), Diffusion, Brownsche Molekularbewegung und Koagulation von Kolloidteilchen 553.
 Linhart (G. A.), Potential der Quecksilber-elektrode gegen das Mercurion 553.
 Taylor (W. A.) u. Acreé (S. F.), Messung der elektr. Leitfähigkeit von Lsgg. bei verschiedenen Frequenzen. Verwendung des Vreeland-Oszillators und anderer Stromquellen für Leitfähigkeitsmessungen 553. — Unters. über Brückenverfahren, Widerstände, Zellen, Kapazitäten, Induktionen u. a. 553. — Unters. über den wahren und scheinbaren Widerstand, die Spannung, die scheinbare Kapazität, die Größe und Natur der Elektroden u. a. 554.
 Washburn (E. W.), Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit. Theorie der Anordnung der Leitfähigkeitsezellen 555.
 Schmidt (K. E. F.), Beugung der Röntgenstrahlen in Metallen 555.
 Cermak (P.), Röntgenstrahlenspektren, die an gekrümmten Krystallflächen erzeugt werden 556.
 Wartenberg (H. v.), Thermochemie 556.

Anorganische Chemie.

Kendall (J.), Herst. von Leitfähigkeitswasser 556.
 Zenghelis (C.) u. Horsch (S.), Chem. Einw. des Natriumperoxyds auf Schwefelwasserstoff 556.
 Riesenfeld (E. H.) u. Bencker (F.), Einw. von Ozon auf anorgan. Jodverb. 557.
 Meißner (K. W.), Gesetzmäßigkeiten im Neon- und Argonspektrum 558.
 Brannigan (P. J.) u. Macbeth (A. K.), Quantitative Lichtabsorption durch einfache anorganische Stoffe. Halogenwasserstoffe und Alkalihalogenide 558.
 Edgar (G.), Reduktion von Vanadinsäure durch H₂ 558.
 Rosenheim (A.) u. Pieck (M.), Heteropolivanadinate. Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysäuren 559.

Organische Chemie.

Henderson (W. E.) u. Gangloff (W. C.), Einw. von wasserfreiem AlCl₃ auf ungesättigte Verb. 561.
 Essex (H.), Hibbert (H.) u. Brooks (B. T.), Einfluß hohen Druckes auf die Hydrolyse der Chlorpentane: Synthetisches Fuselöl 561.

Binz (A.), Hydrosulfit und Diformaldehyd-sulfoxylsäure 562.
 Biilmann (E.) u. Hoff (A.), Komplexizität einiger organ. Quecksilberverb. 562. — Einige komplexe Platin- und Quecksilberverb. 562.
 Verkade (P. E.), Geschwindigkeit der Hydratation einiger Säureanhydride der aliphatischen Reihe 563.
 Bornwater (J. T.), Einw. von Oxalylechlorid auf einige Aminoverb. 563. — Derivv. der Aminosäuren 572.
 Hudson (C. S.) u. Dale (J. K.), Isomere Pentacetate des Glucosamins und des Chondrosamins 564.
 Dixon (A. E.) u. Taylor (J.), Rk. zwischen Aldehyden und Thioharnstoffen in Ggw. von Säuren 565.
 Lederer (K.), p-Phenyltellurverb. 567.
 Karlake (W. J.) u. Bond (P. A.), 4-Nitro-5-methyl-2-sulfobenzoesäure und einige ihrer Derivv. 568.
 Kendall (J.), Additionsverb. von Phenolen mit organ. Säuren 569.
 Holleman (A. F.) u. Hoeflake (J. M. A.), Nitrierung von p-Kresylcarbonat 570.
 Bogert (M. T.) u. Tuttle (J. R.), Synthese von p-Cymol-2-monocarbonsäure und p-Cymol-3-monocarbonsäure 570.
 Bougault (J.), Semicarbazone der α -Ketosäuren u. a. 573.
 Enklaar (C. J.), Refraktometr. Unters. über Kohlenwasserstoffe, welche gleichzeitig zwei und drei konjugierte Doppelbindungen enthalten 573. — Schmelzpunkte einiger KW-Stoffe, insbesondere von Dienen mit konjugierter Doppelbindung 576.
 Joachimoglu (G.), Natürlicher und synthetischer Campher 576.
 Russell (G. A.), Flüchtiges Öl von Euthamia Caroliniana (L.) Greene 576.
 Montagne (P. J.), Einw. alkoh. Kalilauge auf Halogenaminobenzophenone 577.
 Heller (G.), Neue Isomeriefälle 578.
 Johnson (T. B.) u. Joyce (A. W.), Über Pyrimidine. Reduktion von 2-Mercapto-6-chlorpyrimidin 578. — Mechanismus der Einw. von Brom auf 2-Mercaptoptopyrimidine 582. — Synthese von 1,3-Diaminen durch Reduktion von 2-Mercapto-6-oxypyrimidinen 584.
 Johnson (T. B.) u. Cretcher jr. (L. H.), Über Pyrimidine. Synthese von Thymin-4-aldehyd 579.
 Johnson (T. B.) u. Hadley (S. E.), Über Pyrimidine. — Sekundäre Pyrimidinnucleoside und ihr einheitliches Verh. bei der Hydrolyse 583.
 Branch (G. E. K.), Hydrolyse des Hexahydropyrimidins 585.
 Johnson (T. B.) u. Hill (A. J.), Über nitrierte Proteine 586.
 Mörrner (C. T.), Über aus Proteinstoffen bei tiefgreifender Spaltung mit Salpetersäure erhaltenen Verb. 586.

Physiologische Chemie.

- McNair (J. B.), Der giftige Bestandteil des Giftsumachs (*Rhus diversiloba* T. und G.) 588.
Aoree (S. F.), Bestandteile des Giftsumachs (*Rhus toxicodendron*) 588.
Baumann (A.), Zur chemischen Kenntniss der Malzkeime 589.
Turner (B. B.), Chem. Zus. von *Oscillaria prolifica* 589.
Rabak (F.), Einfluß kultureller und klimat. Einww. auf die Ausbeute und Güte von Pfefferminzöl 590.
Mac Arthur (C. G.) u. Burton (L. V.), Gehirncephalin. — Fettsäuren 590.
Kafka (V.), Fermente der Cerebrospinalflüssigkeit des Menschen 590.
Frankel (E. M.), Unters. des Verhaltens gereinigter Proteine gegenüber proteolytischen Fermenten 590.
Csonka (F. A.), Einfluß von verfüttertem Eiweiß, Kohlenhydrat und Fett auf den Blutzuckergehalt Phlorrhizindiabetes 591.
Epstein (A. A.), Reiss (J.) u. Branower (J.), Wkg. chirurgischer Maßnahmen auf den Blutzuckergehalt und die Durchlässigkeit der Niere 591.
Lewis (H. B.), Schwefelstoffwechsel. — Verhältnis der Schwefel- zur Stickstoffausscheidung beim Hunde im Hungerzustande und bei nachfolgender Fütterung 592.
Osborne (T. B.), Mendel (L. B.), Ferry (E. L.) u. Wakeman (A. J.), Quantitativer Vergleich von Casein, Lactalbumin und Edestin bezüglich des Wachstums 592.
Dubin (H.), Physiologie der Phenole 592.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

- Filaudean (G.), Verbrauchsweine 1915er Ernte 593.
Verda (A.), Chem. Zus. der Tessinweine 593.
Birkner (F.), Deininger u. Brenner, Robbenfleisch und Robbenwurst 593.
Carles (P.), Kalium- und Natriummetabisulfit in der Ernährung 594.
Hill (J. R.), Formaldehyd und Kaliumpermanganat als Räuhermittel 594.
Cohn (R.), Fruchtkonservierungsmittel „Microbin“ 594.
Rigotard (M.) u. Rigotard (L.), Das Wässern der Nüsse 594.

Medizinische Chemie.

- Jacoby (M.), Kalktherapie 595.
Marmorek (A.), Experimenteller Typhus 595.
Delápine (S.), Verzögerte oder „latente“ tuberkulöse Infektion 595.
Chaussé (P.), Verbreitung der Tuberkulose durch die während des Hustens ausgeatmete Luft 596.
Schumm (O.), Zur Kenntniss der Hämatorporphyria congenita (H. Günther) und der natürlichen Porphyrine 596.
Weinberg u. Séguin (R.), Ätiologie des gasbildenden Brandes 598.
Valentin (F.), Zur Kenntniss der Cholesterinesterverfettung 598.

Pharmazeutische Chemie.

- Senft (E.), Canadische Gelbwurzel, *Hydrastis canadensis* L. 598.
Bührer (C.), Perkolation und die Fluidextrakte 599.
Argochrom 599.
Rapp, Laneps, eine neue Salbengrundlage 599.
Süssmann (P. O.), Lausol Lang, ein neues Läuseabtötungsmittel 599.

Agrikulturchemie.

- Uzel (H.), Krankheiten und Feinde der Zuckerrübe in Böhmen 600.
Briggs (L. J.) u. Shantz (H. L.), Tägliche Wasserverdunstung und ihr Zusammenhang mit dem Wetter 600.
Grindley (H. S.) u. Eckstein (H. C.), Nichtproteinartige stickstoffhaltige Bestandteile der Futtermittel 600.
Waentig (P.), Unters. am Pferd über die Verdaulichkeit von Fichtenholzbraunschliff 600.

Mineralogische und geologische Chemie.

- Gossner (B.), Mineralogische und geologische Chemie 600.
Viola (C.), Krystallsysteme 601.
Gavelin (A.), Högbomit 601.
Serra (A.), Radioaktivität sardinischer Mineralien mit besonderer Betonung der Mineralgeniesit 601.
Le Chatelier (H.), Cristobalit 601.
Lacroix (A.), Exomorphe und endomorphe Kontakterscheinungen der Ägirin-Riebeckitgranite von Nordwestmadagaskar 602.

Analytische Chemie.

- Alway (F. J.) u. Clark (V. L.), Best. des hygroskopischen Koeffizienten von Böden 603.
Wallis (T. E.), Quantitative Mikroskopie 603.
Gyzander (C. R.), Titration von Schwefelsäure 603.
Baragiola (W. I.), Einfluß von Verunreinigungen des Schwefels auf seinen Chancelgrad 604.
Lemkes (H. J.), Nachw. von Phosphor nach der Methode von Dusart und Blondlot und ihre Anwendung in der Toxikologie 605.
Busvold (N.), Best. von Magnesium 605.
Breukeleveen (M. van), Mikrochem. Best. kleiner Platinmengen in Gegenwart von Gold und Silber 605.
Fleissig, Schmelzpunktbestst., besonders des Paraffins 606.
Denigès (G.), Unterscheidung der beiden Naphtole durch das Schwefelsäure-Titan-säurereagens 606.
Schumm (O.), Zuckergehalt des Blutes 606.
Baragiola (W. I.) u. Godet (C.), Analytische Unterscheidung von vergorenen Süßweinen und Mistellen 606.
Graaff (W. C. de) u. Zande (J. E. van der), Ammoniak und Aminosäuren im Harn 607.
Haar (A. W. van der), Hydrastinbest. in flüss.

Hydratsextrakt nach Rustings Traganthmethode 607.

Kühl (H.), Fixierung und Färbung der Dysenterieamöben 607.

Technische Chemie.

Reichard (A.), Entionisierung von Eisen in Würze und Bier 607.

Naumann (E.), Anwendung von Gaslichtpapieren beim Kopieren von Abbildungen in Druck oder Schrift 608.

Sommerfeldt (E.), Schellack u. seine Nebenprodukte 608.

Moll (F.), Imprägnierung des Holzes nach dem Verfahren des Dr. Boucherie 608.

Donath (E.), Steinkohlchemie 608

Reeve (C. S.) u. Anderton (B. A.), Wirkung des Lagerns an Luft und Licht auf Teerzeugnisse 608.

Patente.

Oebel (Jean), Oebel (Josef, u. Adenauer (K.) Ein dem rheinischen Roggenschwarzbrot ähneldes Schrotbrot 609*.

Hessberg (M.) Ausnutzung der Bitterstoffe und Hopfenharze aus dem Trubgeläger 609*.

Werner (E.), Linoleum, Wachstum oder ähnliche Erzeugnisse 609*.

Scholz (V.), Verarbeitung von Abfällen der Wachs-, Ledertuch-, Kunstleder- und Linoleumindustrie 609*.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Azofarbstoffe auf der Faser 609*.
— Verf., um die Capillarität und Netzfähigkeit von Textilfasern zu erhöhen 610*.
— Paraffine 611*.
— Phosphorhaltige Fettsäuren und ihre Deriv. 612*.

Deutsche Solvay-Werke-Akt.-Ges., Einrichtung zur Krystallisation von Salzen in heissen Lsgg. 610*.

North Kom.-Ges., Regenerierbares Filter 610*.

Grosse (C.), Reinigen von Gasen und Dämpfen auf trockenem Wege 610*.

Siemens & Halske, Drahtelektrode für elektrol. Zwecke 610*.

Aschkenasi (S.), Peralze 610*. — Entwässerte Peralze 611*.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Hochkonzentrierte Salpetersäure 611*.

Schicht (G.), Akt.-Ges. u. Grün (A.), Ketone 611*.

Gesellschaft für chemische Industrie, Lipoidartige stickstoffhaltige Verb. aus Blut 612*.

Chemische Werke Grenzach, Homotropin 612*.

Feld (H.), Feld (G.) u. Feld (E.), Flüss. Kohlenwasserstoffe 612*.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Gerben tierischer Häute 612*.

Elsas (E.), Lederfaserstoff 613*.

Ödön & Marcel Neuschloß & Lichtig, Szentlörinczer Parkettfabrik A.-G., Erhöhung der Zähigkeit von Akazien- und Zerreichenholz 613*.

Buddeus (W.), Rösten oder Sintern von Erzen u. dgl. mit Druckluft 613*.

Zelewski (R. v.), Rösten schwefelhaltiger Mineralien durch Verblasen 613*.

Dürener Metallwerke Akt.-Ges., Neusilberlegierung 613*.

Maschinenbauanstalt Humboldt, Zinklegierung 614*.
— Bleicadmiumlegierung 614*.

Varsányi (E.), Maismehl, Maisgrieß u. dgl. 614*.

Veit (C.), Aus Asbest und anderen Fasern bestehender Trockenfilz für Pappen- und Papiermaschinen 614*.

Fehr & Wolf, Akt.-Ges., Zündstäbchenband 614*.

Kunze (H.) und „Anneliese“ Portland-Zement- und Wasserkalkwerke, Wasserdichter Zement 614*.

Bibliographie 614.

Namenregister.

- | | | | |
|---|-------------------------------|--|--|
| Acree, S. F. 553. 554
588. | Billman, E. 562. | Busvold, N. 605. | Dixon, A. E. 565. |
| Adenauer, K. 609. | Binz, A. 562. | Bührer, C. 599. | Donath, E. 608. |
| Alway, F. J. 603. | Birkner, F. 593. | Carles, P. 594. | Dubin, H. 592. |
| Anderton, B. A. 608. | Boericke, F. 549. | Cermak, P. 566. | Dürener Metallwerke
Akt. Ges. 613. |
| „Anneliese“ Portland-
Zement- und Wasser-
kalkwerke Akt.-Ges.
614. | Bogert, M. T. 570. | Chatelier, H. Le 601. | Eckstein, H. C. 600. |
| Aschkenasi, S. 610. | Bond, P. A. 568. | Chaussé, P. 596. | Edgar, G. 558. |
| Clark, V. L. 603. | Bornwater, J. T. 563.
572. | Chemische Werke Gren-
zach 612. | Elsas, E. 613. |
| Badische Anilin- &
Soda Fabrik 612. | Bougault, J. 573. | Cohn, R. 594. | Enklaar, C. J. 573.
576. |
| Baldus, C. A. 614. | Branch, G. E. K. 585. | Collings, C. H. 549. | Epstein, A. A. 591. |
| Baragiola, W. I. 604.
606. | Brannigan, P. J. 558. | Cretcher jr., L. H.
579. | Essex, H. 561. |
| Baummann, A. 589. | Branower, J. 591. | Csonka, F. A. 591. | Eversheim, P. 550. |
| Bencker, F. 557. | Brenner, F. 593. | Dale, J. K. 561. | Farbenfabriken vorm.
Fried. Bayer & Co.,
609. 610. 611. 612. |
| Bergs, W. 550. | Breukeleyven, M. van
605. | Deininger, F. 593. | Farbwerke vorm. Mei-
ster Lucius & Brü-
ning 611. |
| | Briggs, L. J. 600. | Delépine, S. 595. | |
| | Brooks, B. T. 561. | Denigès, G. 606. | |
| | Buddeus, W. 613. | Deutsche Solvay-Wer-
ke Akt. Ges., 610. | |
| | Burton, L. V. 590. | | |

Fehr & Wolf, Akt.-Ges. 614.	Joachimoglu, G. 576.	Mörner, C. T. 586.	Shantz, H. L. 600.
Feld, E. 612.	Johnson, T. B. 578.	587.	Siemens & Halske 610.
Feld, G. 612.	579. 582. 583. 584.	Naumann, E. 608.	Smoluchowski, M. v. 553.
Feld, H. 612.	586.	North Kom.-Ges. 610.	
Ferry, E. L. 592.	Joyce, A. W. 578.	Oebel, Jean 609.	Sommerfeldt, E. 608.
Filhaudeau, G. 593.	582. 584.	Oebel, Josef 609.	Süssmann, P. O. 600.
Fließig 606.	Kafka, V.*590.	Ödön & Marcel Neuschloß & Lichtig, Szentlörinczer Parkettfabrik Akt.-Ges 613.	Taylor, J. 565.
Frankel, E. M. 590.	Karslake, W. J. 568.		Taylor, W. A. 553. 554.
Gangloff, W. C. 561.	Kausch, O. 550	Pérégrin, J. B. 550.	Turner, B. B. 589.
Gavelin, A. 601.	Kendall, J. 556. 569.	Pieck, M. 559.	Tuttle, J. R. 570.
Gesellschaft für chem. Industrie 612.	Kinderseher, E. 551.	Rabak, F. 590.	Uzel, H. 600.
Godet, C. 606.	Koopfer, W. D. 549.	Rapp 599.	Valentin, F. 598.
Gossner, B. 600.	Kowastch, A. 614.	Reeve, C. S. 608.	Varsanyi, E. 614.
Graaff, W. C. de 607.	Kremann, R. 550.	Reichard, A. 607.	Veit, C. 614.
Grindley, H. S. 600.	Kubelka, V. 551.	Reiss, J. 591.	Verda, A. 593.
Grosse, K. 610.	Kunze, H. 614.	Riesenfeld, E. H. 557.	Verkade, P. E. 568.
Gutbier, A. 552.	Kutter, V. 550.	Rigotard, L. 594.	Viola, C. 601.
Grün, A. 611.	Kühl, H. 607.	Roberts, C. C. 549.	Waentig, P. 600.
Gyzander, C. R. 603.	Lacroix, A. 602.	Roman v. Zelewski 613.	Wakeman, A. J. 592.
Haar, A. W. van der 607.	Lederer, K. 567.	Rosenheim, A. 559.	Wallis, T. E. 603.
Hadley, S. E. 583.	Leiningen, W. Graf zu 551.	Russell, G. A. 576.	Wartenberg, H. von 556.
Heller, G. 578.	Lemkes, H. J. 604.	Schicht, G. Akt.-Ges. 611.	Washburn, E. W. 555.
Henderson W. E. 561.	Lewis, H. B. 592.	Schmidt, K. E. F. 555.	Werner, E. 609.
Hessberg, M. 609.	Linhart, G. A. 553.	Scholz, F. 609.	Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Akt.-Ges 614.
Hibbert, H. 561.	Macbeth, A. K. 558.	Schramm, W. H. 549.	Weinberg 598.
Hill, A. J. 586.	Mc Arthur, C. G. 590.	Schumm, O. 596. 606.	Weise, G. L. 552.
Hill, J. R. 594.	Mc Nair, J. P. 588.	Séguin, R. 598.	Winkelmann, H. 550.
Hoeffake, J. M. A. 570.	Marcel 594.	Senft, E. 598.	Zande, J. E. van der 607.
Hoff, A. 562.	Marmorek, A. 595.	Serra, A. 601.	Zelewski, R. v. 613.
Holleman, A. F. 570.	Maschinenbauanstalt Humboldt 614.		Zenhelis, C. 556.
Horsch, S. 556.	Mendel, L. B. 592.		
Hudson, C. S. 564.	Meißner, K. W. 558.		
Jacoby, M. 595.	Moll, F. 608.		
	Montagne, P. J. 577.		

Patent-Anmeldungen.

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

Klasse:	5. März 1917.
12i, 16	C. 26225. Kaliumperborat, Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von —. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 12/7. 1916.
89a, 12, 4	K. 60821. Gummi, Verfahren zur mechanischen Trennung von — und Gewebefasern aus Gummilabfällen mit Gewebeeinlagen. Fritz Kempter, Stuttgart. 17/6. 1915.
63e, 2	K. 60536. Trockenmilch, Verfahren zur Herstellung einer haltbaren feithaltigen —. Blockmilch Patentverwertungs-Ges. m. b. H., Hamburg. 10/4. 1915.
80b, 25	A. 27080. Kunststeine, Verfahren zur Herstellung von — aus Füllstoffen und asphaltartiger Bindemasse. Wilhelm Otschewsky, Coswig i. Anh. 5/6. 1915.
	8. März 1917.
16, 5	D. 82166. Schwefelsaures Ammoniak, Verfahren zur Verhinderung des Zusammenballens und Erhärtens von — während seiner Lagerung. Franz Dahl, Hamborn, Brückhausen. 21/11. 1915.
18a, 10	T. 20717. Ferromangan, Verfahren zur Erzeugung von — aus manganhaltigen Schlacken. Dr. Ing. Hermann Thaler, Dipl.-Ing., Herdorf b. Betzdorf a. d. Sieg. 6/3. 1916.
18b, 10	D. 33092 und 33093. Flusseisen und Stahl, Verfahren zur Herstellung von —. Zus. z. Anm. D. 32487. Deutsch-Luxemburgische Bergwerks- und Hütten-Akt.-Ges., Bochum. 5/12. 1916.
18b, 10	M. 59404. Eisen, Verfahren zur Des-

Klasse:	oxydation und Rückkoblung des —. Franz Märten, Eberfeld. 8/4. 1916.
26a, 8	R. 80765. Leuchtgas, Verfahren und Ofen zur Erzeugung von — in stehenden Retorten oder Kammern. Albert Birkholz, Zürich, Schweiz. 23/12. 1915.
75c, 5	G. 44165. Metallüberzüge, Verfahren zur Herstellung von — u. dgl. nach dem Spritzverfahren. Dr.-Ing. W. Gensecke, Wannsee b. Berlin. 30/6. 1916.
75c, 7	A. 27929. Matt- und Glanzmetallschrift, Verfahren zur Herstellung von — und Verzierungen auf Emailgrund. Atz- und Emailloswerke C. Robert Dold, Offenburg, Baden. 20/3. 1916.
	12. März 1917.
8k, 1	C. 26299. Textilwaren, Papier, Leder u. dgl. Verfahren zum Weichmachen von —. J. Simon & Dürkheim, Offenbach a. M. 19/8. 1916.
12k, 5	W. 47468. Ammoniakgewinnung, Verfahren zur — aus Horn- und stickstoffhaltigen Abwässern. Dr. Ferdinand Winkler, Wien. 1/2. 1916.
29b, 2	B. 81179. Faser, Verfahren zur Gewinnung der — aus der Nesselstunde. Carl Bockhacker sen., Gummersbach, Rhd. 29/11. 1915.
80b, 25	P. 84936. Asphaltartiges Kunstprodukt, Verfahren zur Herstellung eines —. Franz Pallenberg & Co., G. m. b. H., Dortmund. 1/7. 1916.
	15. März 1917.
2c, 1	F. 41198. Gärverfahren für Weißgebäck. Dr. Arthur Fornet, Berlin. 14/8. 1916.

- Klasse:**
- 4f, 1. R. 89991 Gasglühkörper, Verfahren zur Herstellung von —. Guido Rufert, Berlin-Weißensee. 29/11. 1916.
- 6a, 15. P. 34932. Schaum, Verfahren zur Rückbildung des — gärender Würze. Ludwig Peter, Wandsbek-Hamburg. 23/10. 1916.
- 7b, 6. R. 48635. Schmiermittel zum Ziehen von Stahl draht oder anderen Drähten. John Rahtjon, Altona-Ottensen. 26/8. 1916.
- 8a, 28. K. 62785. Dachpappe, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von —. W. Köhrmeyer-Franke & Klauer, G. m. b. H. Magdeburg. 8. 8. 1916.
- 12a, 3. Sch. 45230. Flüssigkeitsgemische, Verfahren und Vorrichtung zum Trennen von — in kontinuierlichem Betriebe mittels wiederholter fraktionierter Destillation des Flüssigkeitsgemisches und Kondensation der Dämpfe. Dr. Helmuth Scheibler, Berlin. 1/11. 1918.
- 12e, 1. T. 21070. Füllkörper, Profilierter, hohler — für Absorptions- und Reaktionstürme. Thonwerk Biebrich Akt.-Ges., Biebrich a. Rhein. 18/10. 1916.
- 12o, 11. R. 40173. Ricinstearolsäuredijodid, Verfahren zur Darstellung eines kristallisierten Esters des —. J. D. Riedel Akt.-Ges., Chemische Fabrik, Berlin-Britz. 13/3. 1914.
- 12o, 26. F. 89628. Aromatische Selenverbindungen, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 9/1. 1915.
- 21p, 13. H. 69586. Homotropin, Verfahren zur Darstellung von Derivaten des —. Chemische Werke Grenzach, Akt.-Ges., Grenzach. 21/1. 1916.
- 18b, 21. E. 21416. Eisen, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung des — mittels eines aus Alkallische bestehenden Elektrolyts; Zus. z. Ann. E. 20797. Axel Estelle, Hagen i. W. 31/12. 1915.
- 40a, 46. G. 41240. Erze, Verfahren zur ununterbrochenen Verarbeitung von Quecksilber-, antimon- oder arsenhaltigen — und Produkten. C. Göpner, Hamburg. 29/7. 1916.
- 53c, 8. I. 17766. Konservieren, Verfahren zum — von Stoffen animalischen Ursprungs (Fleisch,

- Klasse:**
- Geflügel, Fischen u. dgl.). Richard Ihlenfeld, Berlin. 15/5. 1916.
- 53i, 2. W. 47990. Eiweißpräparate, Verfahren zur Herstellung eines löslichen —. Fa. Johann A. Wulfing, Berlin. 16/6. 1916.
19. März 1917.
- 12h, 1. V. 19250. Kathoden, Verfahren und Einrichtung zur Depolarisation der — in elektrolytischen Zellen. Pio Venturini, Plstois, Italien 12/11. 1915.
- 46c, 21. J. 18016. Kühler, Dipl.-Ing. Hubert Jezler, Zürich, Schweiz. 26/11. 1916.
- 55b, 1. O. 8850. Kesselspeisewasser, Verfahren zum Entärnen von —. Olwerke Stern-Sonnenborn, A.-G., Hamburg. 13. 11. 1-13.
22. März 1917.
- 81, 5. M. 60780. Reinigungsmittel, Verfahren zur Herstellung eines — als Ersatz für Seife. Karl Mertz, Berlin-Wilmersdorf. 17/1. 1917.
- 8k, 3. D. 32990. Papiergarne, Verfahren zum Imprägnieren von — u. dergl. Theodor Dittmann, Neumünster. 12/10. 1918.
- 12m, 6. E. 21998. Aluminiumoxyd, Verfahren zur Herstellung von als Schleifmittel u. dgl. dienenden — (Korund), Elektrothermische Werke G. m. b. H., Frankfurt a. M. 28/10. 1916.
- 12o, 2. C. 24196. Chloroform, Verfahren zur Herstellung von — aus Acetaldehyd. Consortium f. elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. 13/12. 1913.
- 12o, 2. C. 24556. Chloroform, Verfahren zur Herstellung von — aus Acetaldehyd. Consortium f. elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. Zus. z. Ann. C. 24196. 2/3. 1914.
- 22g, 7. D. 30834. Schutzmittel für Metall gegen Salz- und Seewasser. Deutsche Konservierungsgesellschaft für Nahrungs- und Genußmittel m. b. H., Berlin-Maiensfelde. 10/2. 1914.
- 55b, 3. L. 44798. Sulfidabfallauge, Verfahren zur Fällung der in der — enthaltenen organischen Stoffe. Hans Landmark Drammen, Norwegen. 11/11. 1916.
- 55d, 10. S. 44597. Papiermaschinenfilz. Sächsische Filztuchfabrik zu Rodewisch, F. L. Wolff & Söhne, Rodewisch i. V. 15/11. 1915.

Gechste Kriegsanneihe.

5% Deutsche Reichsanneihe.

4 $\frac{1}{2}$ % Deutsche Reichsschatzanneiisungen,
auslosbar mit 110% bis 120%.

Zur Bestreitung der durch den Krieg erwachsenen Ausgaben werden weitere 5% Schuldverschreibungen des Reichs und 4 $\frac{1}{2}$ % Reichsschatzanneiisungen hiermit zur öffentlichen Zeichnung aufgelegt.

Das Reich darf die Schuldverschreibungen frühestens zum 1. Oktober 1924 kündigen und kann daher auch ihren Zinsfuß vorher nicht herabsetzen. Sollte das Reich nach diesem Zeitpunkt eine Ermäßigung des Zinsfußes beabsichtigen, so muß es die Schuldverschreibungen kündigen und den Inhabern die Rückzahlung zum vollen Nennwert anbieten. Das gleiche gilt auch hinsichtlich der früheren Anleihen. Die Inhaber können über die Schuldverschreibungen und Schatzanneiisungen wie über jedes andere Wertpapier jederzeit (durch Verkauf, Verpfändung usw.) verfügen.

Die Bestimmungen über die Schuldverschreibungen finden auf die Schuldverschreibungen entsprechende Anwendung.

Bedingungen.

1. Annahmestellen.

Zeichnungsstelle ist die Reichsbank. Zeichnungen werden

von Donnerstag, den 15. März, bis Montag, den 16. April 1917, mittags 1 Uhr

bei dem Kontor der Reichshauptbank für Wertpapiere in Berlin (Postcheckkonto Berlin Nr. 99) und bei allen Zweiganstalten der Reichsbank mit Kasseneinrichtung entgegengenommen. Die Zeichnungen können auch durch Vermittlung der königlichen Seehandlung (Preussischen Staatsbank), der Preussischen Central-Genossenschaftskasse in Berlin, der königlichen Hauptbank in Nürnberg und ihrer Zweiganstalten, sowie sämtlicher Banken, Bankiers und ihrer Filialen, sämtlicher öffentlichen Sparkassen und ihrer Verbände, jeder Lebensversicherungsgesellschaft, jeder Kreditgenossenschaft und jeder Postanstalt erfolgen. Wegen der Postzeichnungen siehe Ziffer 7.

Zeichnungscheine sind bei allen vorgenannten Stellen zu haben. Die Zeichnungen können aber auch ohne Verwendung von Zeichnungscheinen brieflich erfolgen.

2. Einteilung. Zinslauf.

Die Schuldverschreibungen sind in Stücken zu 20000, 10000, 5000, 2000, 1000, 500, 200 und 100 Mark mit Zinscheinen, zahlbar am 2. Januar und 1. Juli jedes Jahres, ausgefertigt. Der Zinslauf beginnt am 1. Juli 1917, der erste Zinschein ist am 2. Januar 1918 fällig.

Die Schakanweisungen sind in Gruppen eingeteilt und in Stücken zu 20000, 10000, 5000, 2000 und 1000 Mark mit dem gleichen Zinslauf und den gleichen Zinstermi-
nen wie die Schuldverschreibungen ausgefertigt. Welcher Gruppe die einzelne Schakanweisung angehört, ist aus ihrem Text ersichtlich.

3. Einlösung der Schakanweisungen.

Die Schakanweisungen werden zur Einlösung in Gruppen im Januar und Juli jedes Jahres, erstmals im Januar 1918, ausgelöst und an dem auf die Auslösung folgenden 1. Juli oder 2. Januar mit 110 Mark für je 100 Mark Nennwert zurückgezahlt. Es werden jeweils so viele Gruppen ausgelöst, als dies dem planmäßig zu tilgenden Beträge von Schakanweisungen entspricht.

Die nicht ausgelosten Schakanweisungen sind seitens des Reichs bis zum 1. Juli 1927 untlösbar. Frühestens auf diesen Zeitpunkt ist das Reich berechtigt, sie zur Rückzahlung zum Nennwert zu kündigen, jedoch dürfen die Inhaber alsdann statt der Barrückzahlung

4% ige, bei der ferneren Auslösung mit 115 Mark für je 100 Mark Nennwert rückzahlbare, im übrigen den gleichen Tilgungsbedingungen unterliegende Schakanweisungen fordern. Frühestens 10 Jahre nach der ersten Kündigung ist das Reich wieder berechtigt, die dann noch unbedulosten Schakanweisungen zur Rückzahlung zum Nennwert zu kündigen, jedoch dürfen alsdann die Inhaber statt der Barzahlung 3½% ige mit 120 Mark für je 100 Mark Nennwert rückzahlbare, im übrigen den gleichen Tilgungsbedingungen unterliegende Schakanweisungen fordern. Eine weitere Kündigung ist nicht zulässig. Die Kündigungen müssen spätestens sechs Monate vor der Rückzahlung und dürfen nur auf einen Zinsternin erfolgen.

Für die Verzinsung der Schakanweisungen und ihre Tilgung durch Auslösung werden jährlich 5% vom Nennwert ihres ursprünglichen Betrages aufgewendet. Die ersparten Zinsen von den ausgelosten Schakanweisungen werden zur Einlösung mitverwendet. Die auf Grund der Kündigungen vom Reich zum Nennwert zurückgezählten Schakanweisungen nehmen für Rechnung des Reichs weiterhin an der Verzinsung und Auslösung teil.

Am 1. Juli 1967 werden die bis dahin etwa nicht ausgelosten Schakanweisungen mit dem alsdann für die Rückzahlung der ausgelosten Schakanweisungen maßgebenden Beträge (110%, 115% oder 120%) zurückgezahlt.

4. Zeichnungspreis.

Der Zeichnungspreis beträgt:
für die 5% Reichsanleihe, wenn Stücke verlangt werden. **98,—** Mark,

für die 5% Reichsanleihe, wenn Eintragung in das Reichsschuldbuch mit Sperre bis zum 15. April 1918 beantragt wird. . . **97,50** Mark,

für die 4½% Reichsschakanweisungen. **98,—** Mark.

für je 100 Mark Nennwert unter Berechnung der höchsten Stückzinsen.

5. Zuteilung. Stückelung.

Die Zuteilung findet tunlichst bald nach dem Zeichnungsschluß statt. Die bis zur Zuteilung schon bezahlten Beträge gelten als voll zugeteilt. Im übrigen entscheidet die Zeichnungsstelle über die Höhe der Zuteilung. Besondere Wünsche wegen der Stückelung sind in dem dafür vorgesehenen Raum auf der Vorderseite des Zeichnungscheines anzugeben. Werden derartige Wünsche nicht zum Ausdruck gebracht, so wird die Stückelung von den Vermittlungsstellen nach ihrem Ermessen vorgenommen. Späteren Anträgen auf Abände-

rung der Stückelung kann nicht stattgegeben werden.*)

Zu allen Schatzanweisungen sowohl wie zu den Stücken der Reichsanleihe von 1000 Mark und mehr werden auf Antrag vom Reichsbank-Direktorium ausgestellte Zwischenscheine ausgegeben, über deren Umtausch in endgültige Stücke das Erforderliche später öffentlich bekanntgemacht wird. Die Stücke unter 1000 Mark, zu denen Zwischenscheine nicht vorgesehen sind, werden mit möglicher Beschleunigung fertiggestellt und voraussichtlich im September d. J. ausgegeben werden.

6. Einzahlungen.

Die Zeichner können die gezeichneten Beträge vom 31. März d. J. an voll bezahlen. Die Verzinsung etwa schon vor diesem Tage bezahlter Beträge erfolgt gleichfalls erst vom 31. März, ab.

Die Zeichner sind verpflichtet:

- 30% des zugewiesenen Betrages
spätestens am 27. April d. J.,
- 20% des zugewiesenen Betrages
spätestens am 24. Mai d. J.,
- 25% des zugewiesenen Betrages
spätestens am 21. Juni d. J.,
- 25% des zugewiesenen Betrages
spätestens am 18. Juli d. J.

zu bezahlen. Frühere Teilzahlungen sind zulässig, jedoch nur in runden durch 100 teilbaren Beträgen des Nennwerts. Auch auf die kleinen Zeichnungen sind Teilzahlungen jederzeit, inbesonders nur in runden durch 100 teilbaren Beträgen des Nennwerts gestattet; doch braucht die Zahlung erst geleistet zu werden, wenn die Summe der fällig gewordenen Teilbeträge wenigstens 100 Mark ergibt.

Die Zahlung hat bei derselben Stelle zu erfolgen, bei der die Zeichnung angemeldet worden ist.

Die im Laufe befindlichen unverzinslichen Schatzscheine des Reichs werden — unter Abzug von 5% Diskont vom Zahlungstage, frühestens aber vom 31. März, ab, bis zum Tage ihrer Fälligkeit — in Zahlung genommen.

7. Postzeichnungen.

Die Postanstalten nehmen nur Zeichnungen auf die 5% Reichsanleihe entgegen. Auf diese Zeichnungen kann die Vollzahlung am 31. März, sie muß aber spätestens am 27. April

*) Die zugewiesenen Stücke sämtlicher Kriegsanleihen werden auf Antrag der Zeichner von dem Kontor der Reichshauptbank für Wertpapiere in Berlin nach Maßgabe seiner für die Niederlegung geltender Bedingungen bis zum 1. Oktober 1919 vollständig kostenfrei aufbewahrt und verwahrt. Eine Sperre wird durch diese Niederlegung nicht bedingt; der Zeichner kann sein Depot jederzeit — auch vor Ablauf dieser Frist — zurücknehmen. Die von dem Kontor für Wertpapiere ausgefertigten Depositscheine werden von den Darlehnsstellen wie die Wertpapiere selbst gehalten.

geleistet werden. Auf bis zum 31. März geleistete Vollzahlungen werden Zinsen für 90 Tage, auf alle anderen Vollzahlungen bis zum 27. April, auch wenn sie vor diesem Tage geleistet werden, Zinsen für 63 Tage vergütet.

8. Umtausch.

Den Zeichnern neuer 4 1/2% Schatzanweisungen ist es gestattet, daneben Schuldverschreibungen und Schatzanweisungen der früheren Kriegsanleihen in neue 4 1/2% Schatzanweisungen umzutauschen, jedoch kann jeder Zeichner höchstens doppelt so viel alte Anleihen (nach dem Nennwert) zum Umtausch anmelden, wie er neue Schatzanweisungen gezeichnet hat. Die Umtauschanträge sind innerhalb der Zeichnungsfrist bei derjenigen Zeichnungs- oder Vermittlungsstelle, bei der die Schatzanweisungen gezeichnet worden sind, zu stellen. Die alten Stücke sind bis zum 24. Mai 1917 bei der genannten Stelle einzureichen. Die Einreicher der Umtauschstücke erhalten zunächst Zwischenscheine zu den neuen Schatzanweisungen.

Die 5% Schuldverschreibungen aller vorangegangenen Kriegsanleihen werden ohne Aufgeld gegen die neuen Schatzanweisungen umgetauscht. Die Einlieferer von 5% Schatzanweisungen der ersten Kriegsanleihe erhalten eine Vergütung von M. 1,50, die Einlieferer von 5% Schatzanweisungen der zweiten Kriegsanleihe eine Vergütung von M. 0,50 für je 100 Mark Nennwert. Die Einlieferer von 4 1/2% Schatzanweisungen der vierten und fünften Kriegsanleihe haben M. 3,— für je 100 Mark Nennwert zuzuzahlen.

Die mit Januar/Julizinsen ausgestatteten Stücke sind mit Zinsscheinen, die am 2. Januar 1918 fällig sind, die mit April/Oktobierzinsen ausgestatteten Stücke mit Zinsscheinen, die am 1. Oktober 1917 fällig sind, einzureichen. Der Umtausch erfolgt mit Wirkung vom 1. Juni 1917, so daß die Einlieferer von April/Oktobersücken auf ihre alten Anleihenstückzinsen für 1/4 Jahr vergütet erhalten.

Sollen Schuldbuchforderungen zum Umtausch verwendet werden, so ist zuvor ein Antrag auf Ausreichung von Schuldverschreibungen an die Reichsschuldenverwaltung (Berlin SW. 68, Oranienstraße 92/94) zu richten. Der Antrag muß einen auf den Umtausch hinweisenden Vermerk enthalten und spätestens bis zum 20. April d. J. bei der Reichsschuldenverwaltung eingehen. Daraufhin werden Schuldverschreibungen, die nur für den Umtausch in Reichsschatzanweisungen geeignet sind, ohne Zinsscheinenbogen ausgereicht. Für die Ausreichung werden Gebühren nicht erhoben. Eine Zeichnungssperre steht dem Umtausch nicht entgegen. Die Schuldverschreibungen sind bis zum 24. Mai 1917 bei den in Absatz 1 genannten Zeichnungs- oder Vermittlungsstellen einzureichen.

Reichsbank-Direktorium.
Habenstein, v. Grimm.

Apparate.

C. H. Collings, *Apparat zur Wiedergewinnung des Broms*. Es handelt sich um Na-Hypobromitlauge, die zu Harnstoffbest. in Urin gedient haben. Sie werden mit HCl versetzt u. das freiwerdende Br wird in neue NaOH eingeleitet. Der dazu verwendete App. wird an Hand einer Abbildung beschrieben. (Chem. News 114. 259—60. 1/12. 1916.)
RÜHLE.

W. H. Schramm, *Über eine neue Form von Einfülltrichtern und einen bequemen Ersatz von Destillationskolben nach Richards*. Es wird die Verwendung zerbrochener Erlenmeyerkolben, bei denen der obere Teil heilgeblieben ist, zur Herst. von Einfülltrichtern empfohlen. Derartige Trichter eignen sich auch als Ersatz der Destillationskolben nach RICHARDS, indem man sie zwischen Kolben und Kühler derart einschiebt, daß der zylindrische Teil in den Kolbenhals eingeführt wird. Es bildet sich dabei ein doppelter Flüssigkeitsverschluß. (Chem.-Ztg. 41. 42. 13/1. Leoben.)
RÜHLE.

W. D. Kooper, *Vergleichende Untersuchungen über Gasverbrauch und Leistungsfähigkeit eines neuen Elementarofens nach Frerichs-Normann und einigen anderen Ofensystemen*. Der Elementarofen nach FRERICHS-NORMANN (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 367; C. 1916. II. 968) verdient sowohl in bezug auf praktische Form und bequeme Handhabung, als auch hinsichtlich sparsamen Gasverbrauchs und Leistungsfähigkeit den Vorzug vor den älteren Systemen. (Ztschr. f. angew. Ch. 30. 15—16. 9/1. Leipzig.)
SCHÖNFELD.

C. C. Roberts, *Das Butterrefraktometer von Zeiss: Die Umwandlung der Skalenteile in die Brechungsindexe*. ZEISS gibt die den Skalenteilen entsprechenden Brechungsindexe in seiner Gebrauchsanweisung für die Butterrefraktometer von 10 zu 10° an. Zur Berechnung dazwischen liegender Werte gibt Vf. die Formel:

$$[n]_D = 1,4220 + 0,00142 x \left(5753 - \frac{x}{1000} \right)$$

an, in der $[n]_D$ den Brechungsindex u. x den Skalenteil angibt. (The Analyst 41. 376. Dez. [1/11.] 1916.)
RÜHLE.

F. Boericke, *Bequeme Absaugevorrichtung zur Ermittlung des Zuckergehaltes durch Titration des aus Fehlingscher Lösung abgeschiedenen Kupferoxyduls*. Um den mit derartigen Best. bisher verbundenen Unbequemlichkeiten und den Möglichkeiten dabei auftretender Verluste zu umgehen und um Zeit zu sparen, hat Vf. den bisher verwendeten Filtrierapp. in ähnlicher Weise, wie S. 468 beschrieben, abgeändert und bespricht diesen abgeänderten App. an Hand zweier Abbildungen nach Einrichtung und Handhabung. Der App. ist zu beziehen von der Firma Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, G. m. b. H., Berlin N. 39, Scharnhorststraße 22. (Ztschr. f. angew. Ch. 30. 24. 16/1. 1917 [18/11. 1916]. Dresden.)
RÜHLE.

Paul Eversheim, *Die Bedeutung der Mikrowage für den Naturforscher*. Bericht über die Entw. der Mikrowagen, Beschreibung der Instrumente von **WARBURG** u. **IHMORI**, **SALVIONI**, **NERNST**, **RIESENFELD** u. **MÖLLER** u. **STEELE & GRANT** mit Abbildungen und Angabe der Leistungsfähigkeit. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 33. 151—58. 30/1. 1917. [25/9. 1916.] Bonn a. Rh.) SPIEGEL.

Oskar Kausch, *Neuerungen, betreffend Bleikammern, Turmsysteme und andere Vorrichtungen zur Herstellung von Schwefelsäure*. Zusammenstellung der einschlägigen Patentliteratur der letzten 4 Jahre. (Chem. Apparat 2. 53—55. 25/2. 68—69. 10/3. 1915.) FÖRSTER.

W. Bergs, *Über die Kubierschkyapparatur und ihre Verwendung in verschiedenen Zweigen der chemischen Industrie*. Darlegung der verschiedenen Anwendungsgebiete der Kubierschkyapparatur mit Angabe von Beispielen. (Chem. Apparat 3. 173—74. 10/10. 181—83. 25/10. 191—93. 10/11. 1916.) FÖRSTER.

J. B. Périgrin, *Entwurf eines selbstregistrierenden Apparates zur Bestimmung des Sauerstoffüberschusses am hinteren Ende der Schwefelsäurekammern*. Das Prinzip des vom Vf. entworfenen App. besteht darin, die Gase aus den Schwefelsäurekammern vor ihrem Eintritt in den Gay-Lussacturm abzusaugen, sie zu trocknen und dann in einen Raum zu leiten, in welchem sich ein äußerst leichter, mit H gefüllter, völlig dichter Gummiballon befindet. Die D. der Kammergase schwankt je nach deren Gehalt an O u. N und im gleichen Maße schwankt der Druck des Ballons. Daher wird ein Balken, an welchem der Ballon aufgehängt ist, in Schwingungen geraten. Diese Schwingungen werden in üblicher Weise registriert. Die Anordnung des App. ist im Original durch eine Zeichnung wiedergegeben. (Ann. Chim. analyt. appl. 21. 223—25. 15/11. 1916.) DÜSTERBEHN.

H. Winkelmann, *Neuere Verdampfapparate zur Erzeugung destillierten Wassers*. (Vgl. Vf., Chem. Apparat 3. 118; C. 1916. II. 433.) Vf. bespricht an Hand zweier Abbildungen zwei solche Apparate nach Einrichtung u. Handhabung. Die Apparate dienen zur Herst. destillierten W. im Großen für den Bedarf in der Kälte-, chemischen, Papier- u. Brauereiindustrie, sowie für neuzeitlich betriebene Dampfkesselanlagen. (Chem. Apparat 4. 3—4. 10/1.) RÜHLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Viktor Kutter, *Das periodische System der Elemente in der elementaren Spektralanalyse*. Die Flüchtigkeit der Elemente, wie sie bei der Erzeugung der Spektren in der Bunsenflamme im Funken hervortritt, ist eine periodische Funktion des Atomgewichts. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß auch die mit der Flüchtigkeit, bezw. mit dem Kp. nahe zusammenhängenden FF. der Elemente ebenfalls periodische Funktionen des Atomgewichts sind. (Physikal. Ztschr. 18. 16—17. 1/1. 1917. [15/12. 1916]. 67. 1/2. 1917.) BYK.

R. Kremann, *Chemische Gleichgewichtslehre*. (Vgl. C. 1916. I. 690.) Der bisher unter dem Kopfwort „Stöchiometrie“ halbjährlich behandelte Stoff findet unter obigem Kopfwort von jetzt ab weitere Berichterstattung. Der vorliegende Bericht wird in zwei Teile: die gleichteiligen (homogenen) und die ungleichteiligen Gleichgewichte geteilt und umfaßt die Veröffentlichungen vom Juli 1915 bis April 1916. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. physik. Chemie 12. 93—110. 1/11. 1916.) PFLÜCKE.

E. Kindscher, *Die Fortschritte der Kolloidchemie*. (Vgl. C. 1916. I. 42.) Fortschrittsbericht des Jahres 1915. Der Vf. teilt den Stoff folgendermaßen ein: Kolloidherst., Diffusion, elektrische und andere Eigenschaften, Zustandsänderungen, Adsorption und praktische Kolloidchemie. Da die in Betracht kommende Literatur recht beträchtlich ist, so konnte nur eine Auswahl von Arbeiten allgemeineren Inhalts getroffen werden. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. physik. Chemie 12. 111 bis 127. 1/11. 1916.) PFLÜCKE.

Wilhelm Graf zu Leiningen, *Über die Absorption organischer Farbstoffe durch kolloid veranlagte Bodenarten, Ton usw.* Vf. hat die *Absorptionserscheinungen* (da sich die anfänglich einsetzenden Absorptionen chemischer Natur von den später eintretenden Adsorptionen kolloider Natur nicht auseinander halten lassen, hält Vf. an seiner Schreibweise fest) der *Bodenkolloide* im allgemeinen nachgeprüft. Nach dem Verhalten gegen SiO_2 , bzw. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ - und $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gel unterscheidet man *basische*, d. h. solche, die von ersterem, und *saure Farbstoffe*, d. h. solche, die von den beiden letzteren absorbiert werden. Anilin-, bzw. Methylenblau, Brillantgrün, Malachitgrün, Methylviolett, Fuchsin sind basische, Kongorot, Carmin Naccarat, Reinblau saure Farbstoffe. Die basischen Farbstoffe sind für Absorptionen durch Bodenkolloide besser geeignet; doch wird Malachitgrün, Brillantgrün, Fuchsin durch CaCO_3 entfärbt, durch Alkali (entstanden durch hydrolytische Spaltungen) beeinträchtigt. Kalkhaltige Stoffe fällen Malachitgrünoxalat in großer Menge aus; Malachitgrün reagiert aber auch mit Alkalien unter B. farbloser Salze, die bei Zutritt von O_2 allmählich wieder grün werden. Die genannten sauren Farbstoffe werden durch CaCO_3 ganz oder teilweise entfärbt, durch Alkalien beeinträchtigt u. in geringerem Maße von kalkfreien Stoffen aborbiert als die basischen Farbstoffe. Weitere Verss. bezogen sich nur auf Methylenblau. Die *Absorption von Farbstoffen durch kolloidveranlagte Stoffe* ist weniger von der Konzentration der Farblsg. als von der Zeitdauer (3—12 Monate) abhängig. Es ist im allgemeinen gleich (nur zu Beginn der Absorption treten Unterschiede auf, die sich im weiteren Verlaufe ausgleichen), ob die Böden u. Tone bei 100° getrocknet, lufttrocken verwendet oder mit W. längere oder kürzere Zeit behandelt werden. Durch Aufkochen mit W. wird bei manchen Bodenarten die Absorption vermehrt und das Absetzen verschlechtert. Eine Beziehung zu dem Gehalt an Teilchen $<0,002$ mm oder an in HCl l. oder unl. Teilen, oder ein Einfluß der Rk. des Bodens ließ sich nicht feststellen. Die Ggw. von Humusstoffen verursachte einen Umschlag der Methylenblaulsg. nach Grün hin.

Tonreiche Bodenarten darf man vor der *Schlämmanalyse* nach ATTERBERG nicht lange Zeit aufkochen, da hierbei Kolloidton ausgeflockt wird. Die Böden sind mit dem Pinsel oder dem Finger zu verreiben unter Zusatz von möglichst wenig W. Ausflockung oder Sedimentierung bei Beginn der Schlämmanalyse kann durch Zusatz einer klaren Lsg. von Gummi arabicum als Schutzkolloid verhindert werden. Beim Stehen der Suspension fault der (durch Fe_2O_3) rot gefärbte Ton (aus afrikanischen Roterden) und wird dabei entfärbt (reduziert). — Roterde absorbiert stark NH_3 -Gas (Roterde vom Schneeberg 0,8771%).

Anhang: Die *Absorption von Farbstoffen durch Knochen-, Tier- und Blutkohle* ist ganz bedeutend größer. Die absorbierten Farbstoffe werden unl. in W. (und bleiben es auch nach dem Austrocknen), falls die Absorption nicht zu Ende geführt wurde; nach beendeter Absorption stellt sich gegen W. ein Gleichgewichtszustand ein. Die angefärbten Böden usw. bleichen am Licht rasch aus, während die Lsgg. selbst nicht lichtempfindlich sind. (Kolloid-Zeitschrift 19. 165—72. Okt. [15/7.] 1916. Wien.) GROSCHUFF.

Václav Kubelka, *Die Haut als Absorbens. I. Die Absorption der aliphatischen Säuren durch Hautpulver*. Die Arbeit ist im wesentlichen eine Umarbeitung einer

früheren Abhandlung (Collegium 1915. 389; C. 1916. I. 321). (Kolloid-Zeitschrift 19. 172—76. Okt. [15/7.] 1916. Brünn. Böhm. techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

A. Gutbier und G. L. Weise, Studien über Schutzkolloide. Sechste Reihe: Radix Althaeae als Schutzkolloid. I. Mitteilung. Allgemeine kolloidchemische Untersuchungen über den Schleim der Eibischwurzel. (Vgl. GUTBIER u. HUBER, Kolloid-Zeitschrift 19. 90; C. 1916. II. 865.) Das Ausgangsmaterial unterzogen Vff. zunächst einer *Reinigung* mit k. W. (5 l auf 200 g) auf einer Porzellannutsche unter Absaugen, bis das W. klar abläuft u. einer *Auslese* nach der D. (die unverdorbenen Würfel sinken in W. zu Boden, die angefaulten Teile schwimmen an der Oberfläche und können so leicht entfernt werden). Schwierigkeiten bei der Unters. führten zu häufiger Änderung im Verf. der *Herst. der Schleimlsgg. der Eibischwurzel*. I. Verfahren. Man ließ 100 g reines Ausgangsmaterial mit $1\frac{1}{2}$ l Chloroformwasser 2 Tage unter häufigem Umschütteln an w. Ort in einem verschlossenen Kolben stehen und filtrierte erst durch Koliertuch, dann durch Glaswolle. — II. Verfahren. Man ließ 100 g reine Droge mit $1\frac{1}{2}$ l destilliertem W. 2 Tage an w. Ort stehen und filtrierte erst durch Koliertuch, dann durch Filtrierflanell. — III. Verfahren. Wie bei I. Vor dem Filtrieren ließ man noch 2 weitere Tage zum Absetzen stehen und heberte ab. — IV. Verfahren. 200 g gereinigte Wurzel erwärmte man 8 Stdn. mit $1\frac{1}{2}$ l destilliertem W. auf dem Wasserbade, heberte ab und filtrierte durch Leinen und Glaswolle. — V. Verfahren. Man erwärmte 200 g reine Droge unter Umschütteln 8 Stunden auf dem Wasserbade, ließ 24 Stunden bei Zimmertemp. stehen, heberte ab, kolierte erst durch ein weitmashiges, dann durch ein engmashiges Tuch. — VI. Verfahren. Man digerierte 50 g reine Wurzel bei Zimmertemp. 5 Tage unter Umschütteln mit $\frac{3}{4}$ l destilliertem W. und filtrierte durch Koliertuch. — VII. Verfahren. Man erwärmte 100 g gereinigte Droge unter Umschütteln 48 Stdn. mit $1\frac{1}{2}$ l W. auf 50°, heberte nach Abkühlen ab, filtrierte durch Leinen, goß in dünnem Strahl in 96%ig. A., wusch die ausgeschiedenen weißen Fäden und Häutchen mit A. aus, löste sie nach Abpressen zwischen gehärteten Filtern durch 12-stünd. Erwärmen auf dem Wasserbade auf und wiederholte Fällung und Auflösung nochmals. — VIII. Verfahren. 100 g gereinigte Wurzel kochte man 3 Stdn. mit $1\frac{1}{2}$ l destilliertem W. am Rückflußkühler, kolierte die h. Fl. und behandelte sie weiter wie bei VII. — Die nach I. bis VI. erhaltenen Lsgg. waren dunkel- bis hellgelb u. ziemlich trübe, reagierten deutlich sauer u. reduzierten FEHLINGSche Lsg. Die nach VII. u. VIII. hergestellten waren fast farblos, sehr zähe u. noch ziemlich trübe, reagierten neutral u. reduzierten FEHLINGSche Lsg. kaum merklich. Stärke konnte nur in den in der Wärme hergestellten Lsgg. nachgewiesen werden. Die Herst. klarer Filtrate gelang auch beim Filtrieren durch gehärtete Filter nicht. Einigermaßen klare Filtrate gaben nur die nach VII. u. VIII. hergestellten Lsgg. beim Filtrieren durch Faltenfilter in Heißwassertrichter.

Durch Schütteln mit Chloroform und Absetzenlassen konnte in allen Fällen Klärung erzielt werden. Die Klärung hielt jedoch nur so lange an, als die Flüssigkeit mit Chloroform gesättigt blieb. Glycerin und Toluol waren zur Klärung wenig geeignet. Dagegen bewährte sich Zusatz von Essigsäureäthylester zur Klärung und Sterilisierung gut, so daß dieser Ester als *Stabilisator* besonders empfohlen werden kann. — Bei der Dialyse wird im allgemeinen nicht allein der Prozentgehalt an Schleim, sondern auch der Aschengehalt desselben auffällig erniedrigt; nur bei der nach VII. hergestellten Lösung erhöhte Dialyse den Aschengehalt. — Die innere Reibung der Lösungen bei 25° nimmt mit der Konzentration annähernd proportional zu und mit dem Altern bei gewöhnlicher Temp. langsam, nach dem Kochen mit der Kochdauer erst schnell, dann langsamer ab. Durch längeres Kochen ändern sich die Lsgg. konstitutionell; sie

sondern dicke Ndd, ab, werden dünnfl. u. verlieren die Fähigkeit, als Schutzkolloide zu wirken. — HCl und NaCl bewirkt langsam Klärung ohne Koagulation; die Lsgg. werden dadurch nicht gegen Pilzkulturen geschützt. NaOH bewirkt Farbumschlag in tiefes Gelb; die Lsgg. koagulieren nach einiger Zeit und verlieren die Schutzkolloideigenschaft. Essig klärt schnell und sterilisiert die Lsg. gleichzeitig. Im elektrischen Stromgefälle wandert das Kolloid zur Anode und flockt hier (reversibel) aus. (Kolloid-Zeitschrift 19. 177—91. Okt. [21/6.] 1916. Stuttgart. Lab. f. Elektrochem. u. Techn. Chem. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

M. v. Smoluchowski, *Drei Vorträge über Diffusion, Brownsche Molekularbewegung und Koagulation von Kolloidteilchen.* (Vgl. Kolloid-Zeitschrift 18. 190; C. 1916. II. 631; vgl. auch S. 155.) Besprochen werden die Konzentrationsschwankungen ihrer Größe u. Geschwindigkeit nach, die Frage nach der Umkehrbarkeit der Diffusion, der Einfluß fester Wände, äußerer oder innerer Kräfte auf die Diffusion. (Physikal. Ztschr. 17. 557—71. 15/11. 1916.) BYK.

G. A. Linhart, *Das Potential der Quecksilberelektrode gegen das Mercurioion.* (Vgl. S. 480.) Für die Messungen wurde *Mercuriochlorat* in Ggw. von *Überchlorsäure* gewählt, da dieses Salz nur zu einem sehr geringen Grad hydrolysiert, und die geringe Menge der bei der Hydrolyse gebildeten Prodd. l. in W. ist. Die gute Übereinstimmung der E_0 -Werte (mit Ausnahme der mit einer HClO_4 -Konzentration von 0,0817 Mol. erhaltenen) scheint zugunsten der von ADAMS und ROSENSTEIN vorgeschlagenen Regel betr. den Dissoziationsgrad von zwei unwichtigen Salzen auch für verd. Lsgg. zu sprechen. Als bester Wert für das Potential der *Mercurioelektrode* wurde $-0,7928$ Volt gefunden. Die Messungen ergaben keine regelmäßigen Abweichungen vom theoretischen Wert; hieraus ist zu schließen, daß selbst in sehr verd. Lsgg. (0,0000531-mol. *Mercuriochlorat* und 0,0059-mol. *Überchlorsäure*) keine nennenswerte Dissoziation des Hg_2^{++} in Hg^+ stattfindet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2356—61. November [9/9.] 1916. Berkeley, Cal. Univ. of California. Chem. Lab.) BUGGE.

W. A. Taylor und S. F. Acree, *Untersuchungen über die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen bei verschiedenen Frequenzen. V. Untersuchungen über die Verwendung des Vreeland-Oszillators und anderer Stromquellen für Leitfähigkeitsmessungen.* Von den untersuchten Stromquellen (Induktorium, Wechselstromerzeuger nach HOLZER-CABOT, Typen der General Electric Co., von SIEMENS & HALSKE, Oszillatoren nach VREELAND u. a.) erwies sich am geeignetsten der VREELAND-Oszillator Typ B (Herstellerin: Western Electric Co.). Er ist praktisch geräuschlos und läßt sich leicht an- und abstellen, gibt praktisch eine reine Sinusschwingungsform und eine von Änderungen im Betriebsstrom unabhängige konstante Frequenz und gestattet eine leichte Variierung der Frequenz. (Vgl. folgende Ref.) (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2396—2403. November [26/8.] 1916. Madison, Wis. Univ.) BUGGE.

W. A. Taylor und S. F. Acree, *Untersuchungen über die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen bei verschiedenen Frequenzen. VI. Untersuchungen über Brückenverfahren, Widerstände, Zellen, Kapazitäten, Induktionen, Phasenverhältnisse, Genauigkeit der Messungen und ein Vergleich der bei Verwendung von Induktions- und Kapazitätsbrücken erhaltenen Widerstände.* (Vgl. vorst. u. folgende Ref.) Als Wechselstromquelle eignet sich für *Leitfähigkeitsbestst.* am besten der VREELAND-Oszillator (vgl. vorst. Ref.). Zur Vermeidung von Versuchsfehlern, die auf Induktions- und Kapazitätswrkgg. zurückgehen, sollten für alle Widerstände ober-

halb 10 Ohm Wicklungen nach CURTIS auf Porzellankernen benutzt werden. Um möglichst genaue Resultate zu erzielen, muß ein Telephon benutzt werden, das auf jede gewünschte Frequenz abgestimmt und mit einem Sthetoskop (CURTIS) versehen werden kann. Empfehlenswert ist eine von CURTIS zur Messung von Widerständen angegebene Substitutionsmethode, bei der Fehler, die auf Änderungen im Brückenwiderstand oder in der Induktion beruhen, vermieden werden. Metallbäder müssen, ebenso wie die Brücke, geerdet sein. Die Widerstandsgefäße müssen mit eingeschliffenen Glasstöpseln versehen sein, die sich unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche des Bades befinden; die Elektroden müssen, damit Veränderungen ihrer Lage vermieden werden, mit mehreren Glasarmen und Platinstützen versehen sein. In einer gegebenen Zelle und mit einer gegebenen Lsg. können Widerstandsmessungen mit einer Genauigkeit von 0,001% wiederholt werden. Messungen mit verschiedenen Teilen derselben Lsg. in derselben Zelle zeigten eine maximale Abweichung von rund 0,01%. Der Widerstand von wss. Lsgg. in Zellen mit platinieren Elektroden änderte sich innerhalb 24 Stdn. nicht merklich. Die Widerstandswerte, die einerseits mittels einer Induktion, andererseits mittels eines Kondensators zum Ausgleich der Kapazität einer Zelle erhalten wurden, erwiesen sich als praktisch identisch (die Abweichung betrug nur $\pm 0,001\%$). (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2403—15. November [28/8.] 1916. Madison, Wis., und Washington, D. C.)

BUGGE.

W. A. Taylor und S. F. Acree, *Untersuchungen über die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen bei verschiedenen Frequenzen. VII. Untersuchungen über den wahren und scheinbaren Widerstand, die Spannung, die scheinbare Kapazität, die Größe und Natur der Elektroden, das Verhältnis von Induktions- und Widerstandsänderungen und die Beziehung der Induktion und Kapazität zur Frequenz.* (Vgl. vorst. und folgende Ref.) Der Widerstand einer Lsg. ändert sich nicht merklich mit der Änderung der angewandten Spannung, vorausgesetzt, daß die Widerstandsgefäße, die Lsgg. und ihre Behälter sorgfältig rein gehalten werden. Für genaue Messungen müssen die Verhältnisse der Widerstände für eine gegebene Lsg. in zwei Zellen oder von zwei Lsgg. in einer Zelle innerhalb 0,01% konstant sein; dies ist nur dann der Fall, wenn Elektrodeneffekte ausgeschlossen werden. Das Verhältnis der Widerstände von 0,2-, 0,1- und 0,05-n. NaCl-Lsgg. in zwei Zellen, von denen die mit einer platinieren Elektrode von 0,5 Zoll Durchmesser, die andere mit einer solchen von 1 Zoll Durchmesser versehen war, variierte um nicht mehr als 0,01%; platinieren Elektroden von 1 Zoll Durchmesser geben annähernd genau den wahren Widerstand derartiger Lsgg., wenn der Widerstand mehr als 100 Ohm beträgt. In Zellen mit blanken Pt-Elektroden ändert sich der Widerstand mit der Änderung der Frequenz in größerem Maße; der wahre Widerstand von Lsgg. kann in Zellen mit blanken Pt-Elektroden nur bei sehr hoher Frequenz gemessen werden. Es empfiehlt sich daher, bei Leitfähigkeitsmessungen, die eine Genauigkeit von 0,01% erreichen sollen, einen VREELAND-Oszillator zu benutzen, der drei oder mehr Frequenzen gibt, u. dann die entsprechenden Widerstände auf den Wert bei unendlicher Frequenz zu extrapolieren. Durch Substitution in der Gleichung $(R_f - R_\infty) / L_f f = K$, worin R_f und L_f die Widerstands- und Induktionsmessung bei einer gegebenen Frequenz f bedeutet, R_∞ der Widerstand bei unendlicher Frequenz und K eine Konstante ist, läßt sich R_∞ für jede Zelle und Lsg. berechnen. Die aus dieser Gleichung berechneten Werte unterscheiden sich von den durch Extrapolation gefundenen nur um $\pm 0,01$ bis $\pm 0,025\%$. Sättigung von blanken und platinieren Elektroden mit H_2 hat keine merkliche Änderung der Kapazität der Zelle zur Folge. Das Verhältnis zwischen den Induktionsmessungen bei den Frequenzen 600 und 1000 bei verschiedenen Lsgg. in

verschiedenen Zellen ist eine Konstante (rund 2,66). Dies zeigt, daß die Induktion dem Quadrat der Frequenz annähernd umgekehrt proportional ist. Mit zunehmender Frequenz des Wechselstromes nimmt die Änderung des scheinbaren Widerstandes einer gegebenen Lsg. in einer gegebenen Zelle ab; dasselbe gilt für die Induktion, die zum Ausgleich der Kapazität der Zelle nötig ist. Das Verhältnis der Differenzen in der Induktion (in Millihenry) zu den Differenzen im Widerstand (in Ohm) ist zwischen den Frequenzen 600 und 1000 eine Konstante (annähernd 2,00). Die Kapazität der Zellen ändert sich mit der Lsg., der Größe der Elektrode, dem Charakter ihrer Oberfläche, dem Widerstand und anderen Faktoren. Die Werte für die Kapazität liegen zwischen 10 und 1000 Mikrofarad für blanke Elektroden und zwischen 500 und 5000 Mikrofarad für platinierete Elektroden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2415—30. November [28/8.] 1916. Madison, Wis. Univ.) BUGGE.

Edward W. Washburn, *Die Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit. I. Die Theorie der Anordnung der Leitfähigkeitszellen.* Die Fläche des Querschnitts zwischen den Elektroden einer Leitfähigkeitszelle darf nicht unter ein gewisses Minimum heruntergehen; dieses Minimum ist vollkommen bestimmt durch den „Hörbarkeitsstrom“ des Telephons, die Zeit, die zur Einstellung der Brücke erforderlich ist, das niedrigste spezifische Leitvermögen, das in das Bereich der Zelle eingeschlossen werden soll, u. die prozentuale Genauigkeit, die bei den Messungen gewünscht wird. Liegt also die Aufgabe vor, eine Leitfähigkeitszelle mit einem Bereich $r = R_{max.} : R_{min.} = \bar{L}_1 : \bar{L}_2$ zu konstruieren (worin $R_{min.}$ der Widerstand der mit einer Fl. vom spezifischen Leitvermögen \bar{L}_1 gefüllten Zelle und $R_{max.}$ der Widerstand der mit einer Fl. vom spezifischen Leitvermögen \bar{L}_2 gefüllten Zelle ist), so ergibt sich folgende Lsg. des Problems: Man bestimmt den noch zulässigen Mindestwert der Fläche A des Querschnitts zwischen den Elektroden mit Hilfe eines gegebenen Ausdrucks, wählt einen geeigneten größeren Wert und bestimmt den Abstand zwischen den Elektroden mittels der Gleichung $l = \bar{L}_2 A R_{max.}$. Praktisch ergibt sich aus den Ausführungen des Vfs. die Wichtigkeit des Hörbarkeitsstromes des Telephons, d. h. des Stromes, der durch das Telefon fließt, wenn der Widerstand des Teiles des Brückendrahtes zwischen der Mitte der Brücke und der Lage des Gleitkontaktes gerade genügt, um einen hörbaren Ton im Telefon zu erzeugen.

Im weiteren Verlauf der Arbeit bespricht der Vf. die Anwendung seiner theoretischen Ausführungen auf bestimmte konkrete Fälle, gibt die numerischen Werte für die Variablen, die bei der Konstruktion der Zelle in Betracht kommen, und beschreibt eine Reihe von Zellentypen für das gesamte Leitfähigkeitsbereich von wss. Lsgg., sowie eine Zelle mit einem minimalen Vol.-Faktor. Ferner werden erörtert: die Verbb. zwischen Zelle und Brücke, der Temp.-Koeffizient der Zellenkonstanten einer Leitfähigkeitszelle, die Wahl des Materials der Zellen und die Ausschaltung der Polarisation. Wegen Einzelheiten muß hier auf das Original verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2431—60. Nov. [22/9.] 1916. Urbana, Ill. Univ. Lab. of Phys. Chem.) BUGGE.

K. E. F. Schmidt, *Beugung der Röntgenstrahlen in Metallen. (Erste Mitteilung.)* Nach einer Theorie von DEBYE (Ann. der Physik [4] 46. 809; C. 1915. I. 1048) sollen bei Röntgenstrahlen Interferenzerscheinungen auftreten, die sich bei photographischen Aufnahmen als Ringe von rasch abnehmender Intensität zeigen müssen. Eine deutlich ausgesprochene Beugung dieser Art findet Vf. bei Al u. Fe. Bei Cu treten besonders scharf zwei Interferenzringe auf, bei Ag und Al sieht man solche mittlerer Schärfe, während an den übrigen vom Vf. untersuchten Metallen Li, K,

Na, Ni, Co, Fe, Zn, Sn, Pb Interferenzfiguren verschiedener Gestalt ohne deutliche Ringe auftreten. Mechanische Behandlung des Materials, wie Walzen, Hämmern, Glühen, beeinflußt das Interferenzbild beträchtlich. Nur beim Cu bleibt die Erscheinung insofern unverändert, daß die beiden Ringe immer in gleicher Lage auftreten. (Physikal. Ztschr. 17. 554—56. 15/11. [27/10.] 1916. Halle a/S.) BYK.

P. Cermak, *Über Röntgenstrahlenspektren, die an gekrümmten Krystallflächen erzeugt werden.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 17. 405; C. 1916. II. 866.) Die den Text der früheren Abhandlung begleitenden Figuren sind noch einmal in verbesserter Form reproduziert, woran Vf. einige Bemerkungen knüpft. (Physikal. Ztschr. 17. 556. 15/11. [28/10.] 1916.) BYK.

H. von Wartenberg, *Thermochemie.* (Vgl. C. 1915. II. 684.) Bericht über die Veröffentlichungen auf dem Gebiete der Temperaturmessung, der spezifischen Wärme, der Wärmetönungen (in großen Cal.) und der Gleichgewichte bei höheren Temp., in der Zeit vom April 1915 bis Oktober 1916. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 12. 141—49. 1/1.) FÖRSTER.

Anorganische Chemie.

James Kendall, *Bericht über die Herstellung von Leitfähigkeitswasser.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1480; C. 1916. II. 1105.) Vf. gibt einen Überblick über die bisher vorliegenden Arbeiten über die Herst. von *Leitfähigkeitswasser* und bespricht ihre Ergebnisse. Zur Herst. eines Leitfähigkeitswassers von der spezifischen Leitfähigkeit $0,9 \times 10^{-6}$ (25°) genügt einmalige Dest. von Leitungswasser, dem man zur gleichzeitigen Entfernung von NH_3 und CO_2 etwas NESSLERS Reagens zugesetzt hat. Durch nochmaliges Destillieren in Quarzgefäßen ohne Zusatz von Chemikalien läßt sich W. von der spezifischen Leitfähigkeit 0,2 bis $0,6 \times 10^{-6}$ (25°) erhalten; diese niedrigen Werte nehmen aber beim Stehen des W. an der Luft bald zu u. erreichen schließlich wieder den Wert 0,8 bis $0,9 \times 10^{-6}$ (25°), der das spezifische Leitvermögen einer bei Atmosphärendruck und gewöhnlicher Temp. gesättigten Lsg. von Kohlendioxyd in W. darstellt. Niedrigere Werte, die von Bestand bleiben, sind nur dann zu erhalten, wenn luftdichte Gefäße benutzt werden. Vf. empfiehlt, bei Leitfähigkeitsmessungen sich auf diesen Reinheitsgrad des W. zu beschränken u. lieber alle anderen Verunreinigungen außer CO_2 auszuschließen und bezüglich des CO_2 -Gehaltes eine genaue Korrektur anzubringen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2460—66. Nov. [30/6.] 1916. New York City. Columbia Univ. NICHOLS Lab. of Inorg. Chem.) BUGGE.

C. Zenghelis und Stavros Horsch, *Chemische Einwirkung des Natriumperoxyds auf Schwefelwasserstoff.* (Vgl. S. 63.) Verdrängt man aus einer das Na_2O_2 enthaltenden Verbrennungsröhre zuerst die Luft durch N und leitet dann H_2S hinzu, so vollzieht sich eine sehr lebhaftete Rk., wobei das Na_2O_2 ins Glühen gerät und schm. Wird das Na_2O_2 vorher etwas erwärmt, so tritt Entflammung ein, und das Porzellanschiffchen, in welchem sich das Peroxyd befindet, wird stark beschädigt. In Ggw. von Luft entzündet sich der H_2S . Die Reaktionsprodd. sind verschieden, je nachdem, ob die Rk. unter starkem oder geringem Luftzutritt, unter Ausschluß von Luft, unter vorherigem Erwärmen etc. vor sich geht. Der H verbrennt stets unter B. von W., welches seinerseits zum Teil das Na_2O_2 angreift und die Rk. stark kompliziert. Der S verbindet sich, wenn die Rk. in einer N-Atmosphäre vor sich geht, mit dem Na zu Sulfiden und Polysulfiden. Ein geringer

Teil des S wird durch den sich bei der Zers. des Na_2O_2 entwickelnden O zu Thio-sulfat und Sulfat oxydiert. Wenn der H-Strom ziemlich stark ist, so scheidet sich etwas freier S an den Wandungen der Röhre ab. Geht die Rk. unter starkem Luftzutritt vor sich, so erfolgt Explosion unter B. von Sulfat und S, während Sulfid fast nicht entsteht.

Bei der Analyse der Reaktionsprodd. diente Cadmiumnitrat an Stelle von Cadmiumcarbonat zur Abscheidung der Sulfide. Das Thiosulfat wurde auf jodometrischem Wege bestimmt. — Bei sehr energisch verlaufenden Rkk. färbt sich das Porzellanschiffchen, bezw. die Glasröhre an der Reaktionsstelle grünlichblau. Letztere Färbung ist auf die Ggw. von geringen Mengen von Fe im Porzellan, bezw. Glas, die in Polysulfid übergegangen sind, zurückzuführen. Die Färbung bleibt aus, wenn man das Porzellanschiffchen durch Pt ersetzt; letzteres verbindet sich mit dem S unter Lichterscheinungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 440—42. [23/10.* 1916].) DÜSTERBEHN.

E. H. Riesenfeld und F. Bencker, *Die Einwirkung von Ozon auf anorganische Jodverbindungen*. Die Annahme der Molekulargröße O_3 für Ozon wird hauptsächlich durch die Oxydationszahl (Anzahl Atome O, die oxydierend wirken, bezogen auf eine Gewichtsvermehrung von je 1 Atom O bei der Ozonisation eines bestimmten Gasvolumens) gestützt, nämlich dadurch, daß Ozon unter geeigneten Umständen mit Oxydationszahlen über 2 reagieren kann. Da Fälle, in denen dies beobachtet wurde, nicht zahlreich sind, ist die vorliegende Unters. eine weitere Stütze für die Formel O_3 . Die *Einw. von Ozon auf Kaliumjodid* verläuft (in schwach alkal. Lsg.) nach der Oxydationszahl 1, und zwar derart, daß KJ zunächst zu Jod oxydiert wird, welches sich mit der gleichzeitig gebildeten Kalilauge zu Kaliumhypoiodit umsetzt, das weiter in Kaliumjodat umgelagert wird. Durch die *Einw. des Ozons auf Kaliumjodat* wird schließlich Kaliumperjodat gebildet. Da die letzte Rk. im Verhältnis zur direkten Einw. des Ozons auf das Jodid nur sehr langsam erfolgt, so spielt die Oxydation des Jodats zu Perjodat neben der des Jodids zu freiem Jod nur die Rolle einer Nebenreaktion. Aus diesem Grunde, sowie weil das Perjodat mit Jodid teilweise wieder Jodat bildet, ist die Perjodatkonzentration der Lsg. klein. Beim Einleiten von Ozon in wss. KJ-Lsg. wird das Ozon auch bei Temp. unter 0° sofort vollständig zerstört, die Konzentration der Lsg. an den einzelnen Jodoxydationspunkten ändert sich aber (nach GARZAROLLI-THURNLACKH) nur langsam, so daß sich das Gleichgewicht (zwischen K^+ , OH^- , J^- , JO^- , JO_2^- und JO_4^-) erst nach Tagen einstellt.

In saurer Lsg. geht neben der auch in neutraler Lsg. verlaufenden Rk. nach der Oxydationszahl 1 eine Rk. nach der Oxydationszahl 3 her. Die tatsächlich beobachteten Reaktionszahlen (zwischen 1 und 3) nähern sich um so mehr der 3, je schneller die letzte Rk. im Vergleich zur ersten verläuft. Die Oxydationszahlen sind unabhängig von der Ozonkonzentration (Grenzen 3—10%), steigen mit sinkender Temp. und zunehmender H⁺-Konzentration; der höchste beobachtete Wert liegt bei 2,7%. Bei der nach der Oxydationszahl 3 verlaufenden Rk. läßt sich nicht entscheiden, ob sie vornehmlich in einer Anlagerung des Ozons an Jodionen unter B. von Jodationen besteht oder durch die B. von H_2O_2 aus dem im Ozon enthaltenen, unter gewöhnlichen Umständen inaktiven Sauerstoffmolekül und den H⁺-Ionen der Jodwasserstoffsäure veranlaßt wird. In beiden Fällen reagiert das zunächst gebildete Prod. mit den stets im Überschuß vorhandenen J⁻-Ionen unter Jodausscheidung. Das freie Jod bildet daher schließlich das einzige Einwirkungsprod.

Hält man durch Zusatz von Salzen die Acidität, bezw. Alkalität der Lsg. konstant und nahe der Neutralitätsgrenze, so ändert sich die Oxydationszahl nur

wenig, wobei sich auch hier eine deutliche Abhängigkeit von der H'-Konzentration zeigt. Der Wert 1 gilt für schwach alkal. Lsgg.; in neutraler ist der Wert etwas höher, in stark alkal. etwas niedriger. In stark alkal. Lsgg. steigt die Oxydationszahl wieder (bis etwa 1,3). Die *Best. des Ozons mit Kaliumjodid* kann also, wenn sie auch den praktischen Bedürfnissen in den meisten Fällen genügen wird, keine Präzisionsmethode bilden, da bei dieser Rk. OH'-Ionen entstehen, sich die H'-Konzentration der Lsg. also ständig ändert. Bei dem quantitativen Nachweis von hochprozentigem Ozon darf eine neutrale konz. KJ-Lsg. nicht verwendet werden, da dann die OH'-Konzentration bereits die Oxydationszahl, mit der Ozon einwirkt, wesentlich zu beeinflussen vermag. Die Abweichungen zwischen der gravimetrischen und titrimetrischen Best. hochprozentigen Ozons, die HARRIES (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 629; C. 1911. II. 836) zu der Annahme eines Oxozons (O_4 oder O_8) führten, erklären sich dadurch, daß hochkonzentriertes Ozon infolge der bei der Rk. entstehenden starken OH'-Konzentration auf KJ mit einer über 1 liegenden Oxydationszahl einwirkt. Zur Annahme einer neuen Sauerstoffmodifikation ist daher kein Grund (vgl. auch KAILAN, Ztschr. f. Elektrochem. 17. 966; C. 1912. I. 201) vorhanden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 98. 167—201. 30/11. [31/5.] 1916. Freiburg i. B. Naturwiss.-mathem. Abt. des Chem. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

K. W. Meißner, *Die Gesetzmäßigkeiten im Neon- und Argonspektrum*. Der Charakter als Serienspektrum läßt sich bei den beiden in Rede stehenden Spektren nicht nachweisen, wohl aber wenigstens der Aufbau aus gewissen Komplexen, Duplet, Triplet, Quadruplet. Vf. stellt unter diesem Gesichtspunkt die gemessenen Linien von Ne und A, von denen er verschiedene selbst neu bestimmt hat, zusammen. (Physikal. Ztschr. 17. 549—52. 15/11. [15/9.] 1916. Zürich. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Peter Joseph Brannigan und Alexander Killen Macbeth, *Die quantitative Lichtabsorption durch einfache anorganische Stoffe*. Teil I. *Die Halogenwasserstoffe und Alkalihalogenide*. Die bisher für diaktin gehaltenen Alkalihalogenide zeigen selektive Absorption. Die Schwingungszahl der Absorptionsbänder nimmt mit wachsendem At.-Gew. des Halogens ab; so ist $1/\lambda$ für Chloride 3730, für Bromide 3570 und für Jodide 2803. Die Bänder werden durch Schwingungen der Halogenionen hervorgerufen, denn Alkylhalogenide haben nur schwache allgemeine Absorption, jedenfalls an den in Frage kommenden Stellen keine selektive Absorption. Bei den Fluoriden liegt die Absorption außerhalb des untersuchten Bereiches. Der molekulare Auslöschungskoeffizient der Alkalihalogenide wächst mit dem At.-Gew. der Metalle, besonders bei den Jodiden; die Bromide zeigen diese Erscheinung nicht; Lithium verhält sich anormal. Gasförmiges Chlor hat eine starke Absorption mit dem Maximum bei $1/\lambda = 3060$. (Journ. Chem. Soc. London 109. 1277—86. November [28/10.] 1916. Belfast. Queens Univ. The Sir DONALD CURRIE Labb.) FRANZ.

Graham [Edgar, *Die Reduktion von Vanadinsäure durch Jodwasserstoffsäure*. Nach DITZ u. BARDACH (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 93. 97; C. 1915. II. 1155) wird bei der Reaktion zwischen Vanadinsäure und Jodwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur und beträchtlicher Verdünnung die Vanadinsäure direkt zu dreiwertigem Vd reduziert, ohne daß sich intermediär vierwertiges Vd bildet. Im Gegensatz dazu findet Vf., daß die Reduktion zur B. von vierwertigem Vd führt. Als mögliche Fehlerquelle bei den Beobachtungen von DITZ und BARDACH bezeichnet Vf. die teilweise Oxydation des Jodwasserstoffs durch die Atmosphäre zu Jod. In einer allgemeinen Erörterung des Mechanismus der Rkk. zwischen Vanadinsäure und Halogenwasserstoffsäuren u. des Einflusses verschiedener Faktoren auf das Gleich-

gewicht wird versucht, die teilweise sich widersprechenden Angaben der Literatur in Übereinstimmung zu bringen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2369—77. Nov. [28/8.] 1916. Charlottesville, Va. Univ. of Virginia. School of Chem.) BUGGE.

Arthur Rosenheim und Marianne Pieck, *Über Heteropolyvanadinate. (Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysäuren. XIV. Mitteilung.)* (Forts. von ROSENHEIM, PIECK, PINSKER, Ztschr. f. anorg. Ch. 96. 139; C. 1916. II. 987; vgl. ferner PIECK, Diss. Berlin 1916.) Entsprechend der schwächeren Elektroaffinität der Vanadinsäure sind die Polyvanadinate mehr den hydrolytischen Einflüssen unterworfen und weniger zur B. komplexer Metallanionen geneigt als die Polymolybdänate und -wolframate, mit denen sie sonst weitgehende Ähnlichkeit zeigen. Auch die Zahl der nur Vanadinsäure enthaltenden Heteropolyanionen und ihre Beständigkeit gegen Hydrolyse ist viel geringer als die Zahl und Beständigkeit der molybdänsäure- und wolframsäurehaltigen. Dagegen ist eine große Anzahl sehr gut charakterisierter Heteropolysalzreihen bekannt, die in einem und demselben komplexen Anion außer dem „zentralen Metalloidatom“ Molybdänsäure oder Wolframsäure zugleich mit Vanadinsäure enthalten. In diesen teilweise sehr beständigen Heterotriationen verhält sich das Vanadinsäureradikal vollständig den Molybdänat-, bzw. Wolframatresten äquivalent. — Eine Sonderstellung diesen Heteropolysalzreihen gegenüber schienen bisher diejenigen Verbb. einzunehmen, deren komplexe Anionen neben Vanadinsäure nur Wolframsäure oder Molybdänsäure enthalten. Die Zusalze derselben ist anscheinend viel komplizierter und wechselnder, zumal da sich nicht feststellen läßt, welches Element als „Zentralatom“ des komplexen Anions fungiert. Betrachtet man sie aber, zumal da sie als wesentlichen Bestandteil konstitutiv gebundenes W. enthalten, als *Heteropolyaquate* und als Analoga der Heterotrisalzreihen, wie der Wolframsäurevanadinsäurephosphate, und nimmt an, daß die Vanadinatradikale äquivalent den Wolframat-, bzw. Molybdänatradikalen um ein zentrales Wassermolekül gelagert sind, so ergeben sich Formulierungen, die sich vollständig den Formelbildern der anderen Heteropolyreihen anschließen und auch den chemischen Rkk. der verschiedenen Reihen gerecht werden.

I. 12-Vanadinsäurephosphate („Purpurereihe“). Unter den Heteropolyvanadinate, die außer dem zentralen Metalloidatom im komplexen Anion nur Vanadinatradikale enthalten, existieren nur die Vanadinsäurephosphate in mehreren Reihen, und nur bei ihnen gibt es Salze, deren Zus. dem Typus der „Grenzreihen“ entspricht, die also im komplexen Anion auf ein Phosphoratom 12 Vanadinatradikale enthalten. *Siebenbasisches Ammonium-12-Vanadinsäurephosphat*, $7(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ oder $(\text{NH}_4)_7[\text{P}(\text{V}_2\text{O}_6)_6] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (violettrote Krystallplatten; Lsg. tiefpurpurrot), scheidet sich (nach FRIEDHEIM) aus einer bei 50—60° mit V_2O_5 gesättigten Lsg. von Diammoniumphosphat, sowie aus einer auf 60° erwärmten Lsg. von 28 g NH_4VO_3 , 4,8 g H_2PO_4 (D. 1,70) und 50 cem n. HCl beim Abkühlen aus. Bei weiterem Einengen oder beim Erhitzen oberhalb 50—60° der Lsgg. scheiden sich andere Prodd. (hellgelbe Salze der vanadinsäureärmeren Reihen) aus. Das siebenbasische Salz wird in wss. Lsg. (nach Best. des äquivalenten Leitvermögens) hydrolytisch gespalten; beim Umkrystallisieren aus W. bildet sich *fünfbasisches Ammonium-12-Vanadinsäurephosphat*, $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 44\text{H}_2\text{O}$ oder $(\text{NH}_4)_5\text{H}_2[\text{P}(\text{V}_2\text{O}_6)_6] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$, welches in seinen äußeren Eigenschaften vollständig dem siebenbasischen Salz gleicht. — Mit Alkalisalzen konnten keine diesen Ammoniumverbb. analoge Derivate der gesättigten Grenzreihe erhalten werden; an ihrer Stelle scheideten sich äußerlich sehr ähnliche V_2O_5 -ärmere Verbb., die konstitutiv gebundenes W. enthalten, aus. — *Fünfbasisches Kalium-10-Vanadinsäurephosphat*, $5\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{K}_5\text{H}_2[\text{P}(\text{V}_2\text{O}_6)_5\text{O}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (tiefviolettrote Krystalltafeln; die tiefpurpurrote Lsg. wird beim Erwärmen reversibel fast völlig entfärbt).

— *Fünfbasisches Caesium-10-Vanadinsäurephosphat*, $5\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Cs}_5\text{H}_2[\text{P}(\text{V}_2\text{O}_6)_5\text{O}]\cdot 12\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (dunkelrotbraune, mkr. rechteckige Tafeln). — *Fünfbasisches Rubidium-10-Vanadinsäurephosphat*, $5\text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Rb}_5\text{H}_2[\text{P}(\text{V}_2\text{O}_6)_5\text{O}]\cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

II. *Wolframsäure-Vanadinsäure-Aquate*. Unter den bisher als *Vanadinwolframate* bezeichneten Heteropolysalzen sind drei verschiedene Verbindungsreihen zu unterscheiden, eine gelbrote Reihe ($2\text{R}_2^1\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{WO}_3 + \text{aq}$), eine bichromatfarbige Reihe ($5\text{R}_2^1\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{WO}_3 + \text{aq}$), welche beide qualitativ die Rkk. der Parawolframate zeigen, und eine tiefpurpurrote, in Oktaedern kristallisierende Reihe (meist $4\text{R}_2^1\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 + \text{aq}$), welche qualitativ die Rkk. der Metawolframsäure zeigen. Alle 3 Reihen enthalten Konstitutionswasser und sind als Heterotrisalze, als Wolframsäure-Vanadinsäure-Aquate aufzufassen. 1. Gelbrote Reihe. *Gelbrotes Natriumvanadinwolframat*, $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (prismatische Tafeln), durch Absättigen einer wss. Lsg. von Natriumparawolframat mit V_2O_5 in Siedehitze; enthält 2 Mol. Konstitutionswasser. — Das Kaliumsalz $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wurde bereits früher von ROSENHEIM dargestellt, und in ihm ebenfalls 2 Mol. Konstitutionswasser nachgewiesen. — Durch doppelte Umsetzung wurden dargestellt: *gelbrotes Bariumvanadinwolframat*, $2\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (rhombische Tafeln mit 1 Mol. Konstitutionswasser); *gelbrotes Silbervanadinwolframat*, $2\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mkr. Nd. mit 2 Mol. Konstitutionswasser); *gelbrotes Guanidiniumvanadinwolframat*, $2(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (lange Nadeln mit 1 Mol. Konstitutionswasser; in k. W. swl.; läßt sich aus h. W. unzers. umkristallisieren). — Nach Best. des äquivalenten Leitvermögens sind die Salze dieser Reihe vierbasisch. Für die Salze mit 1 Mol. Konstitutionswasser würde die Formel $\text{R}_4^1[\text{H}_2(\text{VO}_3)_2(\text{W}_3\text{O}_7)_4(\text{VO}_3)_2\text{H}_2]\text{R}_4 \cdot \text{aq}$, für die mit 2 Mol. die Formel $\text{R}_4^1\text{H}_2[\text{H}_2(\text{VO}_3)_2(\text{WO}_4)_2(\text{W}_2\text{O}_7)_2(\text{WO}_4)_2(\text{VO}_3)_2\text{H}_2]\text{R}_4$ in Betracht zu ziehen sein. Die einfachste Formulierung $\text{R}_4\text{H}_4[\text{H}_2(\text{VO}_3)_2(\text{WO}_4)_4] + \text{aq}$ ist durch den experimentellen Befund, der nirgends 3 Mol. Konstitutionswasser ergab, ausgeschlossen.

2. Bichromatfarbige Reihe. Das *bichromatfarbige Natriumvanadinwolframat*, $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{WO}_3 \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ (Rhomboeder), und das *bichromatfarbige Kaliumvanadinwolframat*, $5\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{WO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, enthalten 4 Mol. Konstitutionswasser. — *Bichromatfarbiges Ammoniumvanadinwolframat*, $4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{WO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Krystallkrusten), aus wss. Lsgg. von Ammoniumparawolframat und Ammoniummetavanadinat, enthielt 5 Mol. Konstitutionswasser. — Die Salze dieser Reihe lassen sich mit der Formel $\text{R}_5^1\text{H}_2[\text{H}_2(\text{VO}_3)_3(\text{WO}_4)_3] \cdot \text{aq}$, resp. $\text{R}_4^1\text{H}_3[\text{H}_2(\text{VO}_3)_3(\text{WO}_4)_3] \cdot \text{aq}$ belegen.

3. Purpurrote Reihe. *Purpurrotes Ammoniumvanadinwolframat*, $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{WO}_3 \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ (Oktaeder mit abgestumpften Ecken; aus h. W. unzers. umkristallisierbar, durch Absättigen einer wss. sd. Lsg. von Ammoniumparawolframat mit V_2O_5 ; enthält 5 Mol. Konstitutionswasser; zers. sich bei 100° unter Entw. von NH_3). — *Purpurrotes Guanidiniumvanadinwolframat*, $5(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{WO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (tiefroter, etwas gelb glänzende, mkr., in h. W. swl. Blättchen), durch doppelte Umsetzung aus dem NH_4 -Salz; enthält 5 Mol. Konstitutionswasser. — *Purpurrotes Bariumvanadinwolframat*, $4,5\text{BaO} \cdot 0,5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{WO}_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ (Oktaeder; wahrscheinlich identisch mit der früher von ROSENHEIM beschriebenen, mit Bariummetawolframat isomorphen Verb.), durch doppelte Umsetzung. — *Purpurrotes Caesiumvanadinwolframat*, $5\text{Cs}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{WO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (swl., kristallinischer Nd.), durch doppelte Umsetzung; enthält 5 Mol. Konstitutionswasser. — Krystallform, Färbung, Metawolframatreaktion machen wahrscheinlich, daß diese Verbb. Metawolframate mit V_2O_5 -Radikalen im komplexen Anion sind. Dem analytischen Befund würden nur komplizierte Strukturformeln mit mehrkernigem, mehrere „Brückenbindungen“ enthaltendem Anion entsprechen, z. B. $\{(\text{W}_2\text{O}_7)_2[\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)(\text{V}_2\text{O}_6)_2]\}_3^{\text{xxxiv}}$.

(Ztschr. f. anorg. Ch. 98. 223—40. 30/11. [12/10.] 1916. Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.)

GROSCHUFF.

Organische Chemie.

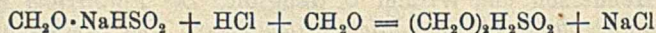
W. E. Henderson und Wilmer C. Gangloff, *Die Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf ungesättigte Verbindungen*. Der Crackingprozeß, d. h. die Dest. des *Petroleums* mit AlCl_3 , ergibt ein Prod., welches sehr reich an gesättigten KW-stoffen ist. Wahrscheinlich werden die ungesättigten KW-stoffe an AlCl_3 addiert und verbleiben im Rückstand. Beim Einleiten von Acetylen in gepulvertes, wasserfreies AlCl_3 ist im Gegensatz zu BAUD (Chem. News 81. 286; C. 1901. I. 815) keine Absorption bemerkt. Beim Erwärmen auf 60—62° resultiert ein rotbraunes Sublimat, dichte Dämpfe werden gebildet, und das Sublimat wird schwarz, es bleibt beim Erhitzen auf 140° unverändert. Wahrscheinlich liegt ein komplexes Gemisch vor. Leitet man trockenes Acetylen in eine absol. alkoh. Lsg. von AlCl_3 bis zur Sättigung ein u. läßt in einem mit Acetylen gefüllten Exsiccator stehen, so scheiden sich nach 5 Tagen kleine, farblose, glänzende, gut ausgebildete Krystalle aus; dieselben sind sl., hygroskopisch u. spalten beim Stehen HCl und C_2H_2 ab. Die Analyse ergab die Zus. $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Acetylen verhält sich analog, es resultiert mit einer absol. alkoh. Lsg. von AlCl_3 eine Verb. der Zus. $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ähnliche Prodd. sind mit Propylen, Butylen, Styrol, Ölsäure und Amylen erhalten. Die Zus. dieser Additionsprodd. soll später untersucht werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1382—84. Juli [10/5.] 1916. Columbus, Ohio. State Univ. Chem. Lab.)

STEINHORST.

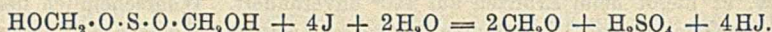
Harry Essex, Harold Hibbert und Benjamin T. Brooks, *Der Einfluß hohen Druckes auf die Hydrolyse der Chlorpentane: Synthetisches Fuselöl*. MEYER und BERGIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3155; C. 1915. I. 131) haben die Umwandlung von Chlorbenzol und Chlornaphthalin in Phenol u. α -Naphthol bei 300° und 1500 Pfund Druck mittels wss. Alkali erreicht. Das Verhalten von *Chlorpentan* ist ein ganz anderes. Mit dem Alkylchlorid wurden die gleichen Ausbeuten an Alkohol mit Na_2CO_3 und NaOH erhalten, mit Na-Acetat sogar größere als mit Na_2CO_3 . Diamyläther werden bis 8% gebildet. Wird Eg. als Lösungsmittel verwendet, so resultiert in größerer Ausbeute u. bei niedrigeren Drucken das stabilere Amylacetat. Um große Ausbeuten an Amylalkohol in Ggw. von Alkali zu erreichen, darf die Temp. nicht über die Dissoziations-temp. des Alkalamylats steigen. Diese Temp. ist aber soviel niedriger als die, bei der die Zers. des Chlorids erheblich ist; so verläuft die B. von Alkohol, bezw. Alkoholat sehr langsam. Höhere Alkoholausbeuten werden bei Temp. erreicht, die zur Dissoziation des Chlorids, 215°, genügen, u. bei Benutzung von schwachen Alkalilsgg. oder den Alkalisalzen sehr schwacher SS., die die abgespaltene HCl aufnehmen. Ausgenommen das Olefin, stellt der Alkohol die stabilste Substanz des Systems dar. In Ggw. von Eg. resultieren höhere Ausbeuten an Alkylacetat als an A. bei Verwendung von W. als Lösungsmittel, bei gleichen Temperaturen und Drucken. Die Einzelheiten dieser beiden Versuchsreihen werden später veröffentlicht. Wahrscheinlich beruht dies darauf, daß Eg. stärker dissoziiert ist als W. Der Zusatz von wasserfreiem Na-Acetat erhöht die Ausbeute. Beim Erhitzen von Chlorpentan mit Wasserdampf bis zum Eintritt der Zers. wird nur Amylen gebildet. Die erhaltenen Ausbeuten an Fuselöl sind in einer Tabelle zusammengestellt. Bei achtstündigem Erhitzen von 300 g Chlorid, 460 ccm Ä., 223 g Na_2CO_3 (596 ccm Lsg.) und 20 g Cu_2Cl_2 auf 235° bei 6000 Pfund Druck ist eine Ausbeute von 51,2% erhalten. (Journ. Americ.

Chem. Soc. 38. 1368—74. Juli [6/5.] 1916. Pittsburgh, Pa. MELLONS Institute of Industrial Research. University.) STEINHORST.

A. Binz, *Über Hydrosulfit und Diformaldehydsulfoxyssäure*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3549; C. 1904. II. 1376.) Durch Einw. von S. und Formaldehyd auf Rongalit (Formaldehydsulfoxyolat) entsteht im Sinne der Gleichung:



Diformaldehydsulfoxyssäure. Durch Einengen der äth. Lsg. erhält man eine farblose, sirupöse, Indigocarmin stark reduzierende M. von höchstens 60% Reingehalt, die sich bei weiterem Einengen unter Abscheidung von S, SO₂ u. Trioxymethylen zers. Mit 4 Atomen Jod auf 1 Atom S zerfällt die Verb. in Formaldehyd und H₂SO₄. Hieraus ergibt sich für die neue Verb. die Konstitution: HOCH₂·O·S·O·CH₂OH und für die Zers. durch Jod die folgende Reaktionsgleichung:



Demnach wäre die *Sulfoxyssäure* ein Dioxyschwefelwasserstoff, S(OH)₂, woraus für die Konstitution des *Formaldehydsulfoxyolats* die Formel: CH₂OH·O·S·ONa u. für die des *Hydrosulfits* die Formel Na·O·S·O·SO₂Na folgen würde. Allerdings sind nach HINSBERG bei den Verbb. des S stereochemische Formeln denkbar, die auch bei den Sulfoxyverbb. in Betracht gezogen werden können. Mit diesem Vorbehalt soll einstweilen der Sulfoxyachswefel in den Derivaten der Diformaldehydsulfoxyssäure als zweiwertig betrachtet werden. Wohlcharakterisierte Derivate der Diformaldehydsulfoxyssäure wurden durch Kondensation mit Aminen erhalten, wobei NH₃, Anilin und andere primäre Amine in äth. Lsg. echte Sulfoxyverbindungen, z. B. nach der Gleichung:



liefern, welche gleichfalls Indigocarmin reduzieren und bei der Aufnahme von vier Atomen Jod ihren S als H₂SO₄ abgeben, während sich bei der Einw. von Dimethylanilin und einigen anderen Aminen Sulfone, z. B. das *Tetramethyldiaminodibenzylsulfon*, S(OCH₂OH)₂ + 2C₆H₅N(CH₃)₂ = SO₂[CH₂·C₆H₄·N(CH₃)₂]₂, bilden. Die Darst. der letzteren Verb. erfolgt aus Rongalit, Formaldehyd und salzsaurem Dimethylanilin, wobei primär Diformaldehydsulfoxyssäure entsteht. — Anscheinend tritt die Sulfoxyssäure bei ihren Rkk. in 2 tautomeren Formen, als S(OH)₂ mit zweiwertigem S, und als H·SO₂·H mit sechswertigem S auf. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 26. 420—26. [9/11.* 1916.] Berlin. Chem. Inst. d. Handelshochschule.)

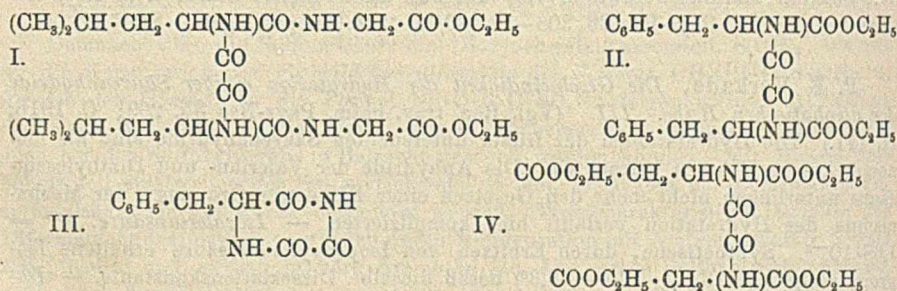
DÜSTERBEHN.

Einar Billmann und Agnes Hoff, *Über die Komplexizität einiger organischer Quecksilberverbindungen*. Vf. haben auf elektrometrischem Wege die Komplexizität der aus *Allylkohol*, bezw. *Allylessigsäure*, *Crotonsäure* und *Maleinsäure* und HgSO₄ entstehenden Verbb. untersucht. (Über die angewandten Methoden vgl. im Original.) Die gebildeten Verbb. haben so komplexen Charakter, daß die im Ionenzustande verbleibenden Hg-Mengen sehr gering waren. Die Reaktionsaffinität der Allylessigsäure und des Allylkohols war ca. zehnmal größer, als die der Malein- und Crotonsäure. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 36. 289—305. [30/11. 1916.] Chem. Lab. Univ. Kopenhagen.)

SCHÖNFELD.

Einar Billmann und Agnes Hoff, *Über einige komplexe Platin- und Quecksilberverbindungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Allylkohol bildet mit K₂PtCl₄ eine Komplexverb., (C₃H₅OH)PtCl₃K (vgl. Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1568; C. 1903. II. 18). Analoge Verbb. der Acryl- und Crotonsäure konnten nicht dargestellt

lylchlorid in trockenem Bzl.; Krystalle (aus Essigester mit PAe.); F. 76°; zeigt nicht die Biuretrk.; liefert bei der Einw. von KOH Oxalsäure. — α -Bromisocapronylglycinäthylester, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, dargestellt durch 24-stünd. Kochen von Glycinäthylesterchlorhydrat mit α -Bromisocapronylchlorid in trockenem Bzl.; Nadeln aus W. (swl.); F. 88°. Reagiert nicht mit Oxalylechlorid in Bzl.-Lsg. — Oxalylleucylglycinäthylester (I). B. durch einstündiges Kochen von 1 Mol. Oxalylechlorid mit 2 Mol. Leucylglycinäthylesterchlorhydrat in trockenem Bzl.; Krystalle aus verd. A.; F. 151° (ll. in absol. A.); zeigt die Biuretrk., liefert bei der Hydrolyse Oxalsäure. — Fumaryl-diglycindiäthylester, erhalten durch dreistündiges Kochen von 1 Mol. Fumarylchlorid mit 2 Mol. Glycinäthylesterchlorhydrat in trockenem Bzl.; F. 211° aus W. — Fumaryl-diglycinamid, $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$. B. durch eintägiges Schütteln des Äthylesters mit wss. 25%ig. NH_3 ; Krystalle aus W. (swl.); zers. sich bei 260°; unl. in Bzl.; zeigt schwache Biuretrk. Reagiert nicht mit Oxalylechlorid und Bzl. — Oxalyl-diphenylalaninäthylester (II), B. analog aus Oxalylechlorid und Phenylalaninäthyl-



esterchlorhydrat in Bzl.; Krystalle aus A.; F. 123,5°; zeigt die Biuretrk., liefert bei der Hydrolyse Oxalsäure. — Phenylalaninamid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, dargestellt durch mehrtägiges Schütteln von Phenylalaninäthylesterchlorhydrat mit wss. 25%ig. NH_3 ; Krystalle aus Essigester; F. 138—139°; zeigt die Biuretrk. — 2,3,6-Triketo-5-benzylpiperazin (III), erhalten durch Kochen äquimolarer Mengen Oxalylechlorid und Phenylalaninamid in trockenem Bzl.; mikrokrystallinisch (aus verd. A.); F. 170° unter Zers.; zeigt die Biuretrk. — Oxalyl-diasparaginsäurediäthylester (IV), B. analog aus Asparaginsäurediäthylesterchlorhydrat und Oxalylechlorid in trockenem Bzl.; Nadeln aus verd. A.; F. 108,5°; zeigt die Biuretrk. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 36. 250—57. [6/10. 1916.] Chem. Lab. Univ. Leyden.) SCHÖNF.

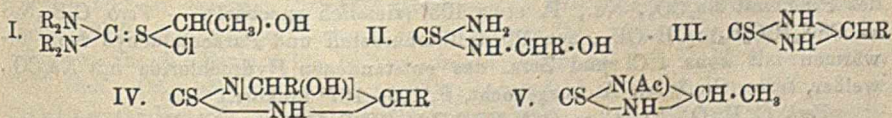
C. S. Hudson und J. K. Dale, *Die isomeren Pentacetate des Glucosamins und des Chondrosamins*. Glucosaminhydrochlorid ist erhalten durch Behandlung von Krabben- oder Hummerschalen mit 5% HCl, letztere müssen vorher mit KOH behandelt werden. Durch Entfärben mit Kohle und Waschen mit 75%ig. A. erfolgt Reinigung. Die Acetylierung wird mittels Essigsäureanhydrid und Na-Acetat ausgeführt. Die weniger l. Isomere, das β -Glucosaminpentacetat, wird aus A. bis zur konstanten Drehung umkrystallisiert. F. 188—189° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = +1,2^\circ$ (1,0828 g Substanz in 25 cem Chlf., 20 cm-Rohr). Die löslichere Isomere, das α -Glucosaminpentacetat, wird aus W., dann aus A., zum Schluß aus Ä. bis zur konstanten Drehung umkrystallisiert. F. 139—140° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = +93,5^\circ$ (1,2762 g in 25 cem Chlf.). — Chondrosamin ist nach den Angaben von LEVENE u. LA FORGE (Journ. of Biol. Chem. 18. 126; C. 1914. II. 573) hergestellt. Die Acetylierung zu α -Chondrosaminpentacetat, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_{10}\text{N}$, erfolgt durch Einw. von 80 cem Essigsäureanhydrid, in denen 12 g ZnCl_2 gel. sind, auf 10 g Chondrosaminhydrochlorid ohne Erwärmen. Das Reaktionsgemisch wird in 200 cem W. gegossen u. neutralisiert. Aus A. bis

zur konstanten Drehung umkrystallisiert. Bei 220° tritt Bräunung ein, bis 235° ist Zers. erfolgt. Unl. in k. W., A. u. Ä., wl. in Chlf. und Aceton, $[\alpha]_D^{20} = +10,5^{\circ}$ (0,2500 g Subst. in 50 ccm Chlf., 40 cm-Rohr). — β -Chondrosaminpentacetat, $C_{16}H_{23}O_{10}N$. Zur B. werden 12 g der α -Isomere in 100 ccm Essigsäureanhydrid mit 2 g $ZnCl_2$ bis zum Eintritt konstanter Drehung erwärmt. Es wird in 300 ccm W. gegossen, neutralisiert und von dem ausgefällten Ausgangsmaterial abfiltriert. Durch Chlf.-Extraktion resultiert die β -Form. Durch Lösen in wenig absol. A. und Ausfällen mit der fünffachen Menge Ä. wird noch vorhandene α -Verb. ausgefällt. Nach der Filtration wird eingeengt unter wiederholtem Ä.-Zusatz. Nach mehrfacher Wiederholung dieses Reinigungsverf. wird aus Chlf.-Lsg. mit Ä. ausgefällt. F. 182—183°, all. in k. W., A., Essigäther u. Chlf., $[\alpha]_D^{17} = +102,1^{\circ}$ (0,8053 g Substanz in 25 ccm Chlf., 20 cm-Rohr). (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1431—36. Juli [22/5.] 1916. Washington, D. C.)

STEINHORST.

Augustus Edward Dixon und John Taylor, *Die Reaktion zwischen Aldehyden und Thioharnstoffen in Gegenwart von Säuren*. Nach Zusatz einer S. scheidet sich aus einer wss. Lsg. von Thioharnstoff u. Acetaldehyd langsam Verb. $CSN_2H_2 : CH \cdot CH_3$ ab, welche beim Kochen mit verd. Mineralsäuren wieder in die Komponenten zerfällt; diese Verb. entsteht durch freiwillige Zers. einer unbeständigen Isothioharnstoffbase, $NH_2 \cdot C : (NH) \cdot S \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, deren Hydrochlorid aus Thioharnstoff und α -Chloräthylalkohol erhalten werden kann. Das Hydrochlorid gibt eine saure Lsg., aus welcher beim Neutralisieren die Base als amorpher Nd. gefällt wird, die unter Verlust der basischen Eigenschaften in das unl. Kondensationsprod. übergeht. Da die Base selbst nicht analysiert werden konnte, wurde ihre Zus. durch Analyse des entsprechenden Äthoxyderivats, $NH_2 \cdot C : (NH) \cdot S \cdot CH(CH_3) \cdot OC_2H_5$, sichergestellt; auch die Äthoxyverb. geht freiwillig in die nichtbasische Verb. über. Bei der Kondensation wirkt die S. nicht katalytisch, denn in Abwesenheit von W. verändert sich das Hydrochlorid nicht. Eine Vereinigung der S. mit Thioharnstoff dürfte nicht eintreten, obwohl Thioharnstoffchlorid mit Aldehyd dasselbe Hydrochlorid liefert, denn die Kondensation erfolgt auch unter Bedingungen, die die Existenz eines Thioharnstoffsalzes ausschließen; die S. vereinigt sich vielmehr mit dem Aldehyd zu α -Chloräthylalkohol, was durch die B. eines Hydrochlorids, $CS(NR_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CHO \cdot HCl$, aus Tetraalkylthioharnstoff bestätigt wird, der nicht in die Isoform übergehen kann. Das neutrale Kondensationsprod. vereinigt sich mit einer zweiten Molekel Aldehyd zu $CSN_2H_2 : CH \cdot CH_3, CH_3 \cdot CHO$.

Unter Annahme einer Sulfoniumformel (Journ. Chem. Soc. London 101. 2502; C. 1913. I. 1270) muß das aus a,b-Diphenyl-a,b-dimethylthioharnstoff u. Acetaldehyd entstehende Hydrochlorid die Formel I. haben, die auch für alle übrigen Salze gilt. Hieraus folgt für die Basen die Formel $NH_2 \cdot C : (NH) \cdot S \cdot CH(CH_3) \cdot OH$, deren basische Eigenschaften durch den Besitz der Gruppe $\cdot S \cdot C : (NH) \cdot NH_2$ erklärt ist. Man könnte



nun meinen, daß die Abspaltung von W. zu Derivaten des 2-Iminotetraziazans führt. Dem widersprechen aber die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kondensationsprodd. Diese sind Abkömmlinge des n. Thioharnstoffs, deren B. durch Verschiebung der Gruppe $R \cdot CH(OH) \cdot$ zum N (II.) (a. a. O.) und Abspaltung von W. (III.) erklärt werden kann. Die durch eine zweite Kondensation entstehenden Prodd. haben wahrscheinlich die Formel IV. Verss. zur Darst. von 2-Iminotetraziazin aus Thioharnstoff hatten keinen Erfolg.

Experimentelles. *Verb.* $C_5H_8N_2S = CSN_2H_2 : CH \cdot CH_3$, aus Thioharnstoff in W. und Acetaldehyd in Ggw. einer S., weißes, mkr. Krystallpulver, F. etwa 212° (unkorr.) unter Zers., fast unl. in W. und organischen Fl.; h. verd. Mineralsäuren hydrolysieren zu Thioharnstoff und Acetaldehyd; nebenher entsteht die in W. l. *Verb.* $C_5H_{10}ON_2S$ (IV.; $R = CH_3$), Prismen aus A., zers. sich bei etwa 209° (unkorr.), die nicht aus *Verb.* $C_5H_8N_2S$ erhalten werden kann. — *Hydrochlorid*, $C_5H_8ON_2S \cdot HCl$ (I.; $R = H$), aus Thioharnstoff und α -Chloräthylalkohol oder aus Thioharnstoffhydrochlorid und Acetaldehyd, harte M.; verwandelt sich in wss. Lsg. in die unl. *Verb.* $C_3H_8N_2S$. — *Äthoxyäthyliminothiocarbamathydrochlorid*, $C_5H_{11}ON_2S \cdot HCl$, aus Acetaldehyd, A. u. Thioharnstoff beim Einleiten von HCl oder aus Thioharnstoffhydrochlorid und Acetaldehyd in A., amorph; aus der wss. Lsg. fällt $NaHCO_3$ die Base $C_5H_{11}ON_2S = NH_2 \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH(CH_3) \cdot OC_2H_5$, amorph, ziemlich beständig, geht nach 8 Tagen in *Verb.* $C_5H_8N_2S$ über. — *Hydrochlorid*, $CSN_2H_4, 2CH_3 \cdot CHO, HCl$, aus Thioharnstoff und überschüssigem Acetaldehyd beim Einleiten von HCl; ist das Salz der Base, aus der *Verb.* $C_5H_{10}ON_2S$ entsteht. — *Verb.* $C_2H_4N_2S = CSN_2H_2 : CH_2$, aus Thioharnstoff und 40% ig. wss. Formaldehyd beim Ansäuern, Pulver, zers. sich bei etwa $202\text{--}203^\circ$ (unkorr.), fast unl., wird durch h. verd. Mineralsäuren in die Komponenten zerlegt (vgl. HEMMELMAYR, Monatshefte f. Chemie 12. 90). — *Hydrochlorid*, $C_2H_6ON_2S \cdot HCl$, aus Thioharnstoff und 40% ig. Formaldehyd beim Einleiten von HCl, Sirup; die Base geht schnell in *Verb.* $C_2H_4N_2S$ über; Pikrat, $C_2H_6ON_2S \cdot C_6H_5O_7N_3$, aus Thioharnstoff, Pikrinsäure und Formaldehyd, orangegelbe Prismen, zers. sich in der Hitze. — Aus Thioharnstoff, überschüssigem Formaldehyd und HCl entsteht ein Hydrochlorid, aus dessen wss. Lsg. $NaHCO_3$ *Verb.* $C_3H_6ON_2S$ (IV.; $R = H$), weißes Pulver, fällt. — Aus Harnstoff u. Formaldehyd in W. entsteht beim Ansäuern *Verb.* $CON_2H_2 : CH_2$, bis 230° beständig. — Methylendijodid vereinigt sich in h. A. mit 2 Mol. Thioharnstoff zu einem Jodid, farblose Tafeln aus W., aus dessen wss. Lsg. $\frac{1}{10}$ -n. Alkali *Verb.* $C_3H_8N_4S_2 = CH_3[S \cdot C(:NH) \cdot NH_2]_2$, weißer Nd., F. 198° (unkorr.), fällt.

Verb. $C_5H_{10}ON_2S \cdot HCl = CSN_2H_3(C_2H_5) \cdot CH_2O \cdot HCl$, aus Allylthioharnstoff und Formaldehyd beim Erwärmen mit konz. HCl, zähes Harz; die wss. Lsg. gibt ein Pikrat, aus dem beim Zers. mit Na_2CO_3 *Verb.* $C_5H_8N_2S = CSN_2H(C_2H_5) : CH_2$, spröde M., entsteht. — *Verb.* $C_6H_{12}ON_2S \cdot HCl = CSN_2H_3(C_2H_5) \cdot C_2H_4O \cdot HCl$, aus Allylthioharnstoff, Acetaldehyd und konz. HCl, harte M.; beim Neutralisieren der wss. Lsg. entsteht *Verb.* $C_6H_{12}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH(CH_3) \cdot OH$, leicht schmelzbare Körner, wl. in k. W., ll. in verd. Eg., scheint kein Kondensationsprod. zu geben. — *Verb.* $C_6H_{10}ON_2S \cdot HCl$, aus Phenylthioharnstoff u. Formaldehyd beim Einleiten von HCl, amorph; aus der Lsg. in verd. A. fällt Na_2CO_3 *Verb.* $C_6H_8N_2S = CSN_2H(C_2H_5) : CH_2$, spröde M., F. $159\text{--}160^\circ$, verd. Alkali hydrolysiert zu Phenylthioharnstoff und Formaldehyd. — *Verb.* $C_9H_{10}ON_2S = CSN_2H(C_6H_5) : CH_2, CH_2O$, aus Phenylthioharnstoff u. 2 Mol. Formaldehyd bei Zusatz von konz. HCl u. Zers. des Prod. mit Na_2CO_3 , Nd., F. etwa 105° (ziemlich unscharf). — *Verb.* $C_9H_8N_2S = CSN_2H(C_6H_5) : CH \cdot CH_3$, aus Phenylthioharnstoff und Paracetaldehyd beim Erwärmen mit konz. HCl und Zers. des entstandenen Hydrochlorids mit Na_2CO_3 , weißer, fester Stoff, mit A. ausgekocht, F. $166\text{--}167^\circ$ (unkorr.).

Verb. $C_{14}H_{14}ON_2S \cdot HCl = CSN_2H_2(C_6H_5)_2 \cdot CH_2O \cdot HCl$, aus a,b-Diphenylthioharnstoff und Formaldehyd beim Einleiten von HCl, gelbliches Öl; zers. sich in Ggw. von W. zu Thiocarbanilid. — *Verb.* $C_{16}H_{16}ON_2S \cdot HCl$, aus a,b-Diphenylthioharnstoff, Acetaldehyd und gasförmigem HCl. Die wachsende Anzahl der Substituenten vermindert die Beständigkeit der Basen oder der daraus entstehenden Kondensationsprod. sehr. — *Verb.* $C_{16}H_{18}ON_2S \cdot HCl = CSN_2H(CH_3)(C_6H_5)_2, CH_3 \cdot CHO, HCl$, aus a,b-Diphenyl-a-methylthioharnstoff u. Acetaldehyd beim Einleiten von HCl, Öl. — *Verb.* $C_{17}H_{20}ON_2S \cdot HCl$, aus a,b-Diphenyl-a,b-dimethylthioharnstoff u. Acetaldehyd

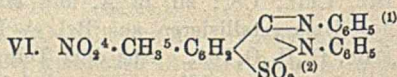
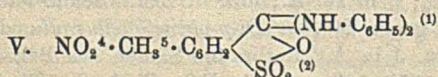
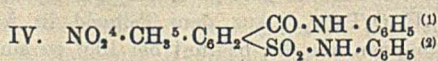
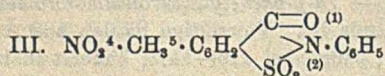
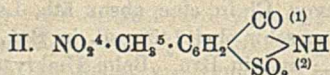
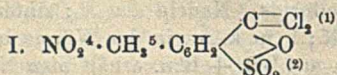
in Ggw. von HCl, zähe Fl. — Da die Verbb. von der Konstitution III. nicht acetyliert werden können, wurde versucht, solche Acylderivate aus acylierten Thioharnstoffen zu gewinnen; diese liefern zwar die Hydrochloride, doch konnten aus diesen keine acylierten Kondensationsprodd. erhalten werden, da zu leicht Hydrolyse eintritt. Das Hydrochlorid aus Acetylthioharnstoff und Acetaldehyd konnte nicht rein erhalten werden. — *Verb.* $\text{CSN}_2\text{H}_2(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5), \text{CH}_3\cdot\text{CHO}, \text{HCl}$, aus Benzoylthioharnstoff und Acetaldehyd beim Einleiten von HCl, zerfließliches Harz. — *Verb.* $\text{CSN}_2\text{H}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3\cdot\text{CHO}, \text{HCl}$, aus Carbäthoxythioharnstoff, Acetaldehyd und gasförmigem HCl. — Dagegen konnten Acylderivate von III. aus Acetylthiocarbimiden und Aldehydammoniak erhalten werden; da die Acylverbb. mit konz. Alkali Thiocyan säure geben, muß als Zwischenprod. der Hydrolyse ein α, α -disubstituierter Thioharnstoff entstehen; das ist möglich, wenn V. ($\text{Ac} = \text{Acyl}$) zu $\text{NH}_2\cdot\text{CS}\cdot\text{N}(\text{Ac})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{OH}$ aufgespalten wird. — *Verb.* $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (V.; $\text{Ac} = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$), aus Carbäthoxythiocarbimid und Aldehydammoniak in Aceton, farblose Prismen aus A., F. 152—153° (unkorr.), fast unl. in W. — *Verb.* $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (V.; $\text{Ac} = \text{CO}_2\text{CH}_3$), aus Carbomethoxythiocarbimid und Aldehydammoniak, farblose Prismen, F. 187,5° (korr.). — *Verb.* $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_2\text{S}$ (V.; $\text{Ac} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}$), aus Acetylthiocarbimid und Aldehydammoniak in Aceton, Nadeln aus A., F. 197—198° (unkorr.), bei Hydrolysen wird Acetyl so leicht abgespalten, daß keine Thiocyan säure erhalten werden konnte. (Journ. Chem. Soc. London 109. 1244—62. November [5/11.] 1916. Cork. Univ. College. Chem. Abt.)

FRANZ.

Karl Lederer, *Über p-Phenetyltellurverbindungen.* ROHRBAECH (LIEBIGS Ann. 315. 9; C. 1901. I. 688) hat ein Diphenetyltellurid nebst Derivaten dargestellt. Nach dem genannten Autor sollen p-Phenetylverbb. vorliegen. Der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 2049; C. 1915. II. 93) hat bereits früher diese Angabe angezweifelt und jetzt das wirkliche Di-p-phenetyltellurid dargestellt, das von der ROHRBAECHschen Verb. völlig verschieden ist. — *Di-p-phenetyltellurid*, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Te}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Aus der Mg-Verb. des p-Bromphenetols und TeBr_2 in Ä. neben Phenetol und Di-p-phenetyl. Man führt zur Reinigung das rohe Tellurid mittels einer äth. Jodlsg. in das entsprechende Dijodid über und reduziert dieses mittels Methylmagnesiumjodids in Ä. Nadeln aus absol. A.; sintert bei 56°; schm. bei 63°; swl. in k. A.; ll. in Ä. und Bzl.; wl. in Bzn. — *HgCl₂-Doppelsalz*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Te}, \text{HgCl}_2$. Vierseitige Plättchen; sintert bei 144°; schm. bei 150—151°. — *HgBr₂-Doppelsalz*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Te}, \text{HgBr}_2$. Schuppen; sintert von 150° an; schm. bei 155—156°. — *HgJ₂-Doppelsalz*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Te}, \text{HgJ}_2$. Gelbes Pulver; sintert von 115° an; schm. bei 123 bis 124°. — *Di-p-phenetyltelluroniumdichlorid*, $(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeCl}_2$. Beim Einleiten von Cl in eine absol. äth. Lsg. des Tellurids. Nadeln aus A.; sintert von 135° an; schm. bei 145°; sll. in Bzl., CS_2 , Chlf.; l. in k. Ä., in der Wärme in CCl_4 und A.; unl. in Bzn. Beim Umkrystallisieren aus Bzl. + Bzn. erhält man Nadeln, die von 117° an sintern u. bei 125° schmelzen. — *Di-p-phenetyltelluroniumdibromid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{TeBr}_2$. Aus dem Tellurid in Ä. mittels Br. Vierseitige Säulen aus Ä., Schuppen aus A.; beginnt bei 105° zu sintern; schm. bei 116—117°; äußerst ll. in Bzl., Chlf., CS_2 ; sll. in Ä. und w. CCl_4 ; l. in sd. A.; unl. in Bzn. Schm. nach dem Umkrystallisieren aus Bzl. + Bzn. gegen 90°. — *Di-p-phenetyltelluroniumdijodid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{TeJ}_2$. Aus dem Tellurid u. J in Ä. Rotbraune Säulen aus Bzl. + A.; sintert von 132° an; schm. bei 134—135°; äußerst ll. in Bzl., Chlf., CS_2 ; ll. in w. CCl_4 ; wl. in A.; unl. in Ä. + Bzn. — *Di-p-phenetyltelluroniumoxyd*, $(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$. Aus dem Dibromid mittels NH_3 auf dem Wasserbade. Amorph; sintert bei 120°; schm. gegen 135° teilweise und bildet bei 148° ein dickes Öl, das allmählich dünnflüssig und klar wird; äußerst ll. in Chlf. und Methylalkohol; ll. in der Wärme in Bzl. und CS_2 ; l. in w. A.; swl. in CCl_4 ; unl. in Bzn. — *Di-p-*

phenetylmethyltelluroniumjodid, $(C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2Te(CH_3)_2 \cdot J$. Aus dem Tellurid und CH_3J . Sintert bei 60° ; schm. gegen 69° ; sl. in Chlf.; spaltet leicht CH_3J ab. — *Phenyl-p-tolytelluroniumoxyd* (LEDERER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1620; C. 1916. II. 381). Sintert von 150° an; schm. bei 154 — 155° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 238—43. 10/2. 1917. [23/12. 1916]. Brüssel.) SCHMIDT.

William J. Karslake und Perry A. Bond, *4-Nitro-5-methyl-2-sulfobenzoesäure und einige ihrer Derivate*. *4-Nitro-5-methyl-2-sulfobenzoesäure* ist früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 405; C. 1909. I. 1323) in Form des neutralen Kaliumsalzes, $C_6H_5O_7NSK_2$, hergestellt. Das *neutrale Pb-Salz*, $C_6H_5O_7NSPb \cdot 3H_2O$, bildet kleine Krystalle, die zuweilen blätterartige Gruppen bilden. — Das *saure K-Salz*, $C_6H_5O_7NSK \cdot H_2O$. B. durch Ausfällung des Ag aus dem Ag-K-Salz oder durch Umkrystallisation des neutralen Kaliumsalzes aus sehr konz. HCl. — Die freie *4-Nitro-5-methyl-2-sulfobenzoesäure*, $C_6H_7O_7NS \cdot 3H_2O$, aus dem reinen neutralen Ag-Salz und $\frac{1}{10}$ -n. HCl hat aus Aceton oder A. den F. 94° . Aus W. plattenförmige Nadeln, wenig gelb gefärbt. Unl. in Ä.; Lg. und CCl_4 . — *Säurechloride*. *Symm. Säurechlorid*: $C_6H_5O_5NSCl_2 = NO_2^4 \cdot CH_3^5 \cdot C_6H_2 \cdot SO_2Cl^2 \cdot COCl^1$. B. bei der Einw. von PCl_5 auf das Kaliumsalz der S. im offenen Gefäß auf dem Wasserbade. Das Verhältnis von gebildetem symm. Säurechlorid zu unsymm. Säurechlorid beträgt 3 : 5. Das mit W. behandelte Reaktionsgemisch wird in h. CCl_4 gelöst. Beim Einengen fällt zuerst das unsymm. Säurechlorid aus. Beim längeren Stehen bilden sich harte, glänzende, rhomboedrische Krystalle oder Nadeln des symm. Säurechlorids; letztere werden mechanisch getrennt und haben aus CCl_4 den F. 134° . — *Unsymm. Säurechlorid* (I). Wird $POCl_3$ auf das Kaliumsalz der S. einwirken gelassen, so entsteht fast nur dieses Chlorid. Aus CCl_4 fraktioniert krystallisiert, kurze, büschelige, oft weiche Nadeln, die etwas gelblich gefärbt sind, F. 83° . — Das *Ammoniumsalz des Imids*, $C_6H_5O_5N_2S$, wird erhalten durch Erwärmen des symm. Säurechlorids mit konz. NH_3 . Aus W. kleine, glänzende Würfel, F. 310 bis 320° (unter Zers.). — Das *Imid*, $C_6H_5O_5N_2S = II$, wird durch Einw. von HCl auf die Mutterlaugen des Ammoniumsalzes erhalten. Farblose, plattenförmige Nadeln (u. Mk.), die bitter schmecken. Unl. F. $213,5^\circ$. — *Ag-Salz*, $C_6H_5O_5N_2S \cdot Ag$. Plattenförmige Nadeln. — *K-Salz*, $C_6H_5O_5N_2SK$. Platten schwach bitter. — Das *Ammoniumsalz der 5-Nitro-4-methyl-2-cyanbenzolsulfosäure*, $C_6H_5O_5N_2S$, wird erhalten durch Einw. von NH_3 auf das unsymm. Säurechlorid. Die Rk. erfolgt unter Wärmeentw. Krystalle verschiedener Formen. Aus A., F. 310 — 311° (unter Zers.), sehr bitter schmeckend. — *Ag-Salz*, $C_6H_5O_5N_2S \cdot Ag$. Nadeln. — *K-Salz*, $C_6H_5O_5N_2SK$. Platten. — Das *Anil*, $C_6H_5O_5N_2S = III$. B. durch Einw. von Anilin auf eine h.



Lsg. des symm. Säurechlorids in CCl_4 und einstündiges Erwärmen. Nach dem Verdunsten des CCl_4 wird mit HCl vermischt und nach der Filtration mit KOH ausgefällt. Aus h. A. fast weiße Nadeln, F. 202 — 203° . — Aus der alkal. Lsg., die vom Anil abfiltriert ist, resultiert mit HCl das *symm. Dianilid*, $C_{20}H_{17}O_5N_2S = IV$. Aus 75% ig. A. M. weicher Nadeln, F. 195° . — Bei der Einw. von Anilin auf

eine h. Lsg. des unsymm. Chlorids entsteht ein Gemisch von symm. u. unsymm. Dianilid. Das erstere Prod. ist identisch mit der vorstehenden Verb. Die Trennung des unsymm. *Dianilids*, $C_{20}H_{17}O_5N_3S = V.$, von dem symm. erfolgt durch h. A., worin das symm. Anilid l. ist. Das unsymm. Dianilid wird in h. 75%ig. A. mit Hilfe von NaOH in Lsg. gebracht. Durch Ansäuern werden Krystalle ausgefällt. F. 342°. Unl. in fast allen Lösungsmitteln. Ein dritter, bei der Rk. gebildeter Körper, wahrscheinlich eine Anilidosäure, konnte nicht identifiziert werden. — Durch Einw. von $POCl_3$ auf das symm. oder unsymm. Dianilid bei Kochtemp. wird das *Dianil*, $C_{20}H_{15}O_4N_3S = VI.$, gebildet. Aus verd. Aceton kurze, hellgelbe, hexagonale Nadeln vom F. 188°. L. in Bzl. und A. Das Dianil wandelt sich beim Erhitzen mit konz. HCl in das *Anil* (F. 202°), beim Erhitzen mit Eg. in das unsymm. Dianilid (F. 342°) um, und beim Erwärmen mit Anilin in das symm. Dianilid (F. 195°) um. — Der *Methylester des Sulfochlorids*, $C_6H_5O_6NSCl = NO_2^4 \cdot CH_3^5 \cdot C_6H_2 \cdot COOCH_3^1 \cdot SO_2Cl^2$. B. durch Erwärmen des unsymm. Säurechlorids mit Methylalkohol bis zur Lsg. Beim Abkühlen werden lange, plattenförmige Krystalle gebildet. Aus Lg., F. 101°. Sl. in Bzl., A., Aceton, Ä. und Chlf. — Der *Äthylester* hat den F. 72°. — Der *Methylbenzoesäureester der Sulfosäure*, $C_6H_5O_7NS = NO_2^4 \cdot CH_3^5 \cdot C_6H_2 \cdot COOCH_3^1 \cdot SO_2OH^2$, bildet sich durch Erwärmen des symm. oder unsymm. Säurechlorids mit Methylalkohol und Einengen zu einem Sirup. Infolge der außerordentlich leichten Löslichkeit nicht ganz rein erhalten. Die Analyse des Ba-Salzes ergab die Zus. — Der *Dimethylester der Sulfosäure*, $C_{10}H_{11}O_7NS = NO_2^4 \cdot CH_3^5 \cdot C_6H_2 \cdot COOCH_3^1 \cdot SO_2OCH_3^2$, entsteht durch Einw. von CH_3J auf das Ag-Salz des vorstehenden Esters unter Druck bei 100°. Aus absol. Methylalkohol. F. 94,5°. Unl. in W. — Der *Diphenylester*, $C_{20}H_{15}O_7NS = NO_2^4 \cdot CH_3^5 \cdot C_6H_2 \cdot COO \cdot C_6H_5^1 \cdot SO_2OC_6H_5^2$, bildet sich mittels der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Methode oder durch Einw. von Phenol auf das symm. oder unsymm. Säurechlorid in Ggw. von Pyridin, F. 123°, aus A., Bzl. oder Eg. Wird das Säurechlorid direkt mit dem Phenol erwärmt, so wird hauptsächlich Phthalein gebildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1338—49. Juli. [29/3.] 1916. Iowa State Univ. Org.-chem. Lab.) STEINHORST.

James Kendall, Über Additionsverbindungen von Phenolen mit organischen Säuren. Die Verss., Additionsverb. aus starker organischer S. + schwacher organischer S. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1722; C. 1914. II. 989) zu erhalten, sind auf Phenole ausgedehnt. Systeme des allgemeinen Typs *Phenol-Säure* sind untersucht, bei denen die Acidität beider Komponenten soweit als möglich variiert. In Übereinstimmung mit den früheren Resultaten wurde gefunden, daß Additionsverb. nur dann erhalten werden, wenn die Acidität beider Komponenten sehr weit auseinanderliegt. Schwache Phenole geben mit einer starken S. oder einem stark sauren Phenol Oxoniumsalze. Eine Reihe derartiger Verb. ist beschrieben. Systeme, die in bezug auf Stärke der Acidität keine weit divergierenden Komponenten aufweisen, geben keine Additionsverb. Die Rk. ist als Oxoniumsalz-

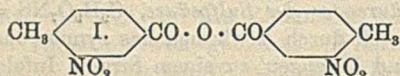


bildung wie folgt zu formulieren: $R-\overset{+}{O}-H + HX \rightleftharpoons R-\overset{+}{O}-H$. Die Rk. stellt wahrscheinlich das erste Stadium bei der B. von Phenolestern organischer SS. dar. Der Mechanismus des Esterifizierungsprozesses wird weiter untersucht. *Phenol* und *Trichloressigsäure* geben eine Additionsverb. $C_6H_5OH, CCl_3 \cdot COOH$. Schöne, weiße Nadeln vom F. 37,6°. Sehr stark dissoziiert beim Schmelzen. — *o-Kresol* und *Trichloressigsäure* geben die Verb. $C_7H_7 \cdot OH, CCl_3 \cdot COOH$ vom F. 27°. — Analog resultieren mit *m-Kresol* und *p-Kresol* die Additionsverb. $C_7H_7 \cdot OH, CCl_3 \cdot COOH$ vom F. 14,5, bezw. 37,6°. — Mit *Thymol*, *o-(m-, p-) Nitrophenol*, α - (u. β -) *Naphthol* werden keine Additionsverb. erhalten. — *o-Kresol* gibt mit *Pikrinsäure* die Ad-

ditionsverb. $C_7H_7OH, C_6H_5(NO_2)_3 \cdot OH$ in Form schöner, gelber Prismen vom F. $89,8^\circ$. — *m*-Kresol gibt analog $C_7H_7OH, C_6H_5(NO_2)_3 \cdot OH$ vom F. $61,6^\circ$. Kleine, gelbe Nadeln. — *p*-Kresol gibt $C_7H_7OH, C_6H_5(NO_2)_3 \cdot OH$. Unstabil beim Maximum; F. $65,6^\circ$ (extrapoliert). — *Thymol* gibt $C_{10}H_{18}OH, C_6H_5(NO_2)_3 \cdot OH$. F. $96,8^\circ$. — α -Naphthol gibt ein höchst explosives Prod. — Keinerlei Additionsverb. konnten aus folgenden Systemen isoliert werden: Essigsäure-Pikrinsäure, *o*-(*m*- und α -)Toluylsäure-Pikrinsäure, Phenol-Chloressigsäure, *o*-Kresol-Chloressigsäure. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1309—23. Juli [20/5.] 1916. New York City. Columbia Univ. NICHOLS Lab. of Inorganic Chem.)

STEINHORST.

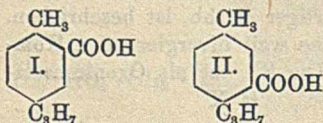
A. F. Holleman und Frl. J. M. A. Hoeflake, *Nitricrung von p-Kresylcarbonat*. *p*-Kresylcarbonat, erhalten durch Einleiten von Phosgen in eine 30%ig. Lsg. von *p*-Kresolat; Nadeln aus A.; F. 113° . — *Nitro-p-kresol-1,2,4*, erhalten durch Nitrieren von *p*-Kresylcarbonat in reiner H_2SO_4 mit reiner HNO_3 und Verseifen mit 10%ig. Lauge; F. 79° ; Krystalle aus Chlf. — *Nitro-p-kresol-1,3,4*, F. 32° ; E. $31,8^\circ$. Vff. haben quantitative Verss. über die Nitrierung von *p*-Kresylcarbonat ausgeführt. Insbesondere sollte festgestellt werden, ob neben der Dinitroverbindung I. ein Isomeres entsteht. Die Verbindung



wurde in reiner H_2SO_4 -Lsg. mit einem Gemisch von reiner $HNO_3 + H_2SO_4$ nitriert; das Reaktionsprod. wurde verseift, angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. (Nitrokresol-1,3,4 ist flüchtig, 1,2,4 bleibt zurück.) Die bei $3-25^\circ$ durchgeführten Nitrierungsverss. ergaben 3,6 bis 4,8% Nitrokresol-1,3,4. — Mit *Phenylcarbonat* durchgeführte Nitrierungsverss. ergaben nach derselben Methode (Nitrierung in H_2SO_4 -Lsg. bei -5°) 9,6% *o*-Nitrophenol. (Vgl. HOEFLAKE, Rec. trav. chim. Pays-Bas 36. 58; C. 1916. II. 382.) Bei Anwendung eines kleinen HNO_3 -Überschusses und Nitrierung bei 15° bildeten sich bedeutende Mengen Dinitrophenol. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 36. 271—80. [21/10. 1916.] Chem. Lab. Univ. Amsterdam.)

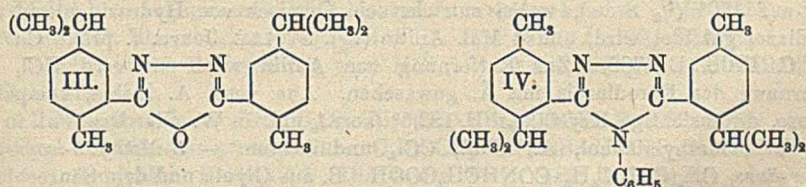
SCHÖNFELD.

Marston Taylor Bogert und John Ross Tuttle, *Die Synthese von p-Cymol-2-monocarbonsäure und p-Cymol-3-monocarbonsäure, sowie einige Derivate derselben*. Es ist mehrfach über Na fraktioniertes *p*-Cymol verwendet, dasselbe hatte Kp. $176,5$ bis 178° ; $D_{15}^{20} 0,8615-0,8622$; $n_D^{20} = 1,4883-1,4897$; inaktiv. — *2-p-Bromcymol*. B. durch Einw. von Br (10% im Überschuß) im Dunkeln, die Rk. wird mit Eisenpulver eingeleitet. Br und HBr werden durch Durchblasen von Luft entfernt. Kp._{14,7} $116,5-118,5^\circ$ (korr.). Die 3-Bromisomere ist mit gebildet. Reines 2-Bromcymol erhält man in geringer Ausbeute durch Einw. von PBr_5 auf Carvacrol. —



p-Cymol-2-monocarbonsäure, $C_{11}H_{14}O_2 = I$. Bromcymol und Mg werden in absol.-äth. Lsg. mit wenig C_2H_5J erwärmt. Die abgekühlte Lsg. wird in eine „Prana“-Flasche unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit gehebert und im Kältegemisch mit CO_2 unter Druck behandelt unter Verwendung von Kapseln mit fl. Gas. Das Gemisch scheidet sich in zwei Schichten, nach Zusatz von Eis und HCl wird ausgeäthert und die äth. Lsg. mit Na_2CO_3 durchgeschüttelt. Durch Ansäuern resultiert die freie S., dieselbe wird gereinigt durch Lösen in Eg., Verdünnen mit W. bis zum Eintritt einer Trübung, Lösen derselben durch Erwärmen und Auskrystallisation durch langsames Abkühlen. Große, farblose, spröde Prismen, F. $71,7^\circ$ (korr.), swl. in k. W., wl. in h. W., l. in Methylalkohol, A., Ä., Lg., Xylol, Chlf., CCl_4 , Aceton, CS_2 , Eg. und Essigäther. Mit Wasserdampf flüchtig, nicht sublimierbar. Kp.₃₀ $171-172^\circ$. Mit Natronkalk er-

wärmt, wird Cymol gebildet. Mol.-Gew. ber. 178, gef. 171 und 176. Ist 3-Bromcymol im 2-Bromcymol, so wird auch die 3-Monocarbonsäure gebildet. Die Trennung der beiden isomeren SS. erfolgt durch fraktionierte Ausfällung der wss. Lsg. der Na-Salze. Die ersten Fraktionen enthalten die 2-Säure. — Salze. *Na-Salz*, $C_{11}H_{18}O_2Na$. Weißes, nicht hygroskopisches Pulver. — *K-Salz*, $C_{11}H_{18}O_2K \cdot H_2O$. Kleine, farblose, glasartige Krystalle. — *Ca-Salz*, $(C_{11}H_{18}O_2)_2Ca \cdot 2H_2O$. Kleine, farblose Krystalle. — *Ba-Salz*, $(C_{11}H_{18}O_2)_2Ba$. — *Cu-Salz*, $(C_{11}H_{18}O_2)_2Cu$. Voluminöser, blauer Nd. — *Ag-Salz*, $C_{11}H_{18}O_2Ag$. Farbloses Krystallpulver. — *Methylester*, $C_{10}H_{18}COOCH_3$. B. aus Cymol-2-carbonsäurechlorid und Methylalkohol in Pyridin. Kp._{16,3} 132° (korr.). Farbloses Öl von angenehmem Geruch. — Der *Äthylester* resultiert aus dem K-Salz der S. und Diäthylsulfat in KOH. Farbloses, schweres Öl von angenehm äth. Geruch. — *Säurechlorid*, $C_{10}H_{18}COCl$. Kp._{17,7} 131,5 bis 132°. Farblose Fl. von stechendem Geruch. — *Säureamid*, $C_{10}H_{18}CONH_2$. Aus Lg., W. oder verd. A. mkr. Nadeln vom F. 147° (korr.). L. in Methylalkohol, A. und w. Bzl., wl. in Ä. und k. CCl_4 , unl. in k., wl. in h. Lg. Die Umwandlung in das Phenylhydrazid gelang nicht. — *Säureanilid*, $C_{10}H_{18}CONHC_6H_5$. Aus Lg. oder verd. A. kleine, farblose, durchsichtige Krystalle. F. 143,5° (korr.), l. in Methylalkohol, Bzl., Chlf., Aceton und Amylalkohol, wl. in Ä., h. W. und k. Lg., swl. in k. CS_2 und CCl_4 , ll. in der Wärme. — *Symm. 2,2'-Dimethyl-5,5'-diisopropylämbenzoylhydrazin*, $C_{10}H_{18}CONHNHCOC_{10}H_{18}$. 13,5 g Säurechlorid werden in 4 ccm absol. Ä. mit 4 Mol. Hydrazinhydratlsg. geschüttelt. Aus verd. A. kleine, farblose, durchsichtige Prismen. F. 192° (korr.), unl. in Lg. und W., swl. in Chlf. und Eg., wl. in Ä., k. A., Bzl. und Aceton, ll. in h. Aceton. Mit HCl oder HNO_3 werden keine Salze gebildet. — α, α' -2,2'-Di-p-cymyl-[b b₁]-furodiazol, $C_{22}H_{36}ON_2$ = III.



B. durch Erhitzen des Diacylhydrazins für $1\frac{3}{4}$ Stdn. auf 260—280°. Aus Methylalkohol kleine, farblose, durchsichtige Prismen. F. 111,5° (korr.), l. in Bzl. und Chlf., wl. in Bzn. und Aceton, swl. in k. Methylalkohol und A., unl. in W. — Die Herst. des entsprechenden Thiodiazols gelang nicht. — *2-Methyl-5-isopropylhippursäure*, $C_{10}H_{18}CONHCH_2COOH$. Das Säurechlorid wird mit überschüssigem Glycinester in Ä. versetzt. Nach der Filtration wird eingengt und das erhaltene Öl mit verd. HCl gewaschen, mit Ä. aufgenommen und mit KOH und dann mit W. gewaschen. Der erhaltene Ester wird verseift. Die freie *Säure* bildet farblose Schuppen. F. 183° (korr.), unl. in W. und Lg., swl. in Bzl., Ä. oder Chlf., l. in Methylalkohol, A. und Aceton. — Die Wiederholung der Verss. von PATERNO und FILETI (Gazz. chim. ital. 5. 30) und PATERNO und SPICA (Gazz. chim. ital. 9. 400) ergab, daß die durch Einw. von KOH auf das Amid erhaltene S. p-Cymol-2-monocarbonsäure darstellt.

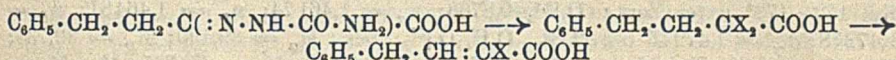
3-Brom-p-cymol. Herst. nach FILETI u. CROSA (Gazz. chim. ital. 16. 292) durch Einw. von PBr_5 auf Thymol bei Ggw. von geschm. Zinkbromid. Kp. 231,2—233,2° (korr.). — *p-Cymol-3-carbonsäure*, $C_{10}H_{18} \cdot COOH$ = II. B. aus 3-Bromcymol, Mg und CO_2 analog der 2-Säure. Aus verd. A. farblose, durchsichtige Nadeln. F. 84° (korr.), unl. in k. W., swl. in h. W., mehr oder weniger l. in Lg., Bzl., Xylol, Methylalkohol, A., Chlf., CCl_4 , Aceton, CS_2 , verd. Eg. und Essigäther. Nicht sublimierbar, mit Dampf flüchtig. Kp. 285° (korr.) unter geringer Zers. — *Na-Salz*,

$C_{11}H_{13}O_2Na$. Weißes Pulver. — *K-Salz*, $C_{11}H_{13}O_2K$. Weißes Pulver. — *Ba-Salz*, $(C_{11}H_{13}O_2)_2Ba \cdot 2H_2O$. Farblose M. — *Ca-Salz*, $(C_{11}H_{13}O_2)_2Ca \cdot 2H_2O$. Unvollkommene Krystalle. — *Cu-Salz*, $(C_{11}H_{13}O_2)_2Cu$. Amorpher, hellblauer Nd. — *Ag-Salz*, $C_{11}H_{13}O_2Ag$. Farbloses, lichtempfindliches Salz. — *Methylester*, $C_{10}H_{13} \cdot COOCH_3$. Aus dem K-Salz u. Dimethylsulfat in 10%ig. KOH. Farblose Fl. von angenehmem, charakteristischem Geruch. $Kp_{13,5}$ 128—129° (korr.). — *Äthylester*, $C_{10}H_{13} \cdot COOC_2H_5$. B. analog mit Diäthylsulfat. $Kp_{13,5}$ 141—142° (korr.). Farbloses, angenehm riechendes Öl. — *Phenylester*. Aus Phenol in Pyridin und dem Säurechlorid. $Kp_{23,5-24,5}$ 199—208°. — *Säurechlorid*, $C_{10}H_{13}COCl$. Farblose, penetrant riechende Fl. $Kp_{9,2}$ 115—116°. Mit k. W. leicht hydrolysierbar. — *Säureamid*, $C_{10}H_{13}CONH_2$. Aus Bzl. radial angeordnete Büschel kleiner, farbloser, seidiger Nadeln, die verfilzen. F. 137,5° (korr.), swl. in k. Lg., Bzl., Ä. oder CCl_4 , wl. in h. W., l. in Methylalkohol, A. und Chlf. Aus Lg., Bzl. und CCl_4 krystallisierbar. — *Säureanilid*, C_7H_9ON . B. aus dem Säurechlorid und 4 Mol. Anilin in absol. Ä. Aus Lg., CCl_4 oder verd. A. schöne, farblose, seidige Nadeln. F. 151° (korr.), l. in Methylalkohol, A., Ä., Bzl. und Chlf., wl. in W. — *Symm. 3,3'-Dimethyl-6,6'-diisopropylidibenzoylhydrazin*, $C_{10}H_{13}CONHNHCOOC_{10}H_{13}$. B. aus dem Säurechlorid und 50%ig. Hydrazinhydrat. Aus A. kleine, farblose, seidige Nadeln. F. 213,5° (korr.), swl. in Ä., wl. in Chlf. und Eg., l. in Methylalkohol, A., Bzl. und Aceton. — α, α' -3,3'-Di-p-cymyl-[b b₁]-furodiazol, $C_{22}H_{26}ON_2$. B. durch 2-stdg. Erhitzen des Diacylhydrazins auf 200° und mehr und Extraktion mit Bzl. Aus Methylalkohol lange, farblose, seidige Nadeln. F. 132,5° (korr.), unl. in W., swl. in Methylalkohol und A., l. in Bzl., Bzn., Chlf., Ä. und Aceton. — α, α' -3,3'-Di-p-cymyl-N-phenyl-[b b₁]-pyrrodiazol, $C_{28}H_{31}N_3 = IV$. B. durch Erwärmen des Diacylhydrazins mit PCl_5 auf 170° ($\frac{1}{2}$ Stde.), wobei zunächst ein Gemisch von Hydrazidchlorid und Furodiazol gebildet wird, und 4 Mol. Anilin (vgl. STOLLÉ, Journ. f. prakt. Ch. 73. 288; C. 1906. I. 1782). Zur Entfernung von Anilin wird mit verd. HCl, zur Entfernung des Furodiazols mit Ä. gewaschen. Aus verd. A. kleine, kompakte, farblose, durchsichtige Krystalle. F. 182,5° (korr.), unl. in W. oder Bzn., wl. in Ä., l. in Bzl., Methylalkohol, A., Chlf., CCl_4 und Aceton. — 3-Methyl-6-isopropylhippursäure, $CH_3(C_3H_7)C_6H_5 \cdot CONHCH_2COOH$. B. aus Glycin und dem Säurechlorid bei Ggw. von wenig verd. NaOH. Mit HCl ausgefällt und mit Lg. gewaschen, aus A. farblose, perlmutterartige Schuppen vom F. 205,5° (korr.), l. in Methylalkohol, A. und Aceton, wl. in Chlf. und Ä., swl. in Bzl. und CCl_4 , unl. in W. und Lg. — Durch Oxydation mit verd. HNO_3 (1:1) wird aus p-Cymol-3-carbonsäure eine S. vom F. 218—224°, wahrscheinlich *Trimellitsäure*, erhalten. Mit alkal. Permanganat resultiert eine S. vom F. 233—235° (unkorr.), wahrscheinlich *Isopropyl-m-phthalsäure* (F. 236°), durch weitere Oxydation eine S. vom F. 195—198°. Der Äthylester hat den F. 102—105°. Wahrscheinlich liegt *Dimethylphthalid-m-carbonsäure*, F. 205 bis 206° (Äthylester F. 105—106°), vor. Die Oxydationsverss. sollen mit mehr Material wiederholt werden. p-Cymol-3-monocarbonsäure konnte mit kolloidalem Platin als Katalysator in Eg. nicht reduziert werden. Reduktionsverss. mit Na in Amylalkohol sind noch nicht abgeschlossen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1349 bis 1368. Juli [12/5.] 1916. New York. Columbia Univ. Chem. Lab.) STEINHORST.

J. Th. Bornwater, *Über einige Derivate der Aminosäuren. Benzoylpiperidin* B. durch Erhitzen von Benzoylchlorid und Piperidin in trockenem Bzl. — *Benzoyl-d-aminovaleriansäureäthylester*, $C_{14}H_{19}O_2N$, erhalten durch Einleiten von HCl in die absol.-alkoh. Suspension der S.; F. 26°; $Kp_{ca.0}$ 185°. — *Benzoyl-d-aminovaleriansäureamid*, $C_8H_9 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, erhalten durch zweifaches Schütteln des Äthylesters mit wss. 25%ig. NH_3 ; Krystalle aus W.; F. 181,5°. — *Chlorhydrat des Benzoyl-d-diaminovaleriansäureäthylesters*, $C_8H_9 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot$

$\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$, B. durch Einleiten von HCl in die alkoh. Suspension von Benzoylornithin; weißes Pulver. — *Chloracetylasparginssäurediäthylester*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl})\text{COOC}_2\text{H}_5$, B. durch Kochen von Asparaginsäureesterchlorhydrat mit Acetylchlorid in trockenem Bzl.; F. 46—47°; Kp.₀ 139°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 36. 281—84. [17/11. 1916.] Leyden.) SCHÖNFELD.

J. Bougault, *Semicarbazone der α -Ketonsäuren. α -Dijod- und α -Dibromphenylbuttersäuren; α -Jod- und α -Bromphenylcrotonsäuren.* (Vgl. S. 197.) Das Semicarbazon der Benzylbrenztraubensäure liefert bei der Behandlung mit Hypojodid und Hypobromit in alkal. Lsg. in gleicher Weise wie das Semicarbazon der Phenylbrenztraubensäure die α -Jod-, bezw. α -Bromphenylcrotonsäuren, daneben aber auch die Dihalogenderivate der entsprechenden gesättigten S., die α -Dijod-, bezw. α -Dibromphenylbuttersäure, wodurch der l. e. angegebene Reaktionsverlauf:



experimentell bewiesen ist. — *α -Dijodphenylbuttersäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CJ}_2 \cdot \text{COOH}$, F. 145°, unl. in W., ll. in A. und Ä. Das in k. W. wl. Na-Salz ist ll. in h. W., zers. sich aber beim Erhitzen der Lsg. auf 100° rasch in NaJ und ein Gemisch der beiden α -Jodphenylcrotonsäuren, wobei ein kleiner Teil der Dijodphenylbuttersäure unverändert bleibt. Alkalicarbonat ruft eine vollständige Zers., zum Teil auch in Benzylbrenztraubensäure hervor. — In der Mutterlauge der α -Dijodphenylbuttersäure sind 2 isomere *α -Jodphenylcrotonsäuren*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \text{: CJ} \cdot \text{COOH}$, enthalten, die auch durch Zers. der genannten Dijodsäure durch Na-Acetat erhalten und in der l. e. angegebenen Weise getrennt werden können. Die stabile Form schm. bei 105°, die labile bei 100°; beide SS. sind in A., Ä., CS_2 , Bzl. ll., in PAe. swl. Durch 2-stünd. Erhitzen mit verd. HCl (1 + 2) auf 100° geht die labile Form in die stabile über.

α -Dibromphenylbuttersäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{COOH}$, F. 134°, bildet ein wl. Na-Salz. — *α -Bromphenylcrotonsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \text{: CBr} \cdot \text{COOH}$, F. der stabilen Form 96°, der labilen Form 100°. Die labile Form geht auf Zusatz einer Spur Brom zur CS_2 -Lsg. fast augenblicklich in die stabile Form über; letztere bildet ein wl. saures K-Salz, ist aber leichter l., vor allem in CS_2 , als die labile Form und schm. niedriger als diese. Die α -Jod- und α -Bromphenylcrotonsäuren ermöglichen die leichte Darst. der *α, β -Phenylcrotonsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \text{: CH} \cdot \text{COOH}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 481—83. [30/10.* 1916.] DÜSTERBEHN.

C. J. Enklaar, *Refraktometrische Untersuchungen über Kohlenwasserstoffe, welche gleichzeitig zwei und drei konjugierte Doppelbindungen enthalten. IV. Mitteilung über Terpene mit Methylengruppen und ihre Derivate.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 422; C. 1909. I. 373). Bei der Ozonisierung von *Alloocimen* mit 5—8%ig. Ozon bildete sich ein in W. fast ganz l. Ozonid. Aus der wss. Lsg. wurde ein Prod. (Spuren) erhalten, das mit Phenylhydrazin eine Verb. vom F. 230° lieferte. Eine Entw. von Trioxymethylen wurde bei der Ozonisierung nicht beobachtet. *Dihydroalloocimen*, hergestellt aus den am höchsten sd. Anteilen des Alloocimens, wurde ebenfalls ozonisiert; die wss. Lsg. der Zersetzungsprod. des Ozonids ergab nur eine schwache Rk. auf Pyrrol. Aceton wurde nicht festgestellt, dagegen die Ggw. eines Aldehyds, bezw. Ketons vom Kp. ca. 80°. Lävulinsäure konnte nicht abgeschieden werden. Die wss. Lsg. des Ozonids des Ocimens lieferte mit Zinkstaub eine starke Pyrrolreaktion. Im Alloocimen muß die Gruppe $(\text{CH}_2)_2\text{C} \text{: CH}$ —enthalten sein. Im Dihydroalloocimen ist diese Gruppe nicht vorhanden. An diese Gruppe muß im Alloocimen eine konjugierte Doppelbindung angelagert sein.

Für Alloocimen ergibt sich demnach die Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}:\text{CH}_3$. Für Ocimen nimmt Vf. die Formel $\text{CH}_3:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}:\text{CH}_2$ an. Ocimen und Alloocimen sind nach Ansicht des Vfs. Gemische von 2 Verb. der Formeln $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ und $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ (vgl. HARRIES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2187; C. 1908. II. 414, und v. AUWERS, EISENLOHR, Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 41; C. 1911. II. 521). — *Tiglinaldehyd*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$; Kp.₁₁₀ 63,2–65° (Hauptmenge), bezw. 115–119° bei 760 mm; D_{14}^{20} 0,8723, daraus D_{15}^{20} 0,8764; $n_D = 1,44706$; $n_D = 1,45117$; $n_B = 1,46148$; $n_\gamma = 1,47080$ bei 9,6°. $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ |₂, ber.: für $M_\alpha = 24,678$; $M_D = 24,833$; $M_\beta - M_\alpha = 0,502$; $M_\gamma - M_\alpha = 0,792$; gef.: für $M_\alpha = 25,631$; $M_D = 25,836$; $M_\beta - M_\alpha = 0,713$; $M_\gamma - M_\alpha = 1,170$. $E\Sigma$ für $\alpha + 1,14$, für $D + 1,20$, für $\beta - \gamma + 42\%$, für $\gamma - \alpha + 48\%$. — *Methyl-5-heptadien-1,5-ol-4*, $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}:\text{CH}_3$, dargestellt durch Einw. von 26 g Tiglinaldehyd und 36,5 g Allylbromid in absol. Ä. auf 28,6 g Zn; Kp.₁₀ 78–79°; Kp. 172–173° unter Zers.; D_{12}^{20} 0,8766; $n_D = 1,46174$; $n_D = 1,46481$; $n_B = 1,47278$; $n_\gamma = 1,47945$ bei 11,8°. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ |₂, ber.: $M_\alpha = 39,490$; $M_D = 39,733$; $M_\beta - M_\alpha = 0,80$; $M_\gamma - M_\alpha = 1,271$; gef.: $M_\alpha = 39,508$; $M_D = 39,735$; $M_\beta - M_\alpha = 0,81$; $M_\gamma - M_\alpha = 1,297$. $E\Sigma$ für $\alpha + 0,014$, für $D + 0,002$, für $\beta - \alpha + 1,2\%$, für $\gamma - \alpha 2\%$. Methylheptadienol riecht mentholähnlich und zieht rasch Luft-O an. — *Octatrien*, C_8H_{12} , erhalten durch Erhitzen von Methyl-5-heptadien-1,5-ol-4 (15 g) mit 25 g KHSO_4 bei 70–100 mm auf dem Sandbade im CO_2 -Strome. 6,5 g KW-stoff ergaben bei der Dest. unter 96 mm: I. 0,6 g Kp. 78–82°, II. 2,1 g Kp. 82–83,5°, III. 0,65 g Kp. 83,5–85°. Fraktion I.: D_{11}^{20} 0,7891; $n_D = 1,51798$; $n_D = 1,52595$; $n_B = 1,54806$; $n_\gamma = 1,56939$ bei 14,7°. Fraktion II.: D_{10}^{20} 0,7938; $n_D = 1,52475$; $n_D = 1,53301$; $n_B = 1,55618$; $n_\gamma = 1,57854$ bei 15,3°. Fraktion III.: D_{11}^{20} 0,7965; $n_D = 1,52620$; $n_D = 1,53466$; $n_B = 1,55811$; $n_\gamma = 1,58114$ bei 15°. C_8H_{12} |₃ ber.: $M_\alpha = 37,469$ (gef. I. 41,686, II. 41,938, III. 41,868); $M_D = 37,742$ (gef. I. 42,222, II. 42,490, III. 42,430); $M_\beta - M_\alpha = 0,886$ (gef. I. 2,011, II. 2,083, III. 2,099); $M_\gamma - M_\alpha = 1,399$ (gef. I. 3,409, II. 3,530, III. 3,584). $E\Sigma$ für α : I. +3,905, II. +4,138, III. +4,073; für D : I. +4,148, II. +4,396, III. +4,341; für $\beta - \alpha$: I. +127%, II. +135%, III. +137%; für $\gamma - \alpha$: I. +144%, II. +152%, III. +156%. Octatrien ist sehr unbeständig, namentlich gegenüber SS_2 ; eine 2%ig. Lsg. von H_2SO_4 in Eg. polymerisiert den KW-stoff bei 40° in weniger als 1 Min. Bei der Reduktion von Octatrien mit Na und A. tritt Verharzung ein, es wurden nur geringe Mengen eines Reduktionsprod. vom Kp. 133–135° erhalten. Der KW-stoff addierte bei –29° 2Br unter B. eines öligen Bromids; das Öl absorbiert noch langsam 2 Atome Br; das resultierende Öl besaß Camphergeruch und absorbierte mit Schwierigkeit Br. Beim Erhitzen des KW-stoffs in äth. Lsg. mit Na auf 100° tritt keine Rk. ein, beim Erhitzen mit Na ohne Lösungsmittel tritt Polymerisation ein; das gebildete Prod. erinnerte an künstlichen Kautschuk, es war elastisch, transparent usw. und war l. in Bzl.; A. fällte aus der Bzl.-Lsg. ein weißes Pulver; an der Luft wurde das Prod. brüchig. Octatrien absorbiert sehr rasch O; eine ammoniakal. Ag-Lsg. wirkt auf den KW-stoff nicht ein, dagegen reduziert der KW-stoff alkoh. HgCl_2 unter B. von HgCl . Wahrscheinlich vermag Octatrien eine Isonitrosoverbindung zu liefern, ähnlich dem Cyclopentadien (vgl. THIELE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 666; 34. 68; C. 1901. I. 510); bei Einw. von Äthylnitrit und NaOC_2H_5 bildet sich ein fast farbloses Öl, l. in KOH mit rotbrauner Farbe, beim Ansäuern wird das farblose Öl wieder abgeschieden. Es ist unsicher, ob Octatrien mit Äthylnitrit reagiert; mit Ketonen in Ggw. von NaOC_2H_5 reagiert es nicht. — *Methyl-5-octadien-1,5-ol-4*, $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}:\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, B. analog aus α,β -Methyläthylacrolein und Allylbromid; Kp.₁₀ 85,5 bis 87°; D_{12}^{20} 0,8644; $n_D = 1,45867$; $n_D = 1,46177$; $n_B = 1,46963$; $n_\gamma = 1,47617$ bei 17,2°. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ |₂ $M_\alpha = 44,147$ (ber. 44,088); $M_D = 44,405$ (ber. 44,351);

$M_{\beta}-M_{\alpha} = 0,906$ (ber. 0,870); $M_{\gamma}-M_{\alpha} = 1,444$ (ber. 1,386). $E\Sigma$ für $\alpha + 0,004$, für $D + 0,004$, für $\beta-\alpha + 4^{\circ}$, für $\gamma-\alpha + 4^{\circ}$. Bei nochmaliger Dest. lieferte die Verb. eine Fraktion vom Kp.₁₇ 81–84° (D.^{18,5} 0,8654; $n_{\alpha} = 1,45746$; $n_{\beta} = 1,46872$; $n_{\gamma} = 1,47559$ bei 17,1°). $E\Sigma$ für $\alpha + 0,003$, für $\beta-\alpha + 7^{\circ}$, für $\gamma-\alpha + 8^{\circ}$; eine Fraktion vom Kp.₁₅ 84°, Kp.₇₈₄ 184–185° (D.^{18,5} 0,8659; $n_{\alpha} = 1,45876$; $n_{\beta} = 1,46951$; $n_{\gamma} = 1,47606$ bei 17,2°). $E\Sigma$ für $\alpha + 0,05^{\circ}$, für $\beta-\alpha + 2,2^{\circ}$, für $\gamma-\alpha + 2,9^{\circ}$ und eine Fraktion Kp.₁₅ 84–86° (D.^{18,5} 0,8662; $n_{\alpha} = 1,45926$; $n_{\beta} = 1,46910$; $n_{\gamma} = 1,47559$ bei 16,8°). $E\Sigma$ für $\alpha + 0,05^{\circ}$, für $\beta-\alpha - 6,5^{\circ}$, für $\gamma-\alpha - 3,8^{\circ}$.

Methyl-5-octatrien-1,3,5, $H_2C : CH : CH : C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$, wurde aus Methyl-octadienol nach derselben Methode hergestellt wie Octatrien. Die Fraktionen II. und III. des Methyl-octadienols lieferten ein Nonatrien vom Kp.₂₀ 79–84°, D.^{19,2} 0,8026, bezw. Kp.₃₈ 84–88°, D.^{19,4} 0,8024. Der KW-stoff lieferte bei der Dest. drei Fraktionen vom 1. Kp.₃₈ unter 85°, 2. Kp.₃₈ 85–87° und 3. Kp.₃₈ ca. 87°. Fraktion 1: $n_{\alpha} = 1,50873$; $n_D = 1,51584$; $n_{\beta} = 1,53568$; $n_{\gamma} = 1,55452$ bei 23°. $C_9H_{14} | \bar{F}_3$: $M_{\alpha} = 45,607$ (ber. 42,067); $M_D = 46,143$ (ber. 42,359); $M_{\beta}-M_{\alpha} = 2,017$ (ber. 0,956); $M_{\gamma}-M_{\alpha} = 3,404$ (ber. 1,513). $E\Sigma$ für $\alpha + 2,90$, für $D + 3,1$, für $\beta-\alpha + 111^{\circ}$, für $\gamma-\alpha + 125^{\circ}$. Fraktion 3: $n_{\alpha} = 1,52465$; $n_D = 1,53349$; $n_{\beta} = 1,55632$ bei 23,2°; $M_{\alpha} = 46,815$, $M_D = 47,473$; $M_{\beta}-M_{\alpha} = 2,341$. $E\Sigma$ für $\alpha + 3,89$, für $D + 4,19$, für $\beta-\alpha + 145^{\circ}$. Annähernde Kpp. der Fraktionen 1 bis 3: 162–164°, 164–166° und 166–167°. Nonatrien hat angenehmen Geruch und verhält sich chemisch dem Octatrien analog. Für die Gruppe $(CH_3)C(CH_3) : CH : CH : C(CH_3) : CH \cdot R$ berechnet Vf., basierend auf den Konstanten des Nonatriens: $E\Sigma_{\alpha} = +4,10$, $E\Sigma_D = +4,37$, $E\text{Disp. } \beta-\alpha = 136^{\circ}$, $\gamma-\alpha = 154^{\circ}$. — Bei *Alloocimen* ist zu unterscheiden zwischen der konstant bei 95° und 29 mm sd. Fraktion (Hauptmenge) u. der höher sd. Fraktion. Alloocimen vom Kp.₂₉ 95°: D.¹⁸ 0,8132; $n_D^{18} = 1,5358$. $C_{10}H_{16} | \bar{F}_3$: $M_D = 52,182$ (ber. 46,977). $E\Sigma = +3,83$. Später fand Vf.: $n_{\alpha} = 1,52963$; $n_D = 1,53895$; $n_{\beta} = 1,56096$; $n_{\gamma} = 1,58394$ bei 14°; $M_{\alpha} = 51,445$; $M_D = 52,107$; $M_{\beta}-M_{\alpha} = 2,516$; $M_{\gamma}-M_{\alpha} = 4,322$. $E\Sigma$ für $\alpha + 3,52$, für $D + 3,17$, für $\beta-\alpha + 145^{\circ}$, für $\gamma-\alpha + 165^{\circ}$. Alloocimen vom höchsten Kp.: $n_{\alpha} = 1,53673$ (1,53650); $n_D = 1,54558$ (1,54534); $n_{\beta} = 1,57020$ (1,56990); $n_{\gamma} = 1,59494$ (1,59457) bei 15,6°; $M_{\alpha} = 52,117$ (52,098), $M_D = 52,831$ (52,811); $M_{\beta}-M_{\alpha} = 2,674$ (2,669); $M_{\gamma}-M_{\alpha} = 4,606$ (4,598). $E\Sigma$ für $\alpha + 4,01$ (3,99), für $D + 4,30$ (4,29), für $\beta-\alpha + 160^{\circ}$, für $\gamma-\alpha + 183^{\circ}$.

Refraktometrische Konstanten der methylierten Butadiene. *Hexadien-2,4* (vergl. BRÜHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3713; C. 1908. II. 1917): Kp. 77–78°; D.^{12,5} 0,72732; $n_{\alpha} = 1,45133$; $n_D = 1,45591$; $n_{\beta} = 1,46800$; $n_{\gamma} = 1,47855$ bei 12,5°. $C_8H_{10} | \bar{F}_3$: $M_{\alpha} = 30,380$ (ber. 28,773); $M_D = 30,640$ (ber. 28,973); $M_{\beta}-M_{\alpha} = 0,990$ (ber. 0,653); $M_{\gamma}-M_{\alpha} = 1,570$ (ber. 1,028). $E\Sigma$ für $\alpha + 1,96$, für $D + 2,03$, für $\beta-\alpha 52^{\circ}$, für $\gamma-\alpha + 53^{\circ}$. — α,α -Dimethylbutadien, $(CH_3)_2C : CH : CH : CH_3$, Kp.₇₈₀ 73,9–74,8°; D.¹⁶ 0,7229; $n_{\alpha} = 1,44125$; $n_D = 1,44580$; $n_{\beta} = 1,45720$; $n_{\gamma} = 1,46755$ bei 13°. $C_8H_{10} | \bar{F}_3$: $M_{\alpha} = 29,883$ (ber. 28,773); $M_D = 30,149$ (ber. 28,973); $M_{\beta}-M_{\alpha} = 0,934$ (ber. 0,653); $M_{\gamma}-M_{\alpha} = 1,534$ (ber. 1,028). $E\Sigma$ für $\alpha + 1,36$, für $D + 1,44$, für $\beta-\alpha + 43^{\circ}$, für $\gamma-\alpha + 49^{\circ}$. — *Isopren* (Fraktion vom Kp.₇₈₈ 33,8–34,3°): D.¹⁶ 0,6849; $n_{\alpha} = 1,41818$; $n_D = 1,42245$; $n_{\beta} = 1,43371$; $n_{\gamma} = 1,44367$ bei 13°. $C_8H_{10} | \bar{F}_3$: $M_{\alpha} = 24,949$ (ber. 24,175); $M_D = 25,173$ (ber. 24,355); $M_{\beta}-M_{\alpha} = 0,809$ (ber. 0,582); $M_{\gamma}-M_{\alpha} = 1,323$ (ber. 0,914). $E\Sigma$ für $\alpha + 1,14$, für $D + 1,20$, für $\beta-\alpha + 39^{\circ}$, für $\gamma-\alpha + 45^{\circ}$. — β,γ -Dimethylbutadien, $CH_3 : C(CH_3) : C(CH_3) : CH_2$; D.¹⁶ 0,7304; $n_{\alpha} = 1,43486$; $n_D = 1,43866$; $n_{\beta} = 1,44972$; $n_{\gamma} = 1,45832$ bei 13°. $C_8H_{10} | \bar{F}_3$: $M_{\alpha} = 29,212$ (ber. 28,773); $M_D = 29,434$ (ber. 28,973); $M_{\beta}-M_{\alpha} = 0,865$ (ber. 0,653); $M_{\gamma}-M_{\alpha} = 1,362$ (ber. 1,028). $E\Sigma$ für $\alpha + 0,54$, für $D + 0,56$, für $\beta-\alpha + 33^{\circ}$, für $\gamma-\alpha + 34^{\circ}$. — *Ocimen* (vergl.

Vf., l. e.); die Konstanten wurden von neuem berechnet (vgl. EISENLOHR, Ztschr. f. physik. Ch. 75. 585; C. 1911. I. 624): D_{20}^{20} , 0,8007; $n_D^{18} = 1,4857$; $n_a = 1,48347$; $n_D = 1,48830$; $n_\beta = 1,50063$; $n_\gamma = 1,51183$ bei 14° . $C_{10}H_{16}F_2$: $M_a = 48,258$ (ber. 46,665); $M_D = 48,677$, bezw. 48,669 (ber. 46,977); $M_\beta - M_a = 1,452$ (ber. 1,027); $M_\gamma - M_a = 2,390$ (ber. 1,627). $E \Sigma$ für $\alpha + 1,17$, für $D + 1,25$, bezw. 1,24, für $\beta - \alpha + 41\%$, für $\gamma - \alpha + 47\%$. Für die Ansicht von EISENLOHR, Ocimen enthalte Alloocimen, fehlt der experimentelle Beweis. — Decan, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, dargestellt (I.) aus Ocimen nach SABATIER und SENDERENS: Kp.₇₆₀ 160—161°; D_{20}^{20} , 0,7289; $n_a = 1,40891$; $n_D = 1,41103$; $n_\beta = 1,41603$; $n_\gamma = 1,42089$ bei $18,2^\circ$. Decan, dargestellt (II.) aus Geraniol: Kp.₇₆₀ 160—161,5°; $n_a = 1,40945$; $n_D = 1,41162$; $n_\beta = 1,41659$; $n_\gamma = 1,42089$ bei $18,2^\circ$. M_a I. = 48,229, II. = 48,271; M_D I. = 48,450, II. = 48,497; $M_\beta - M_a$ I. = 0,738, II. = 0,740; $M_\gamma - M_a$ I. = 1,174, II. 1,184.

Zum Schluß beschreibt Vf. eine *Methode zur Verbrennung von leicht flüchtigen und schwer verbrennbaren Substanzen* mit Pb-Chromat, (Rec. trav. chim. Pays-Bas 36. 215—46. [6/10. 1916.], im Haag.) SCHÖNFELD.

C. J. Enklaar, *Über die Schmelzpunkte einiger Kohlenwasserstoffe, insbesondere von Dienen mit konjugierter Doppelbindung*. (Vgl. vorst. Ref.) Isopren erstarrt bei ca. -120° undeutlich kristallinisch, der F. konnte nicht scharf beobachtet werden. — β, γ -Dimethylbutadien wird unter -65° fest; bei -65° beginnt die Substanz fl. zu werden; bei -64° ist $1/4$, bei -63° $1/3$, bei -61° die Hälfte fl.; bei -54° war noch $1/3$ fest, bei -55° wird alles fl. — α, α -Dimethylbutadien wurde bei -70° kristallinisch; der F. konnte nicht scharf bestimmt werden. — Hexadien-2,4 wurde bei -66° halbfest; auch bei -79° erstarrte die Verb. nicht gänzlich. — Geraniolen, $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH_2$, erstarrt bei -70° . — Dihydroisopren wurde glasig. — Dimethyl-2,6-octan wird bei -70 bis -155° zunächst sirupös, dann glasig. — Octatrien, Kp.₉₆ 82—83,5°, schmolz bei -90 bis -85° , hauptsächlich bei -88° . — Nonatrien wurde bei -70° nicht fest. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 36. 247—49. [6/10. 1916].) SCHÖNFELD.

Georg Joachimoglu, *Über natürlichen und synthetischen Campher*. (Vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 80. 1; C. 1916. II. 408.) Nach einigen einleitenden Bemerkungen über die Gewinnung des natürlichen u. die Darst. des synthetischen Camphers bespricht Vf. zunächst die bisherigen Ergebnisse der pharmakologischen Unters. des d-, l- u. i-Camphers u. sodann die eigenen Unters. auf dem letzteren Gebiete. Es hat sich gezeigt, daß die 3 Campherarten weder bei den Verss. an Katzen, noch bei denen an isolierten Froschherzen einen Unterschied in ihrem pharmakologischen Verhalten qualitativer oder quantitativer Art erkennen lassen. Auch bezüglich der Wrkg. auf Bakterien sind Unterschiede nicht zu bemerken. Vom pharmakologischen Standpunkte aus ist also der synthetische Campher als gleichwertig mit dem natürlichen Prod. anzusehen. Die inzwischen gemachten klinischen Beobachtungen bestätigen, daß man auch mit dem synthetischen Campher am Krankenbett gleich günstige therapeutische Ergebnisse wie mit dem natürlichen Prod. erzielen kann. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 26. 427—55. [7/12.* 1916.] Berlin. Pharmak. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

G. A. Russell, *Das flüchtige Öl von Euthamia Caroliniana (L.) Greene*. Durch Wasserdampfdest. des kurz vor der Blüte geschnittenen Krautes von Euthamia Caroliniana (L.) GREENE (Familie der Compositae) werden 0,693% eines hellgelben, angenehm riechenden Öles erhalten. D_{20}^{20} , 0,8587, $n_D = 1,4805$, $\alpha_D^{23} = -10^\circ 48'$. Freie SS. sind nicht vorhanden, EZ. 6,35 = 2,10% Ester $(CH_3COOC_{10}H_{17})$, AZ.

25,3 = 7,01% Alkohol ($C_{10}H_{16}O$). 1 Vol. in 9 Vol. 70%ig. A. unter geringer Trübung l., in 6 Vol. 90%ig. A. klar l. Phenole sind nicht nachweisbar. Aldehyde sind mittels SCHIFFSchem Reagens nachweisbar. An gebundenen SS. sind wahrscheinlich Ameisensäure und Essigsäure vorhanden. 90% des Öles bestehen aus Terpenen. *Pinen* ist in geringer Menge vorhanden, die Hauptmenge der Terpene besteht aus *Dipenten*. Möglicherweise sind geringe Mengen Limonen vorhanden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1398—1402. Juli [2/5.] 1916. Washington, D. C. Bur. of Plant Industry.) STEINHORST.

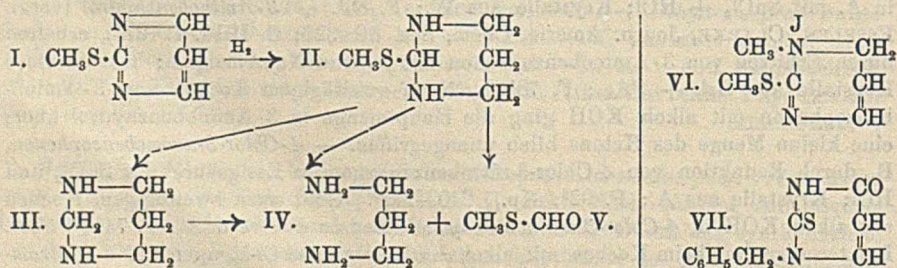
P. J. Montagne, Über die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Ketone. IV. Mitteilung. Über die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Halogenaminobenzophenone. (III. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2243; C. 1916. II. 1021.) Selbst zweitägiges Kochen von m-Aminobenzophenon mit alkoh. KOH führte nicht zur vollständigen Reduktion der Verb. Also bereits eine m-Aminogruppe übt auf die Wrkg. der alkoh. KOH einen verzögernden Einfluß aus. Die Einführung von Hlg. in Parastellung schwächt diesen Einfluß ab. Vf. fand kein unangegriffenes Halogenaminobenzophenon im 4-Chlor- u. 4-Brom-3-aminobenzophenon, im 4-Chlor- und 4-Brom-3'-aminobenzophenon und im 4,4'-Dichlor- und -Dibrom-3-aminobenzophenon. Bei 4-Chlor-3-amino- und 4,4'-Dichlor-3-aminobenzophenon war nur eine schwache Abspaltung von Hlg. zu konstatieren. Bei den Halogen-m-aminobenzhydrolen fand im allgemeinen bei Einw. der alkoh. KOH ein Ersatz des Hlg. durch H statt, ausgenommen 4-Chlor-3-aminobenzhydrol.

Experimentelles. 3-Nitrobenzophenon, dargestellt durch eintägiges Erhitzen von 93 g 3-Nitrobenzoylchlorid, 70 g $AlCl_3$, 60 ccm Bzl. und 150 ccm CS_2 auf 55°; Krystalle aus A.; F. 95°; Kp.₁₈ 234°. — 3-Aminobenzophenon, aus der Nitroverb. in A. mit $SnCl_2$ + HCl; Krystalle aus W.; F. 86°. — 3-Aminobenzhydrol (vergl. ESSELEN, CLARKE, Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 322; C. 1914. I. 1277), erhalten durch Erhitzen von 3-Aminobenzophenon mit A. und Na-Amalgam; fast farblose Krystalle aus Bzl. + PAe.; F. 78 $\frac{1}{4}$ °. Nach zweitägigem Kochen von 3-Aminobenzophenon mit alkoh. KOH ging die Hauptmenge in 3-Aminobenzhydrol über; eine kleine Menge des Ketons blieb unangegriffen. — 4-Chlor-3-aminobenzophenon, B. durch Reduktion von 4-Chlor-3-nitrobenzophenon in Essigsäure mit $SnCl_2$ und HCl; Krystalle aus A.; F. 92°; Kp.₁₄ 240—241°. Geht nach zweitägigem Kochen mit alkoh. KOH in 4-Chlor-3-aminobenzhydrol (Nadeln aus verd. A.; F. 74 $\frac{3}{4}$ °) über. Letzteres spaltet beim Kochen mit alkoh. KOH minimale Cl-Mengen ab. — 4-Brom-3-aminobenzophenon, B. analog aus 4-Brom-3-nitrobenzophenon (vgl. Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2273; C. 1916. II. 1023); F. 85°; Kp.₁₇ 254,5°; monokline, prismatische, hellgelbe Krystalle aus A. (JAEGGER). Geht bei Einw. von alkoh. KOH in 4-Brom-3-aminobenzhydrol (Krystalle aus verd. A., F. 78,5°) über. Letzteres liefert nach zweitägiger Einw. alkoh. KOH einen beträchtlichen Nd. mit $AgNO_3$. — 4-Chlor-3'-aminobenzophenon, B. analog aus 4-Chlor-3-nitrobenzophenon in Essigsäure mit $SnCl_2$ und HCl; Krystalle aus A.; F. 116,5°; Kp.₁₀ 235—237° unter geringer Zers. Geht nach zweitägigem Kochen mit alkoh. KOH in 4-Chlor-3'-aminobenzhydrol (F. 92°, aus Bzl. + PAe.) über. $AgNO_3$ liefert mit dem Reaktionsprod. einen beträchtlichen Nd. 4-Chlor-3'-aminobenzhydrol spaltet nach zweitägiger Einw. von alkoh. KOH wenig Cl ab. — 4-Brom-3'-aminobenzophenon, B. analog aus 4-Brom-3-nitrobenzophenon; Krystalle aus A.; F. 135°; Kp.₁₁ ca. 250° unter geringer Zers. Die Verb. liefert nach zweitägigem Kochen mit alkoh. KOH einen starken Nd. mit $AgNO_3$; aus dem Reaktionsprod. wurde 4-Brom-3'-aminobenzhydrol (F. 87 $\frac{1}{4}$ ° aus Bzl.) isoliert. Letzteres gab nach Einw. von alkoh. KOH einen schwachen Nd. mit $AgNO_3$. — 4,4'-Dichlor-3-aminobenzophenon gab nach zweitägigem Kochen mit alkoh. KOH einen kleinen Nd. mit $AgNO_3$; das Reaktionsprod.

war 4,4'-Dichlor-3-aminobenzhydrol (Krystalle aus Bzl. + PAe.; F. 94°). Letzteres gibt nach Einw. alkoh. KOH mit AgNO₃ eine schwache Rk. — 4,4'-Dibrom-3-aminobenzophenon, B. analog aus der Nitroverb.; Krystalle aus A.; F. 149³/₄°. Spaltet nach zweitägigem Kochen mit alkoh. KOH ziemlich bedeutende Cl-Mengen ab; aus dem Reaktionsprod. wurde 4,4'-Dibrom-3-aminobenzhydrol (F. 116³/₄° aus verd. A.) isoliert. Letzteres gibt nach zweitägigem Kochen mit alkoh. KOH eine schwache Rk. mit AgNO₃. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 36. 258—70. [20/10. 1916.] Chem. Lab. Univ. Leyden.) SCHÖNFELD.

G. Heller, *Über neue Isomeriefälle.* (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 415—16. 28/11. 1916. — C. 1917. I. 210.) FÖRSTER.

Treat B. Johnson und A. Willard Joyce, *Untersuchungen über Pyrimidine.* Teil 78. *Die Reduktion von 2-Mercapto-6-chlorpyrimidin.* (Teil 77: Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2591; C. 1916. I. 512.) JOHNSON u. JOYCE (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2151; C. 1916. I. 160) erhielten durch Reduktion von 2-Mercapto-6-chlorpyrimidin das entsprechende 2-Mercaptopyrimidin. Verb., die Methyl-, bezw. Äthylmercaptogruppen, in der 2-Stellung des Pyrimidinringes enthalten, ergeben bei der Reduktion gute Ausbeuten. 2-Benzylmercapto-6-chlorpyrimidin ist hergestellt, dasselbe konnte nicht reduziert werden. Werden Basen des 2-Methylmercaptopyrimidintyps mit Na in A. behandelt, so tritt nicht nur intermediär völlige Reduktion zum Hexahydroderivat ein, sondern Aufspaltung des Pyrimidinringes in Trimethylen-diamin und Methylmercaptan. Der andere mögliche Weg, die B. des S-freien Pyrimidins (III.) und dessen Aufspaltung in Formaldehyd u. Trimethylen-diamin konnte nicht festgestellt werden. Der Reaktionsverlauf dürfte folgender sein:



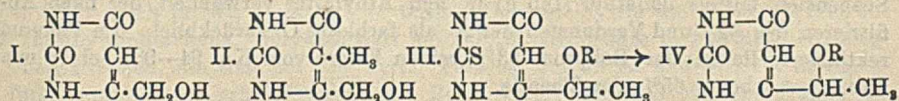
Eine Erhöhung der Basizität des Pyrimidinmoleküls wird durch Umwandlung des 2-Mercapto-6-oxypyrimidins in das 2-Mercapto-6-chlorpyrimidin und das zugehörige 2-Mercaptopyrimidin erreicht. Die Oxypyrimidine sind äußerst schwache Basen und besitzen saure Eigenschaften infolge des Vorhandenseins der CO—NH-Gruppe. Die 2-Mercaptochlorpyrimidine, sowie die zugehörigen 2-Mercaptopyrimidine sind unl. in Alkalien, sie enthalten keinen ionisierbaren H u. bilden mit SS. Salze, die unstabil sind und in wss. Lsg. dissoziieren. Die 2-Mercaptopyrimidine bilden mit Alkylhaliden charakteristische Additionsprod.

Experimenteller Teil. 2-Methylmercaptopyrimidin, C₅H₆N₂S = I. 2-Methylmercapto-6-chlorpyrimidin, erhalten durch Einw. von POCl₃ auf 2-Methylmercapto-6-oxypyrimidin, wird in Portionen von 20 g mit 40 g Zinkstaub, 100 ccm A. + 100 ccm W. reduziert. Kp.₁₄ 99—100°. Farbloses Öl, dessen Geruch an Pyridin und Chinolin erinnert. An der Luft tritt langsam Verfärbung ein. Mit Dampf flüchtig. Die wss. Lsg. ist neutral. 1 Tl. der Base löst sich in 20 Tln. k. W. Gibt mit SS. Salze. — *Hydrochlorid*, C₅H₆N₂S·HCl. Nadeln vom F. 147°. — *Hydrobromid*, C₅H₆N₂S·HBr. Aus absol. A. rechtwinklige Prismen vom F. 187°.

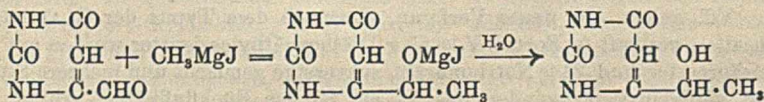
— Mit Methyljodid (2 g auf 1 g Base) resultiert das *1,1-Methyljodid-2-methylmercaptopyrimidin*, $C_8H_9N_2SJ$ = VI. Aus absol. A. unregelmäßige, prismatische Nadeln oder Stäbchen vom F. 146–147°. Sll. in W. Konz. H_2SO_4 spaltet Jod ab, mit verd. Alkali wird Methylmercaptan entwickelt. — Analog resultiert *1,1-Methyljodid-2-äthylmercaptopyrimidin*, $C_7H_{11}N_2SJ$. Nadeln (aus absol. A.) vom F. 135°. — *Trimethyldiamin*, $C_3H_{10}N_2$, resultiert bei der Reduktion von 2-Äthylmercaptopyrimidin mit Na in A. — Das *Hydrochlorid der Base*, $C_8H_{10}N_2 \cdot 2HCl$, gibt aus 25%ig. A. schöne, durchscheinende Prismen vom F. 242–243°. — Bei der Einw. von Benzylchlorid auf 2-Thiouracil wird neben 2-Benzylmercapto-6-oxypyrimidin in 5–10%ig. Ausbeute *2-Benzylmercapto-3-benzyl-6-oxypyrimidin*, $C_{18}H_{16}ON_2S$, erhalten. Aus A. flache, farblose Prismen vom F. 144–145°. Sll. in A. u. Ä. Unl. in W., wss. Alkali u. SS. — *2-Thio-3-benzyl-6-oxypyrimidin*, $C_{11}H_{10}ON_2S$ = VII. B. durch Lösen von 2 $\frac{1}{2}$ g der vorst. Verb. in 100 cem konz. HCl u. Einengen zur Trockne. Aus h. A. Platten vom F. 231°. — Durch Entsulfurieren mit Chloressigsäure wird *2,6-Dioxy-3-benzylpyrimidin* aus A., F. 173–174°, erhalten. — *2-Benzylmercapto-6-chlorpyrimidin*, $C_{11}H_9N_2SCl$. B. durch 5 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen von 45 g 2-Benzylmercapto-6-oxypyrimidin mit 25 cem $POCl_3$. Kp.₁₈ 210°. Lange Prismen vom F. 48 bis 49°. L. in Ä., A. u. Bzl. Unl. in W., verd. SS. und Alkalien, mit konz. HCl tritt Hydrolyse zu Uracil ein. Mit Zinkstaub und Zinkamalgam konnte keine Reduktion erzielt werden. Mit HJ wird das *Hydrojodid*, $C_{11}H_9N_2SCl \cdot HJ$, gebildet. F. 136°. Unl. in Ä., CCl_4 u. Bzl., wl. in Aceton u. sll. in absol. A. Mit W. tritt Hydrolyse ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1385–92. Juli [20/5.] 1916. New Haven, Conn. YALE Univ. SHEFFIELD Chem. Lab.) STEINHORST.

Treat B. Johnson und Leonard H. Cretcher jr., Untersuchungen über Pyrimidine. Teil 79. *Die Synthese von Thymin-4-aldehyd.* (78. Abhandl. vgl. vorst. Ref.) Von den einfachsten Pyrimidinnucleosiden, die einen einfachen primären Alkohol in der 4-Stellung enthalten, sind bisher das Uracilderivat (I.) und das Thyminderivat (II.) dargestellt. Das Verf., das JOHNSON u. CHERNOFF (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1742; C. 1914. II. 992) zum Uracilnucleosid führte, beruht auf der Kondensation von Äthyl-γ-äthoxyacetat mit Thioharnstoff, wobei das 2-Thio-4-äthoxymethyl-6-oxypyrimidin entsteht, das leicht in die entsprechende Oxyverb. übergeführt werden kann. — Um analoge Nucleoside mit sekundärer Alkoholgruppe darzustellen, wurden Ester vom Typus III. entstanden.

$CH_3 \cdot \underset{\text{OR}}{\text{CH}} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ Typus mit Thioharnstoff kondensiert, wobei in normaler Weise Verb. vom Typus III. entstanden. Die hieraus leicht durch Chloressigsäure einw. entstehende Verb. IV. ließ sich jedoch in keiner Weise zu dem entsprechenden Alkohol hydrolysieren; es entstanden hierbei später zu beschreibende cyclische Verb. neuartigen Charakters.



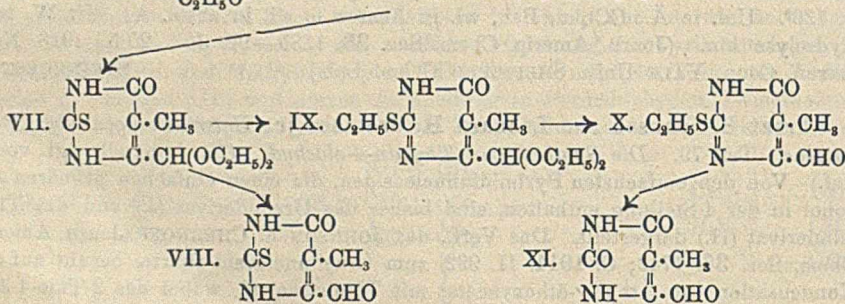
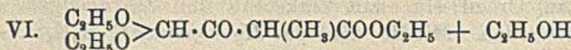
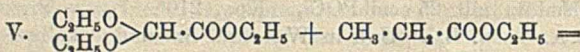
Da Aussicht vorhanden ist, die gewünschten Verb. aus den entsprechenden Aldehyden mit Hilfe der GRIGNARDSchen Rk. zu erhalten nach dem Schema:



wurde die Synthese des *Thymin-4-aldehyds* in Angriff genommen, nachdem schon

früher der entsprechende Uracil-4-aldehyd dargestellt war (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2144; C. 1916. I. 159). Das Verf. beruht darauf, daß Äthyl- γ -diäthoxyacetoacetat mit Thioharnstoff normal reagiert unter Bildung des Diäthylacetats des 2-Thiopyrimidins, das sich leicht in den Aldehyd des 2-Thiouracils überführen läßt. — Analog gestaltet sich die Darst. des 2-Thiodyminaldehyds. Ausgangsmaterial ist das in α -Stellung methylierte Äthyl- γ -diäthoxyacetoacetat (VI.), das, wie Vf. fanden, sich in guter Ausbeute durch CLAISENSCHE Kondensation von Äthyl-diäthoxyacetat mit Äthylpropionat (V.) darstellen läßt. Mit Thioharnstoff bildet es das Acetal des 2-Thiothymin-4-aldehyds (VII.). Mit S. erwärmt, geht diese Verb. leicht in den 2-Thiothymin-4-aldehyd (VIII.) über.

Um zum entsprechenden Thyminaldehyd zu gelangen, wurde analog wie beim Uracilderivat verfahren. Das Acetal (VII.) läßt sich leicht mittels Bromäthyl am Schwefel alkylieren (I.) und liefert eine Verb. (IX.), die schon durch Essigsäure in der Kälte in den entsprechenden Aldehyd (X.) übergeht, durch Erwärmen mit HCl aber auch die Mercaptogruppe in 2 durch Sauerstoff ersetzen läßt, und so zum Thymin-4-aldehyd führt.



Experimentelles. Äthyl-diäthoxyacetat, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Darst. Zu einer am Rückflußkühler erhitzten Lsg. von 3 Mol. (56,2 g) Na in 800 cem absol. A. wurde 1 Mol. (105 g) Dichloressigsäure allmählich zugefügt. Das sich ausscheidende NaCl wurde abfiltriert, die Lsg. nochmals 3 Stdn. erhitzt und wieder von weiterem NaCl filtriert. Die alkoh. Lsg. des Na-Salzes der Diäthoxyessigsäure wurde unter vermindertem Druck zu einer dunklen M. eingedampft und diese in wss. Lsg. in der Kälte mit k. AgNO_3 -Lsg. (145 g AgNO_3 in 200 cem W.) versetzt. Das voluminöse Silbersalz, vereinigt mit der eingedampften Mutterlauge, wurde in äth. Suspension mittels Jodäthyl (145 g) in den Äthylester verwandelt, der nach Abfiltrieren des AgJ und Verdunsten des Ä. als farbloses Öl zurückblieb. Im Vakuum rektifiziert, liefert das Rohprod. 93 g reinen Esters vom Kp. 94—98° bei 19 mm Druck. Ausbeute 65% der Theorie.

Äthyl- α -methyl- γ , γ -diäthoxyacetoacetat, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (Formel VI.). Dieser Ester ist schon von DAKIN u. DUDLEY (Journ. Chem. Soc. London 105. 2453; C. 1915. I. 37) dargestellt durch Erhitzen des Na-Salzes von Äthyl-diäthoxyacetoacetat mit Jodmethyl. Vf. geben ein neues Verf. an, das nach dem Typus der CLAISENSCHEN Kondensation verläuft (s. Formel V.). 65 g Diäthoxyäthylestergester werden mit 110 g Propionsäureester und 24 g Natriumdraht sukzessive gemischt und mehrere Stunden bis zum völligen Verschwinden des Na auf 80° am Rückflußkühler erhitzt. Aus der mit Eiswasser versetzten Lsg. entfernte Ätherextraktion die Hauptmenge der

nicht veränderten Ester, aus der wss. Lsg. wurde dann nach Ansäuern das Kondensationsprod. durch Ausschütteln mit Ä. erhalten und durch Fraktionierung im Vakuum gereinigt. Bei 18 mm Druck und 140° destillierten 60 g der öligen Verb., entsprechend 70% der Theorie, berechnet auf angewandten Diäthoxyessigester.

2-Thio-4-diäthoxymethyl-5-methyl-6-oxypyrimidin, $C_{10}H_{16}O_3N_2S$ (Formel VII). 9 g Na in 200 ccm absol. A. gelöst, dazu 40 g Thioharnstoff und 51 g des vorher beschriebenen β -Ketonesters. Nach 6-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade wird der A. verdunstet, der Rückstand mit W. aufgenommen und mit Essigsäure angesäuert. Das ausfallende Öl kristallisiert schnell. Aus h. 50%ig. A. umkristallisiert, erhält man 39 g reiner Substanz, in großen Blöcken kristallisierend. F. 119 bis 120°, wl. in W., sl. in A.

2-Thio-5-methyl-6-oxypyrimidin-4-aldehyd (2-Thiothyminaldehyd), $C_8H_8O_2N_2S$ (Formel VIII). Aus dem vorher beschriebenen Acetal durch Hydrolyse mit HCl. Ausbeute quantitativ. Das nach Verdampfen der HCl zurückbleibende Pulver ist hellgelb gefärbt, F. 232° unter Zers., l. in h. W., A., Essigsäure, in verd. HCl leichter als in W. Wenn aus letzterer langsam kristallisiert, enthält der Aldehyd 1 Mol. Krystallwasser. Aus A. kristallisiert farblos, beim Erhitzen wieder gelb werdend, F. 232—233°. Reduziert ammoniakalische Silberoxydls., aber nicht FEHLINGSche Lsg. — *2-Thiothyminaldehydphenylhydrazon*. Kristallisiert aus Eg. in langen, prismatischen Nadeln, die bei 265° dunkel werden, bei 287° unter Zers. schm. Unl. in W., swl. in A. — *Oxim des 2-Thiothyminaldehyds*. Eine natronalkal. Lsg. des Aldehyds gibt mit Hydroxylaminchlorhydrat bei Zimmertemp. nach 12 Stdn. das Na-Salz des Oxims als weißes Pulver. Durch Ansäuern mit Eg. wird es in das freie Oxim umgewandelt, das aus Eg. in hexagonalen Platten kristallisiert. F. 233°, swl. in h. A. und Eg., fast unl. in h. W. — *Anil des 2-Thiothyminaldehyds*. Durch mehrstündiges Erhitzen des Aldehyds mit Anilin. Gelbe Verb., unl. in W. und A., swl. in Eg. Kristallisiert aus letzterem in gelben, hexagonalen Platten. Zers. bei 274°.

2-Äthylmercapto-4-diäthoxymethyl-5-methyl-6-oxypyrimidin, $C_{12}H_{21}O_3N_2S$ (Formel IX). Beim Erhitzen von 20 g des 2-Thiothyminaldehyds, in 250 ccm absol. A. bei Ggw. von 1,9 g Na gelöst, mit 15 g Bromäthyl, bis die Lsg. neutral reagiert. Die filtrierte und auf 25 ccm konz. Lsg. wird mit W. gefällt; das ausfallende Öl kristallisiert schnell. Ausbeute 22 g, theoretisch. Sl. in A. und Eg., wl. in W. Kristallisiert aus 50%ig. A. in langen Nadeln. F. 100°.

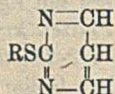
2-Äthylmercapto-5-methyl-6-oxypyrimidin-4-aldehyd, $C_8H_{10}N_2O_2S$ (Formel X). Beim Eindampfen des vorher beschriebenen Acetals mit 50%ig. Essigsäure. Weißes Prod., wl. in h. W., ll. in A. und Essigsäure. Kristallisiert aus A. in langen Nadeln. F. 186°. Reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht und ammoniakalische Silberoxydls. erst bei längerem Erhitzen. — *Phenylhydrazon*. Aus A. in Nadeln kristallisierend, die Tendenz zu Rosettenbildung zeigen. Erweicht bei 201°, zers. sich bei 238°. Swl. in W., l. in Eg. — *Oxim*. Dargestellt wie die analoge Verb. des 2-Thiothyminaldehyds. Kristallisiert aus 60%ig. Essigsäure in gewundenen, länglichen Prismen, die sich bei 235° zers. Farblos, unl. in A. und W., sl. in Eg. — *Anil* konnte nicht erhalten werden. Beim Vers. wird die Mercaptogruppe als Äthylmercaptan abgespalten.

2,6-Dioxy-5-methylpyrimidin-4-aldehyd (Thymin-4-aldehyd), $C_8H_8O_3N_2 + 1H_2O$ (Formel XI). In quantitativer Ausbeute beim 48-stdg. Erhitzen des Acetals des 2-Äthylmercapto-4-thyminaldehyds (Formel X) mit HCl. Nach dem Verdampfen der Lsg. hinterbleibt ein weißes Pulver vom F. 205°. Kristallisiert aus verd. HCl in gewundenen, prismatischen, zu Rosetten vereinigten Nadeln oder in hexagonalen Platten mit 1 Mol. Krystallwasser; aus absol. A. mit 1 Mol. Krystallalkohol. Reduziert sowohl FEHLINGSche Lsg., als ammoniakalische Silberoxydls. L. in Eg.

und in W. F. der reinen Substanz 212—213°. — *Phenylhydrason*. Gelbe, vielfach zu Rosetten vereinigte Nadeln. Zers. bei 272° ohne vorheriges Schmelzen. Wl. in A. und W., l. in Eg. — *Oxim*. Präpariert wie die vorigen. Krystallisiert aus Eg. in länglichen, vierseitigen Platten. Zers. bei 257°. Swl. in Essigsäure, unl. in A. und W. — *Anil*. Aus Eg. in langen, gelben Nadeln krystallisierend. Erweicht bei 265°, zers. sich bei 272°. Unl. in W. und A. (Journ. of Biol. Chem. 26. 99 bis 113. August [6/6.] 1916. New Haven. SHEFFIELD Chem. Lab., YALE Univ.)

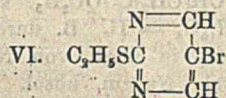
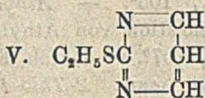
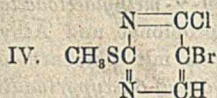
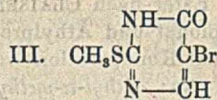
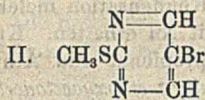
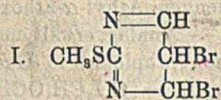
RIESSER.

Treat B. Johnson und A. Willard Joyce, *Untersuchungen über Pyrimidine*. Teil 80. *Der Mechanismus der Einwirkung von Brom auf 2-Mercaptopyrimidine*. (Teil 79: vgl. vorsteh. Ref.) 6-Oxypyrimidine in Form von Uracil, 2-Methylmercapto-6-oxypyrimidin oder Isocytosin geben mit Halogenen (Cl, Br, J) Prodd., die ein Halogenatom im Pyrimidinring enthalten. Das Halogen tritt in Stellung 5 ein. Ist die Fünfstellung durch Alkyl ersetzt wie bei Thymin, so tritt Halogen in die nicht substituierte 4-Stellung ein oder auch in die Seitenkette. Wahrscheinlich verlaufen diese Reaktionen so, daß 2-Atome Brom an die Doppelbindung zwischen der 4,5-Stellung addiert werden, und dann 1 Mol. HBr abgespalten wird, unter B. der 5-Halogenpyrimidine. Die Einw. von Halogenen auf 2-Mercaptopyrimidine ist bisher nicht untersucht. Die Einw. von Brom auf 2-Oxy-4,6-dimethylpyrimidin ist von EVANS (Journ. f. prakt. Ch. 48. 489) u. STARK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 708; C. 1909. I. 1245) untersucht. Während das von STARK untersuchte Pyrimidin in tautomerer Form reagieren kann, ist dies bei den 2-Mercaptopyrimidinen der nebenstehenden allgemeinen Form nicht möglich. Es ist die Einw. von Brom auf 2-Äthyl- (u. 2-Methyl-)mercapto-pyrimidin untersucht. Die erhaltenen Bromadditionsprodd. stellen eine neue Klasse von Dihydropyrimidinen dar. Mit Aceton resultieren aus den bromierten Prodd. die bromwasserstoffsäuren Salze der Ausgangsmaterialien. Durch Erwärmen unter Druck resultieren aus den Halogenadditionsprodd. halogenisierte Mercaptopyrimidin, die Brom in Stellung 5 des Pyrimidinringes enthalten.



Experimenteller Teil. *2-Methylmercapto-4,5-dibromdihydropyrimidin*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{SBr}_2$ = I. B. durch Lösen von 2 g 2-Methylmercapto-pyrimidin (vgl. vorstehendes Referat) in 20 ccm CCl_4 und Zusatz von 3,5 g Brom in 20 ccm CCl_4 . Rote Nadeln, die gegen Feuchtigkeit und Erwärmen sehr instabil sind. Unl. in CCl_4 , Bzl. und Ä. Mit W., Alkali oder Säure leicht zersetzbar unter B. des 2-Methylmercapto-pyrimidins, F. 65—75°. Durch Einw. von Aceton resultiert das HBr-Additionsprod. des 2-Methylmercapto-pyrimidins, $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{S}\cdot\text{HBr}$. Aus absol. A., F. 188° (unter Zers.). Das Pt-Salz der freien Base hat den F. 207—208° (unter Zers.). — *2-Methylmercapto-5-brompyrimidin*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{SBr}$ = II. 4 g 2-Methylmercapto-pyrimidin werden in 20 ccm CCl_4 mit 5 g Br in 20 ccm CCl_4 10 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 100° erwärmt. Das gebildete, in CCl_4 unl. Öl wird mit Ä. versetzt, wodurch das HBr-Salz des 2-Methylmercapto-5-brompyrimidins vom F. 205 bis 206° erhalten wird. Aus dem Ä. resultiert das freie Pyrimidin. Aus verd. A. oder Aceton u. W. transparente Platten vom F. 64—65°. Unl. in W., verd. Alkali und verd. SS., l. in A., Ä. und Aceton. Wird die Rk. bei 125—135° (4 Stunden) ausgeführt, so wird mehr Hydrobromid gebildet. — *2-Methylmercapto-5-brom-6-oxypyrimidin*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{ON}_2\text{SBr}$ = III. 10 g 2-Methylmercapto-6-oxypyrimidin werden in 60 ccm Eg. mit 11,2 g Brom in 20 ccm Eg. langsam versetzt. Nach 2 Stdn. wird filtriert. Aus A. Nadeln vom F. 239° (unter Zers.). — *2-Methylmercapto-5-brom-6-chlorpyrimidin*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{SClBr}$ = IV. B. durch Einw. von 25 ccm Phosphoroxchlorid auf 9 g des vorstehenden Mercaptopyrimidins (III.) durch 2-stünd. Erwärmen auf 125°. Aus Ä. Nadeln vom F. 44°. Durch Reduktion mit Zinkstaub in verd.

A. resultiert 2-Methylmercapto-5-brompyrimidin (II.). Nadeln vom F. 65°. — 2-Äthylmercaptopyrimidin, $C_6H_8N_2S = V$. Das Hydrobromid, $C_6H_8N_2S \cdot HBr$, vom F. 140 bis 141° resultiert durch Einw. von Aceton auf das Dibromadditionsprodukt aus 2-Äthylmercaptopyrimidin in CCl_4 . Das Dibromprod. stellt ein Öl dar (vgl. JOHN-

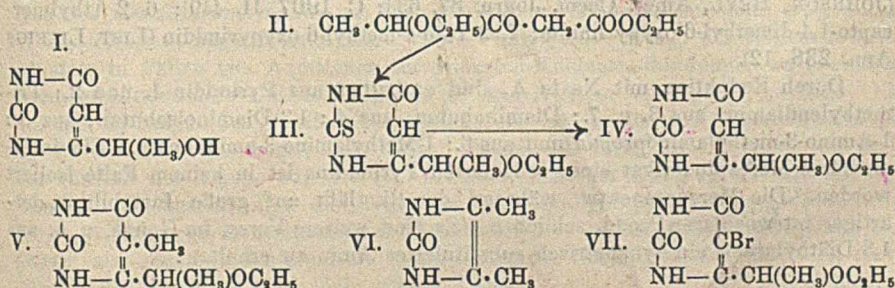


SON, JOYCE, l. c.). — 2-Äthylmercapto-5-brompyrimidin, $C_6H_7N_2SBr = VI$. B. durch Erwärmen von 2-Äthylmercaptopyrimidin mit Br in CCl_4 für 10 Stunden im geschlossenen Rohr auf 125–130°. Aus h. verd. A. Nadeln vom F. 43–45°. Hydrobromid. Nadeln vom F. 180° unter Zers. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1557 bis 1566. August. [17/6.] 1916. New Haven. Conn. YALE Univ. SHEFFIELD Chem. Lab.)

STEINHORST.

Treat B. Johnson und Sidney E. Hadley, *Untersuchungen über Pyrimidine*.

Teil 81. *Sekundäre Pyrimidinnucleoside und ihr einheitliches Verhalten bei der Hydrolyse*. (Teil 80 s. vorst. Ref.) Die Unters. beschäftigt sich mit *Pyrimidinnucleosiden*, die in Stellung 4 des Pyrimidinringes Alkoholgruppen enthalten. Während *Uridin* bei der Hydrolyse mit SS. in Uracil und einen Zucker zerfällt, wird bei der Einw. von SS. auf das sekundäre Nucleosid (I.) keine Spaltung in Uracil und Acetaldehyd erhalten, sondern es tritt Spaltung in CO_2 und ein krystallinisches, basisches Prod. der Zus. $C_6H_8ON_2$ und unbekannter Konstitution ein. Zur Herst. des Nucleosids (I.) ist das Äthylätherderivat hergestellt: Es wird Äthyl- γ -äthoxy- γ methylacetoacetat (II.) mit Thioharnstoff zu dem 2-Thiopyrimidin (III.) kondensiert, durch Entschwefeln resultiert der Nucleosidäther (IV.). Mit Hydrobrom- und Hydrojodwasserstoffsäure verläuft die Rk. mit dem Äther (IV.) nicht analog den primären Nucleosiden unter B. von Alkylhalid und dem freien Nucleosid (I.); es wird in saurer Lsg. aus dem gebildeten freien Nucleosid (I.) CO_2 unter B. von $C_6H_8ON_2$ abgespalten. Der gesamte gebildete CO_2 -Gehalt entspricht etwa einem Sechstel des gesamten C-Gehaltes des Nucleosids (I.). Die Unterss. über den entsprechenden Nucleosidäther des Thymins (V.) sind noch nicht völlig abgeschlossen. Vielleicht kommt dem Körper $C_6H_8ON_2$ die Konstitution eines 2-Oxy 4,5 dimethylimidazols (VI.) zu. Dies von KUNNE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2040) und H. BILTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4801; C. 1908. I. 372) beschriebene Imidazol soll hergestellt und mit dem erhaltenen Körper $C_6H_8ON_2$ verglichen werden. Es sind weitere Unterss. über Pyrimidinnucleoside im Gange.

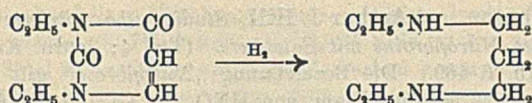


Experimenteller Teil. *Äthyl- α -methyl- γ -methyl- γ -äthoxyacetoacetat*, $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3CH(OC_2H_5)COCH(CH_3)COOC_2H_5$. B. mittels der REFORMATSKYSchen Rk. durch Kondensation von Äthyl- α -äthoxypropionat und Äthyl- α -brompropionat bei Ggw. von Zinkamalgame in sehr geringer Ausbeute. In besserer Ausbeute wird der Ester nach CLAISEN durch Kondensation molekularer Mengen Äthyl- α -äthoxypropionat und Äthylpropionat mit Na erhalten. Kp_{14} 114°. — Analog erhält man durch Kondensation von Äthylpropionat und Äthyl- α -methoxypropionat in Ggw. von Na: *Äthyl- α -methyl- γ -methyl- γ -methoxyacetoacetat*, $C_9H_{16}O_4 = CH_3CH(OCH_3)COCH(CH_3)COOC_2H_5$ vom Kp_{14} 105°. — *Äthyl- γ -äthoxy- γ -methylacetoacetat*, $C_9H_{16}O_4 = II$. B. durch Kondensation von Äthyl- α -äthoxypropionat und Äthylacetat in Ggw. von Na. Kp_{16} 107°. — Durch $\bar{\bar{}}$ Kondensation mit Thioharnstoff durch Na in absol. A. erhält man: *2-Thio-4-(α -äthoxyäthyl)-6-oxypyrimidin*, $C_8H_{12}O_2N_2S = III$. Aus h. W. dicke Prismen vom F. 206—208°. — *2,6-Dioxy-4-(α -äthoxyäthyl)-pyrimidin*, $C_8H_{10}O_4N_2 = IV$. B. durch Entsulfurieren des vorstehenden Thiohydantoinis mit Chloressigsäure. Aus h. W. farblose, verlängerte Prismen vom F. 184—186°. — Durch $\bar{\bar{}}$ Bromieren in Eg. wird *2,6-Dioxy-4-(α -äthoxyäthyl)-5-brompyrimidin*, $C_8H_{11}O_4N_2Br = VII$, gebildet. Aus h. W. flache Prismen vom F. 206°, sll. in A. — *Verb. $C_8H_8ON_2$* . B. durch Erwärmen von 2,6-Dioxy-4-(α -äthoxyäthyl)-pyrimidin mit HBr oder HJ auf 130—140° unter B. von CO_2 . Nach dem Vertreiben der überschüssigen S. wird mit wenig W. aufgenommen. Aus h. W. Platten oder mißgestaltete Prismen; ein Teil ist an HBr gebunden und wird mit NH_3 frei erhalten. Bei 280° tritt Braunfärbung ein, bis 300° ist kein Schmelzen bemerkbar. Die mit beiden SS. erhaltenen Prodd. sind völlig identisch. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1844—53. September [28/6.] 1916. New Haven, Conn. YALE Univ. SHEFFIELD Chem. Lab.)

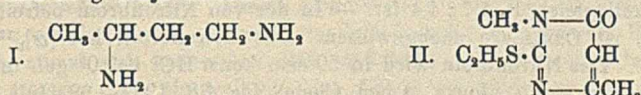
STEINHORST.

Treat B. Johnson und A. Willard Joyce, *Untersuchungen über Pyrimidine*. Teil 82. *Die Synthese von 1,3-Diaminen durch Reduktion von 2-Mercapto-6-oxypyrimidinen*. (Teil 81: s. vorsteh. Referat.) Die Aufspaltung des Pyrimidinringes durch Behandlung mit Na in A. hat BYK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1917; C. 1903. II. 208) zur B. von 1,3-Diaminobutan aus 4-Methylpyrimidin geführt, JOHNSON und JOYCE (vgl. Teil 78, S. 578) haben aus 2-Mercapto-6-chlorpyrimidinen 1,3-Diamine erhalten. Es ist die Einwirkung von Na und A. auf sechs 2-Mercapto-6-oxypyrimidine und auf eine 2-Thioverbindung untersucht, und zwar auf 1. 2-Methylmercapto-6-oxypyrimidin (WHEELER MERRIAM, Amer. Chem. Journ. 29. 483; C. 1903. I. 1308); 2. 2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin (JOHNSON, Mc COLLUM, Journ. of Biol. Chem. 1. 44; C. 1906. II. 889); 3. 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin (JOHNS, Amer. Chem. Journ. 40. 351; C. 1908. II. 1933); 4. 2-Äthylmercapto-5-methyl-6-oxypyrimidin (WHEELER, JOHNSON, Amer. Chem. Journ. 31. 595; C. 1904. II. 240); 5. 2-Äthylmercapto-1-methyl-6-oxypyrimidin (JOHNSON, HEYL, Amer. Chem. Journ. 37. 633; C. 1907. II. 449); 6. 2-Äthylmercapto-1,4-dimethyl-6-oxypyrimidin; 7. 2-Thio-4-methyl-6-oxypyrimidin (LIST, LIEBIGS Ann. 236. 12).

Durch Reduktion mit Na in A. sind enthalten aus Pyrimidin 1. und 2.: Trimethylendiamin, aus 3. u. 7.: Diaminobutan, aus 4.: 1,3-Diaminoisobutan, aus 5.: 1-Amino-3-methylaminopropan und aus 6.: 1-Methylamino-3-aminobutan. Ein intermediäres Mercaptoderivat eines reduzierten Pyrimidins ist in keinem Falle isoliert worden. Die Mercaptanentw. während der Rk. läßt auf große Instabilität derartiger intermediärer Prodd. schließen. Es sind weitere Verss. im Gange, u. a. aus 1,3-Diäthyluracil ein symmetrisch substituiertes Amin zu erhalten:



Experimenteller Teil. Die Reduktion von 2-Methylmercapto-6-oxypyrimidin mit Na in A. verläuft unter B. von Trimethylendiamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. Das Hydrochlorid, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$, ergibt aus 25%ig. A. farblose, prismatische Krystalle vom Zersetzungspunkt 243–245°. Das gleiche Diamin resultiert bei der Reduktion von 2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin. — 1,3-Diaminobutan, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2 = \text{I}$, wird bei der Reduktion von 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin u. 2-Thio-4-methyl-6-oxypyrimidin erhalten. Das Hydrochlorid, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$, bildet hexagonale Prismen vom F. 169–170°. — 1,3-Diaminoisobutan, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2 = \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, wird durch Reduktion von 2-Äthylmercapto-5-methyl-6-oxypyrimidin erhalten. Das Hydrochlorid, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$, ergibt aus absol. A. Nadeln, F. 196°. — 1-Amino-3-methylaminopropan, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2 = \text{CH}_3\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, entsteht bei der Reduktion von 1-Methyl-2-äthylmercapto-6-oxypyrimidin. Das Hydrochlorid, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$, ergibt aus absol. A. farblose Platten vom F. 185 bis 190°. — 1,4-Dimethyl-2-äthylmercapto-6-oxypyrimidin, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{S} = \text{II}$. Zur B. werden 30 g 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin in 100 ccm absol. A. mit 10 g KOH und 30 g CH_3J versetzt.



Aus Ä. Prismen vom F. 63–64°. L. in Ä., Bzl. und A., unl. in W., Alkali und verdünnten SS. Mit konz. HCl tritt Hydrolyse in 2-Oxy-1,4-dimethylpyrimidin vom F. 260° ein (vgl. JOHNSON und HEYL l. c.), woraus die obige Konstitutionsformel für das neue Pyrimidin folgt. Durch Reduktion des 1,4-Dimethyl-2-äthylmercapto-6-oxypyrimidins ist 1-Methylamino-3-aminobutan, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2 = \text{CH}_3\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$, erhalten. Das Hydrochlorid, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$, ergibt aus absol. A. Platten vom F. 223°. Sll. in W., wl. in absol. A., unl. in Ä. u. Bzl. — Diharnstoff des Diaminoisobutans, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{NH}_2\text{CONH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH} \cdot \text{CONH}_2$. B. durch Erwärmen des Hydrochlorids des Amins mit Ag-Cyanat in wss. Lsg. Aus A. Büschel mißgestalteter Nadeln vom F. 172°. — Pikrat des 1,3-Diaminoisobutans, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3)_2$. Aus h. W. gelbe Nadeln vom F. 240–245° unter Zers. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1854–60. September. [7/7.] 1916. New Haven. Conn. YALE Univ. SHEFFIELD Chem. Lab.) STEINHORST.

Gerald E. K. Branch, Die Hydrolyse des Hexahydropyrimidins. (Vgl. TITHERLEY, BRANCH, Journ. Chem. Soc. London 103. 330; C. 1913. I. 1985.) Die Hydrolyse des Hexahydropyrimidins zu Formaldehyd und Trimethylendiamin wird durch Wasserstoffionen negativ katalysiert. Diese verzögernde Wrkg. des Wasserstoffions ist stets in Fällen von Additionen an Stickstoff-Kohlenstoffbindungen zu erwarten, wenn eine tautomere Umwandlung, an der das N-Atom beteiligt ist, vorliegt. Vf. hat die Hydrolyse des Hexahydropyrimidins bei verschiedenen H^+ -Konzentrationen bei 25 und 18,4° quantitativ untersucht. Sowohl die Wrkg. des H^+ -Ions wie auch der Einfluß der Temp. auf die Rk. erwiesen sich im Einklang stehend mit der Theorie. A. beschleunigt die Hydrolyse des Hexahydropyrimidins; Chlornatrium wirkt in niedrigen Konzentrationen beschleunigend, in hohen Konzentrationen dagegen als negativer Katalysator. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2466–74. Nov. [30/8.] 1916. Berkeley, Cal. Univ. Chem. Lab.) BUGGE.

Treat B. Johnson und Arthur J. Hill, *Studien über nitrierte Proteine*. Teil 5. *Die Hydrolyse des Nitrofibroins mit Salzsäure*. (Teil 4: Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2598; C. 1915. I. 469.) Die Bezeichnung „Nitrofibroin“ gilt für das Produkt, welches erhalten wird bei der Einw. von HNO_3 (D. 1,12) auf reines Fibrom. Das Prod. ist hergestellt nach den Angaben von JOHNSON, HILL und O'HARA (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2170; C. 1915. I. 147). Zur Hydrolyse des Nitrofibroins mit konz. HCl (D. 1,19) werden 300 g Nitrofibroin (entsprechend 416,5 g Seidenfibroin) in 1200 cem HCl gel. und 15 Stdn. auf 120—130° erwärmt. Durch mehrfaches Einengen u. Sättigen mit HCl-Gas bei 0° werden Krystalle ausgeschieden, die aus 3-Nitrotyrosinhydrochlorid, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$, bestehen. F. 237°. Dies 3-Nitrotyrosin gibt die von JOHNSON u. KOHMANN (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1863; C. 1915. II. 1008) beschriebenen Verb. — Die vom 3-Nitrotyrosin befreite HCl-Lsg. wird im Vakuum bei 100° eingengt. Nach Zusatz von absol. A. wird nach E. FISCHER (Ztschr. f. physiol. Ch. 33. 177; C. 1901. II. 694) verestert. Glykokoll ist in Form des Esterhydrochlorids, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$, vom F. 149° erhalten. Nach Abtrennung des Hydrochlorids wird im Vakuum bei 100° noch weiter eingengt. Der erhaltene schwarze Sirup wird im halben Vol. W. gel. und mit 33% ig. HCl neutralisiert. Durch Ausäthern u. Verseifen des rektifizierten Öles resultiert Alanin, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$. Das Verhältnis von Tyrosin : Alanin : Glykokoll in Seidenfibroin ist 1 : 2,1 : 3,6, während bei dem Nitrofibroin das Verhältnis von Nitrotyrosin : Alanin : Glykokoll gleich 1 : 1,7 : 4,4 ist. — In der von Nitrofibroin befreiten salpetersauren Lsg. ist Oxalsäure nachgewiesen. Das Nitrofibroin hat $[\alpha]_D^{17} = -43,39$ bis $-44,10^\circ$. Das Nitrofibroin wird in 50 cem konz. HCl bei 0° gel. und dann mit W. auf 100 cem verd. (Journ. Amer. Chem. Soc. 38. 1392—98. Juli [20/5.] 1916. New Haven, Conn. YALE Univ. SHEFFIELD Chem. Lab.) STEINHORST.

Carl Th. Mörner, *Über aus Proteinstoffen bei tiefgreifender Spaltung mit Salpetersäure erhaltene Verbindungen*. III. Mitteilung. (II. Mitteilung Ztschr. f. physiol. Ch. 95. 263; C. 1916. I. 985.) Die nach der früher beschriebenen Verarbeitung der mit HNO_3 behandelten Eiweißkörper verbliebenen Mutterlauge wurden nach Abtrennung des Rohkaliumpikrates mit Eg. angesäuert, konz. und mit Ä. erschöpft, wodurch noch geringe Mengen Benzoesäure und *p*-Nitrobenzoesäure isoliert werden konnten. Nach Ansäuern mit H_2SO_4 , Sättigen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, schieden sich aus der wss. Mutterlauge die dunkelfärbenden Bestandteile in Form eines zähen, klebrigen Öles ab. Nach Entfernung des ausgeschiedenen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wurde abermals mit Ä. erschöpft. Dieser Ä.-Extrakt enthielt 2,2 g sich kryst. abscheidende Bernsteinsäure und Oxyisobuttersäure, die sirupös im Rückstand verblieb. Zur Isolierung der letzteren wurde der Rückstand in wss. Lsg. in das Zn-Salz übergeführt, eingedampft und mit A. ausgezogen, der A. abgedunstet und aus wenig W. krystallisiert. Dabei konnte 1 g des in sechseckigen Tafeln krystallisierenden Zn-Salzes von klebrigen, sirupösen Beimengungen abgetrennt werden. Die daraus dargestellte freie S. krystallisiert aus Lg. + Ä. in zentimeterlangen Nadeln vom F. 81°. Die isolierte Oxyisobuttersäure entstammt offenbar der α -Aminoisobuttersäure, für deren V. als Eiweißbaustein somit eine weitere Stütze gewonnen ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 98. 89—92. 23/12. [8/9.] 1916.) GUGGENHEIM.

Carl Th. Mörner, *Über aus Proteinstoffen bei tiefgreifender Spaltung mit Salpetersäure erhaltene Verbindungen*. IV. Mitteilung. (III. Mitteil. s. vorst. Ref.) Nach der früher schon geäußerten Vermutung entstammt die bei der tiefgreifenden Oxydation der Proteinkörper mit HNO_3 gebildete *p*-Nitrobenzoesäure dem Phenylalanin und nicht dem Tyrosin oder Tryptophan. Ein Beweis hierfür würde sich ergeben, wenn ein tyrosin- u. tryptophanfreies, jedoch phenylalaninhaltiges Protein,

wie die Gelatine, ebenfalls p-Nitrobenzoesäure zu liefern imstande ist. Gereinigte Gelatine (750 g) wurde mit $7\frac{1}{2}$ l konz. HNO_3 24 Stdn. stehen gelassen, dann mit 350 g Stärke in $3\frac{3}{4}$ l konz. HNO_3 auf dem Wasserbad erwärmt. Der Stärkezusatz bedingt eine lebhaftere Rk. Nach dem früher angegebenen Verf. wurden 4,0 g p-Nitrobenzoesäure isoliert. In der gleichen Weise ließ sich aus Keratin von Pferdehaaren und Gänsefedern, aus Spongine, aus Ichthylepidin (aus Fischschuppen), welche vor der Behandlung mit HNO_3 durch längere Digestion mit Pepsin-HCl und nachheriges Waschen mit NH_3 -W. gereinigt worden waren, Nitrobenzoesäure isolieren, und zwar aus 600 g Pferdehaare 4,1 g (0,7%), aus 400 g Gänsefedern 6,8 g (1,7%), aus 300 g Spongine 1,0 g (0,3%), aus 20 g Ichthylepidin 0,20 g (1,0%). Durch diese Feststellung ist der Beweis geliefert, daß diese Eiweißkörper, in denen Phenylalanin nicht oder nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, solches enthalten, und daß das vom Vf. ausgearbeitete indirekte Verf. in bestimmten Fällen für die Zus. der Proteinkörper wertvolle Aufschlüsse zu geben vermag. (Ztschr. f. physiol. Ch. 98. 93—96. 23/12. [8/9.] 1916.) GUGGENHEIM.

Carl Th. Mörner, *Über aus Proteinstoffen bei tiefgreifender Spaltung mit Salpetersäure erhaltene Verbindungen. V. Mitteilung. (IV. Mitteil. s. vorst. Ref.) Glutin (Gelatine) zeigt gegenüber konz. HNO_3 ein anderes Verhalten als die meisten der Proteinstoffe, indem es bei der Einw. bei Wasserbadtemp. keine oder nur Spuren von Oxalsäure liefert. Dieses abweichende Verhalten ist nicht, wie früher angenommen wurde, durch ein widerstandsfähigeres Gefüge dieses Eiweißkörpers zu erklären, zumal sich nachweisen ließ, daß trotz einer fehlenden intensiven Rk. und Entw. nitroser Gase ein weitgehender Abbau zu abiureten Prodd. stattfindet. Das Fehlen der B. von Oxalsäure erklärt sich vielmehr durch die Abwesenheit gewisser Aminosäuren wie Cystin, Tyrosin und Tryptophan, welche im Gegensatz zu anderen Aminosäuren die Eigenschaft besitzen, unter Entw. nitroser Gase heftig mit konz. HNO_3 zu reagieren. Vf. bewies diese Auffassung durch Verss., in welchen 0,5 g Glutin verschiedener Herkunft und Qualität mit 5 ccm konz. HNO_3 , 60%ig, in einem 50 ccm-Erlenmeyerkölbchen auf dem Wasserbad 4 Stdn. auf ca. 90° erhitzt wurden, worauf die gebildete Oxalsäure titrimetrisch ermittelt wurde. Unter diesen Bedingungen bildeten sich nur Spuren von Oxalsäure. Wurden aber 0,05 g Glutin durch Cystin, Tyrosin und Tryptophan oder einem Gemenge dieser Aminosäuren ersetzt und die Verbrennung sonst in ganz gleicher Weise ausgeführt, so stieg die Menge der gebildeten Oxalsäure bis auf 45% des angewandten Glutins. Die zugesetzten Aminosäuren allein vermögen nur eine geringe Menge Oxalsäure zu bilden. Auch wenn man einen an sich tyrosin- und tryptophanhaltigen Eiweißkörper wie Fibrin nach den üblichen Methoden tyrosin- und tryptophanfrei gemacht hat, bildet er bei der Einw. von konz. HNO_3 nur Spuren von Oxalsäure, während der nachträgliche Zusatz einer geringen Menge von Tyrosin und Tryptophan, bezw. eines Gemisches der beiden wieder eine B. von Oxalsäure von ca. 45% bedingt. Die Wrkg. der genannten Aminosäuren besteht offenbar darin, daß bei ihrer Verbrennung eine gewisse Menge nitroser Gase gebildet werden, die ihrerseits eine Einw. der HNO_3 auf die schwerer verbrennlichen Aminosäuren des Glutins unter neuer NO- und NO_2 -Entw. ermöglichen, so daß in fortschreitendem Prozeß das gesamte Proteinmolekül der Oxydation zu Oxalsäure anheim fallen kann. Ein weiterer Beweis für diese Anschauung liegt darin, daß sich aus Glutin durch rauchende NO_2 -haltige HNO_3 , auch ohne Zusatz obiger Aminosäuren, ca. 18% Oxalsäure bildet.*

Nach VON SSADIKOW (Biochem. Ztschr. 21. 35) ist die B. von Oxalsäure bei der Einw. von HNO_3 auf Gelatine von der Ggw. von Ca-, bezw. Mg-Salzen abhängig, welche die B. von Oxalsäure spezifisch zu beeinflussen imstande ist. Vf. weist nach, daß

diese Schlüsse auf einer Reihe von Irrtümern beruhen, wobei vor allem die Unkenntnis von der Flüchtigkeit der Oxalsäure bei Temp. unterhalb 100° eine Rolle spielt. Diese Flüchtigkeit kann sehr große Oxalsäureverluste bedingen, wenn man in Porzellanschalen arbeitet und das Erhitzen des Trockenrückstandes noch längere Zeit auf dem Dampfbade fortsetzt. Die Verluste sind jedoch gering beim Erhitzen im Erlenmeyerkolben, und gar nicht vorhanden, wenn man ein Ca-Salz in genügender Menge zusetzt, welches die B. von nichtflüchtigem Ca-Oxalat ermöglicht. In besonderen Verss. wurde dargetan, daß dem durch Erhitzen auf dem Wasserbad bedingten Oxalsäureverlust keine Zers. der Oxalsäure in CO₂ oder CO zugrunde liegt. — Das tyrosinfreie Spongion (ABDERHALDEN, STRAUSS, Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 49) verhält sich ganz analog dem Glutin. Es bildet bei direkter Behandlung mit konz. HNO₃ nur Spuren von Oxalsäure, bei Verwendung von rauchender HNO₃ ca. 18%, bei Zusatz von Tyrosin oder Tryptophan oder Cystin ca. 43%. — Proteine und Proteinbausteine, die sich bei Wasserbadtemp. „Oxalsäure negativ“ erweisen — glutin-, tyrosin- und tryptophanfreies Fibrindigestionsprod., Peptid, Leucin, Valin — lieferten 6—7% des angewandten Materials an Oxalsäure, wenn 1 g Substanz mit 50 ccm konz. HNO₃ im offenen Kolben innerhalb 1—1½ Stdn. bis auf 10 ccm abgedampft wurden, wobei eine Temp. von ca. 120° bestand. Andere Substanzen — Glykokoll, Alanin, Asparaginsäure und Glutaminsäure — verhalten sich aber auch unter diesen Bedingungen negativ in bezug auf Oxalsäurebildung, Phenylalanin steht auf der Grenze. Die durch Anwendung der höheren Temp. erzwungene Oxalsäurebildung ist relativ gering. Dies rührt daher, weil beim Eindampfen mit HNO₃ ein großer Teil der gebildeten Oxalsäure zerstört wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 98. 97—115. 23/12. [8/9.] 1916.)

GUGGENHEIM.

Physiologische Chemie.

James B. McNair, *Der giftige Bestandteil des Giftsumachs (Rhus diversiloba T. und G.). Rhus diversiloba und Rhus toxicodendron sind sehr ähnliche Pflanzen, deren einziger botanischer Unterschied in einer geringen Verschiedenheit der Gestalt der Blättchen liegt. Der Giftbestandteil von Rhus diversiloba stellt kein Glucosid von Rhamnose, Fisetin und Gallussäure dar, welches nach ACREE und SMITH (Amer. Chem. Journ. 36. 303; C. 1906. II. 1441) der Giftbestandteil von Rhus toxicodendron ist; Vf. schließt aus der botanischen Ähnlichkeit beider Pflanzen, daß auch der Giftbestandteil von Rhus toxicodendron kein Glucosid von Rhamnose, Fisetin und Gallussäure darstellt, zumal in den beiden nicht giftigen Pflanzen Rhus cotinus L. und Rhus rhodanthema von SCHMID (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 1734 [1886]) und PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 71. 1194; C. 97. II. 1047) größere Mengen Fisetin, Gallussäure und Rhamnose nachgewiesen sind. Die Extraktionsverss. zur Isolierung des Giftbestandteils sind mit Gasolin an Stelle von Ä. vorgenommen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1417—21. Juli 1916 [13/12. 1915.] Berkeley, Calif.)*

STEINHORST.

S. F. Acree, *Über die Bestandteile des Giftsumachs (Rhus toxicodendron). (Vgl. vorstehendes Ref.) Vf. wendet sich gegen MC NAIRS Schluß, daß Rhus diversiloba u. Rhus toxicodendron die gleichen Giftbestandteile enthält, weil die beiden Pflanzen botanisch gleich aussähen. Die Einflüsse der Standorte und des Klimas bilden oft bei gleichen Arten ganz verschiedene Bestandteile, es kann aus ähnlichem botanischen Aussehen nicht auf gleiche chemische Bestandteile geschlossen werden. Wahrscheinlich war das früher (ACREE und SMITH, Amer. Chem. Journ. 36. 303; C. 1906. II. 1441) erhaltene Prod. aus Rhus toxicodendron ein Gemisch giftiger*

und nichtgiftiger Bestandteile. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1421—25. Juli [22/3.] 1916. Madison. Univ. of Wisconsin. Dept. of Chem. of forest Products.)
STENHORST.

Adolf Baumann, *Beiträge zur chemischen Kenntnis der Malzkeime*. Vf. hat eine eingehende Analyse von *Malzkeimen* (Putzmaschinen- und Darrkeimen) ausgeführt und Unterss. über die Natur der Kohlenhydrate und der Enzyme der Malzkeime angestellt. Die Ergebnisse faßt Vf. folgendermaßen zusammen. Die Putzmaschinenkeime werden im allgemeinen ärmer an N-haltiger Substanz sein als die Darrkeime; letztere dagegen werden weniger Kohlenhydrate enthalten als die Putzmaschinenkeime. Der N-Gehalt der einzelnen Sorten schwankt innerhalb weiter Grenzen, was wahrscheinlich auf die Behandlung des Malzes während der Keimung zurückzuführen ist. Die Extraktbest. führte bei den Keimen zu keinem befriedigenden Ergebnis. Sie weist geringe Unterschiede auf, ob man die Extraktion mit oder ohne Anwendung von Malzauszug ausführt. Für die Bewertung der Malzkeime kann die Extraktbest. kaum in Betracht kommen. Als in W. l. Kohlenhydrat der Malzkeime ist die *Saccharose* bemerkenswert. Das sehr bedeutende Quellungsvermögen der Malzkeime dürfte wesentlich mit dem V. von Gummikörpern zusammenhängen, unter denen ein *Xylan* eine Hauptrolle spielt. Die Malzkeime enthalten sowohl kohlenhydratabbauende wie proteolytische *Enzyme*. Bei der Vergärung eines Malzkeimauszugs werden sowohl Proteide wie Amide von der Hefe aufgenommen. Die Hefe vermehrte sich in einer Malzkeimlg. fast doppelt so stark als in einem unter ähnlichen Bedingungen bereiteten und vergorenen Malzauszug. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 39. 363—65. 11/11. 372—73. 18/11. 379—81. 25/11. 387—89. 2/12. 396—98. 9/12. 404—5. 16/12. 413—14. 23/12. 1916. Lab. für Gärungschemie. Techn. Hochschule. München.)
SCHÖNFELD.

B. B. Turner, *Die chemische Zusammensetzung von Oscillaria prolifica*. Die lufttrockene *Fadenalge* (*Oscillaria prolifica*) enthält 9,7% Feuchtigkeit und 6,4% Asche, 46,25% Protein, durch Ätherextraktion werden 2,2% extrahiert, die neben wenig Chlorophyll sehr wenig Fett enthalten, der Rest besteht hauptsächlich aus Kohlenhydraten. Mit k. absol. A. sind mittels eigens konstruierten Extraktionsapp. 7—8% extrahiert. Krystallinische u. leicht identifizierbare, charakteristische Substanzen sind mit Ausnahme kleiner Mengen eines Mg-Salzes einer organ. S. (wahrscheinlich Capronsäure) nicht gefunden. *Saponin* charakteristischer Eigenschaften ist nicht in bemerkbarer Menge nachgewiesen, wahrscheinlich ist ein saponinähnliches *Glucosid* oder *Polysaccharid* vorhanden. Der schlechte Geruch und Geschmack der verfaulenden Alge beruht auf der B. von Fettsäuren, *Buttersäure* ist nachgewiesen, Indol u. Skatol kommen wahrscheinlich in geringen Mengen als Zerfallsprodd. der Proteine vor. Die frische Alge enthält eine aromatische Verb., die in PAe. l. ist und angenehm riecht. Das Hauptkohlenhydrat stellt eine pektinartige Substanz dar, die in k. W. unl. ist und beim Erwärmen eine Gallerte bildet. Mit 5% ig. H₂SO₄ tritt beim Kochen langsam Hydrolyse ein, wobei eine nicht reduzierende Substanz mit hoher Rechtsdrehung gebildet wird, die bei weiterer Hydrolyse einen reduzierenden Zucker mit geringerer Drehung oder Inaktivität ergibt. Es ist eine geringe Menge Phenylhydrazin vom F. 217° (korr.) erhalten; dies Prod. konnte mit keiner bekannten Verb. identifiziert werden. Die Spektren verschiedener Farbbestandteile der Alge sind bestimmt. Es ist ein dem „Chlorophyll“ der höheren Pflanzen ähnliches Prod. vorhanden, sowie eine blaue Substanz, die in W. und Glycerin mit intensiver roter Fluorescenz l. ist, sehr labilen Charakters, diese Verb. ist wahrscheinlich mit dem Chlorophyll der Alge chemisch verwandt und „*Algocyan*“ genannt. Zur Best. kleiner N-Mengen von 5—10 mg Material mit 1 mg oder weniger N-Gehalt ist eine Mikrokjeldahlmethode ausgearbeitet, deren Einzel-

heiten aus dem Original ersichtlich sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1402—17. Juli [4/4.] 1916. Boston, Mass.) STEINHORST.

Frank Rabak, *Der Einfluß kultureller und klimatischer Einwirkungen auf die Ausbeute und Güte von Pfefferminzöl*. Boden- und klimatische Verhältnisse sind von einschneidender Wrkg. auf die B. von Pfefferminzöl und seine Bestandteile in der Pflanze. Leicht sandige oder lehmige Böden eignen sich am besten zur Kultur kräftiger Pflanzen mit bestem Öl. Junge Pflanzen geben weniger Öl als alte, Trocknung vor der Dest. vermindert die Ölausbeute. Die Blütenregionen enthalten am wenigsten Öl. Der Estergehalt steigt mit dem Fortschritt der Pflanzenreife. Der Mentholgehalt gibt wertvolle Anhaltspunkte für den Esterreichtum. Das Öl ausgetrockneter Pflanzen enthielt mehr freie SS. und Ester als das aus frischen, weil der Trocknungsprozeß die Esterifizierung begünstigt. In der lebenden Pflanze findet die Esterbildung vor allem in den Blättern statt unter Einfluß des Sonnenlichtes. Schattenpflanzen zeigen geringeren Ester- und Mentholgehalt. Leichter Frost bewirkt eine Steigerung des Ester- und Mentholgehalts. Betreffs des reichhaltigen Tabellenmaterials sei auf das Original verwiesen. (Bull. Nr. 454 d. U. St. Dept. of Agriculture. 9/12. 1916. Washington, D. C. 16 SS. Sep. v. Vf.) GRIMME.

C. G. Mac Arthur und L. V. Burton, *Gehirncephalin*. Teil 2. *Fettsäuren*. (Teil 1: Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2397; C. 1915. I. 845.) Etwas mehr als ein Viertel der SS. des *Cephalins* besteht aus *Stearinsäure*, etwa die Hälfte aus *Ölsäure*, ein Zehntel aus *Cephalinsäure* und ein Zwanzigstel aus *Clupanodonsäure*. Aus den verschiedenen vorhandenen Mengen dieser SS. ist geschlossen, daß dieselben in gemischten Cephalinen vorkommen; diese verschiedenen Cephaline sind eng verbunden. Weder in der Art, noch in den Mengen der SS. ist ein Unterschied gefunden zwischen Schaf- u. Rinderhirncephalin. Die Beweise für das Vorhandensein von Cephalinsäure u. Clupanodonsäure sind nicht ganz einwandfrei. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1375—82. Juli [1/4.] 1916. Los Angeles, Calif. Univ. of Illinois. Biochem. Lab.) STEINHORST.

V. Kafka, *Die Fermente der Cerebrospinalflüssigkeit des Menschen*. *Bemerkungen zu der Arbeit von Leschke und Pincussohn*. (Vgl. LESCHKE u. PINCUSOHN, S. 421.) Vf. hat bereits vor den genannten Autoren die Diastase in der Cerebrospinalfl. bestimmt u. gefunden, daß der Liquor Nervennormaler keine oder nur geringe Diastasemengen enthält; höhere Werte wurden bei gewissen Erkrankungen beobachtet. Bzgl. des Übergangs von Abwehrfermenten in den Liquor wurde gefunden, daß bei normalen Meningen weder Abwehrfermente gegen Placenta (bei Schwangeren), noch solche gegen andere Organe in die Cerebrospinalfl. übergehen. (Dtsch. med. Wchschr. 43. 149. 1/2. Aus dem serolog. Lab. der Staatsirrenanstalt Friedrichsberg in Hamburg.) BOEINSKI.

Edward M. Frankel, *Eine vergleichende Untersuchung des Verhaltens gereinigter Proteine gegenüber proteolytischen Fermenten*. Zunächst wurde gezeigt, daß bei der Verdauung von Eiweiß mittels Pepsin-HCl, die durch Best. des NH₂-Stickstoffs nach VAN SLYKE in ihrem Verlauf verfolgt wurde, die angewandte HCl, selbst bei einer Versuchsdauer von mehreren Monaten, nahezu wirkungslos ist, und lediglich die Ggw. von Pepsin die Aufspaltung ermöglicht. Nachdem festgestellt war, daß für einen u. denselben reinen Eiweißkörper in Parallelvers. nur dann genau übereinstimmende Ergebnisse bzgl. des Verlaufs der Spaltung erzielt werden können, wenn das Eiweiß in gel. Form der Fermentwrkg. unterworfen wird, wurde für die vergleichenden Vers. so verfahren, daß der betreffende Eiweißkörper zunächst mit Pepsin-HCl bei 38—40° zur Lsg. gebracht wurde. Nachdem die Menge des NH₂-

Stickstoffs sich nicht mehr vermehrte, wurde die Lsg. alkalisch gemacht und nunmehr mit Trypsin so lange verdaut, bis auch hier das Gleichgewicht erreicht war, was nach 8 Tagen eintrat. Endlich wurde Erepsin zugefügt und so lange einwirken gelassen, bis auch hier die Menge des neu gebildeten NH_2 -Stickstoffs keine weitere Vermehrung mehr zeigte. Diese Versuchsanordnung bietet den weiteren Vorteil, daß sie auch den natürlichen Verhältnissen der sukzessiven Fermentwrkg. im Magendarmkanal entspricht.

Der Vergleich von Verss. dieser Art mit 13 verschiedenen Eiweißkörpern zeigt, daß die Spaltungskurven für alle ganz gleichartig verlaufen. Pepsinsalzsäure macht in weniger als 100 Stdn. ca. 20% des Gesamtamino-N frei. Nachfolgende Trypsinwrkg. erhöht diese Zahl auf etwa 70%, während die Wrkg. dieses Ferments auf nicht mit Pepsin vorbehandeltes negatives Eiweiß nur bis zu 50% des Amino-N frei macht. Weiterer Trypsinzusatz vermehrt die Spaltung noch. Läßt man schließlich der Pepsin- und Trypsinwrkg. die Erepsinverdauung folgen, so kann man 85–90% des gesamten Amino-N in Freiheit setzen.

Wird an die Pepsinverdauung die Wrkg. des Erepsins direkt angeschlossen, so gelangt man ebenfalls bis zu einer Spaltung von 85%. (Journ. of Biol. Chem. 26. 31–59. August. [19/6.] 1916. New Haven. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem. YALE Univ.)
RIESSER.

Frank A. Csonka, *Der Einfluß von verfüttertem Eiweiß, Kohlenhydrat und Fett auf den Blutzuckerhalt im Phlorrhizindiabetes.* Die stündliche Verfolgung des Blutzuckerhaltes mit Phlorrhizin behandelter Hunde zeigt, daß nach Eingabe von 20 g Glucose der Höchstgehalt des Blutes an Zucker in der zweiten Stunde erreicht ist, und in der vierten Stunde wieder der ursprüngliche Gehalt vorhanden ist. Die so bestimmte Kurve des Blutzuckerhaltes entspricht in ihrem zeitlichen Verlauf der Zuckerausscheidung im Harn mit dem (vgl. CSONKA, Journ. of Biol. Chem. 20. 539; C. 1915. II. 668) innerhalb 5 Stdn. 94% des eingegebenen Zuckers als „Extraglucose“ wieder erscheinen. Resorption und Ausscheidung des Zuckers folgen sich also offensichtlich unmittelbar ohne zwischengeschaltete Speicherung in irgendwelchen Organen.

Zufuhr von Eiweiß erhöht die Menge des Blutzuckers ebenfalls, doch entspricht die Erhöhung nicht dem Wert, den man bei Zugrundelegung der aus dem Eiweiß möglichen Zuckerbildung erwarten sollte. Zufuhr von Fett, die keine Extraglucose im Harn bedingt, macht auch keine Vermehrung des Blutzuckers. (Journ. of Biol. Chem. 26. 93–98. August. [14/6.] 1916. Pittsburgh. Lab. of Dr. J. P. Mc KELVY.)
RIESSER.

Albert A. Epstein, Joseph Reiss und Jakob Branower, *Die Wirkung chirurgischer Maßnahmen auf den Blutzuckerhalt und die Durchlässigkeit der Niere.* Die Tatsache, daß trotz starker Erhöhung des Blutzuckerhaltes nach Operationen (vgl. EPSTEIN und ASCHNER, Journ. of Biol. Chem. 25. 151) kein Zucker im Harn erscheint, könnte sich aus einer Schädigung der Nierenfunktion durch die Narkose erklären. Zur Prüfung dieser Frage wurde bei einer Reihe von chirurgischen Patienten außer dem Blutzuckerhalt die Durchlässigkeit der Nieren geprüft durch Messung der Zeit, die zwischen Injektion eines Farbstoffs und seinem ersten Auftreten im Harn verlief. Es stellte sich heraus, daß tatsächlich als Folge der Narkose eine Verzögerung der Farbstoffausscheidung eintrat. Die hieraus zu erschießende Funktionshemmung der Niere ist nach Ansicht der Vff. die Ursache, daß trotz stark erhöhtem Blutzuckerhalt dennoch die Zuckerausscheidung im Harn nicht eintritt. (Journ. of Biol. Chem. 26. 25–29. August. [10/6.] 1916. New York. Lab. of Physiol. Chem. of the Pathol. Dep. of Mount Sinai Hospital.)
RIESSER.

Howard B. Lewis, *Der Schwefelstoffwechsel. I. Das Verhältnis der Schwefelzur Stickstoffausscheidung beim Hunde im Hungerzustande und bei nachfolgender Fütterung.* Während einer längeren Hungerperiode (40 Tage) blieb bei Hunden das Verhältnis des Gesamt-N im Harn zum Gesamt-S nahezu konstant, so daß von einer vorzugsweisen Ersparung des S-haltigen Anteils des Eiweißes gegenüber dem N-haltigen nicht die Rede sein kann. Nach Wiedereinsetzen der Fütterung mit Fleisch stieg der Wert des Quotienten stark an und schien den Wiederersatz vorher zersetzten Schwefels auszudrücken. Bei fortgesetzter Fütterung sank der Quotient wieder, um dann bei wiederbeginnender Futterentziehung merklich herabzugehen. Dies ließ sich bei wiederholtem Wechsel von Hunger und Fütterung regelmäßig in gleicher Weise feststellen. Während also beim Hunger N- und S-haltiger Eiweißanteil in gleichem Maße der Zers. anheimfallen, wird bei nachfolgender Fütterung zunächst mehr S als N retiniert. (Journ. of Biol. Chem. 26. 61—68. August. [7/6.] 1916. Urbana. Lab. of Physiol. Chem. Univ. of Illinois.)

RIESSER.

Thomas B. Osborne und Lafayette B. Mendel, unter Mitarbeit von **Edna L. Ferry** und **Alfred J. Wakeman**, *Ein quantitativer Vergleich von Casein, Lactalbumin und Edestin bezüglich des Wachstums.* In Ergänzung früherer Versuche (Journ. of Biol. Chem. 20. 351; 22. 241; C. 1915. II. 479. 1203) über den Wert verschiedener Proteine für das Wachstum sowie für die Aufrechterhaltung des Körpergewichts wurde in den vorliegenden neueren Versuchsreihen auf die absolute Gleichheit der Kostmenge und ihre Anpassung an die Schwankungen des Gewichts der Versuchstiere (weiße Ratten) besonderer Wert gelegt, um jeden Einwand gegen die Vergleichbarkeit der Ergebnisse auszuschließen.

In allen Verss. erwies sich *Lactalbumin* als bei weitem überlegen sowohl dem *Casein* als dem *Edestin*. Für denselben Wachstumsgewinn sind 50% mehr Casein nötig als Lactalbumin, u. 90% mehr Edestin. Beim Casein ist der geringe Cystin-gehalt die Ursache der schlechteren Wrkg., wie deutlich durch diejenigen Experimente erwiesen wird, in denen der Zusatz der entsprechenden Menge Cystin zum Casein dieses der gleichen Menge Lactalbumins gleichwertig machte. Als weiteres Ergebnis ist zu erwähnen, daß über eine gewisse Eiweißmenge hinaus, die 12,5% der Gesamcalorien des Futters entsprach, eine Zunahme der Eiweißkonzentration in der Nahrung das Wachstum nicht beschleunigt, während andererseits zu niedrige Konzentrationen an Eiweiß das Wachstum stark beeinträchtigen.

Die Mindestmengen an Eiweiß, die zur Aufrechterhaltung des Körpergewichts bei im übrigen reichlicher Zufuhr an anderen Nahrungsstoffen nötig sind, zeigen ganz analoge Verhältnisse; auch hier erweist sich Lactalbumin den beiden anderen untersuchten Eiweißkörpern überlegen. (Journ. of Biol. Chem. 26. 1—23. August [3/6.] 1916. New Haven. Lab. of the Connecticut Agricult. Experim. Station and the SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem., YALE Univ.)

RIESSER.

Harry Dubin, *Die Physiologie der Phenole.* Die Phenolausscheidung bei Hunden vor und nach Ausschaltung wichtiger Organe (ECKSche Fistel, Verschuß der Pankreasgänge, Ligatur des Ductus choledochus, Darmverschuß) wurde studiert, unter besonderer Berücksichtigung der Frage, inwieweit die Paarung der Phenole mit Schwefelsäure durch solche Eingriffe beeinflußt wird. Die Best. der Phenole geschah colorimetrisch nach dem Verf. von FOLIN. Auch bzgl. der normalen Phenolausscheidung ergaben sich bemerkenswerte Resultate.

Die tägliche Phenolausscheidung — bei konstanter Kost — ist ganz konstant; sie wird vermehrt durch Entziehung von W. Schon normalerweise ist die Bindung der Phenole an H_2SO_4 keineswegs, wie man früher glaubte, eine vollständige, sondern nicht weniger als 75—85% der Gesamtphenole erscheinen in freiem Zustande

im Harn. Jede Erhöhung der Gesamtphenolausscheidung, sei es infolge Zufuhr von Phenolen oder als Folge pathologischer Bedingungen, erhöht die Bindung an Schwefelsäure, so daß dann nur noch 30–70% als freie Phenole ausgeschieden werden. Eine Ausnahme machen die Verss. mit Ausschluß der Galle vom Darm; hier ging mit vermehrter Phenolausscheidung eine verminderte Paarung zusammen, so daß der Galle ein Einfluß auf die Paarungsfähigkeit zugeschrieben wird. Verfütterung von Phenol oder p-Kresol führt zu einer Ausscheidung von 65, bezw. 40% der zugeführten Menge, die auch nach ECKscher Fistel die gleiche blieb, während in den anderen Fällen experimenteller Schädigung die Ausscheidung sank. Vom Tyrosin werden 14–20% als Phenol unter normalen und pathologischen Bedingungen ausgeschieden; unverändertes Tyrosin wurde weder im Urin, noch in den Faeces gefunden. Alle 3 Substanzen bewirken nach Eingabe eine relative Erhöhung der Paarung, beim p-Kresol am meisten, weniger beim Phenol, am geringsten beim Tyrosin.

Hunger vermindert die Phenolausscheidung, Injektion von Phlorrhizin beim Hungertier steigert sie, was aber wahrscheinlich nur auf Spaltprodd. dieser Substanz selbst zurückzuführen ist. (Journ. of Biol. Chem. 26. 69–91. August [1/6.] 1916. Philadelphia. Dep. of Physiol. Chem. and the JOHN HERR MUSSER Dep. of Res. Med., Univ. of Pennsylvania.) RIESSER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

G. Filaudeau, *Auszug aus dem Jahresbericht über die Zusammensetzung der gewöhnlichen Verbrauchsweine 1915er Ernte*. Ein nach den verschiedenen Departements gegliederter Bericht über die chemische Zus. der französischen Landweine des Jahres 1915. (Ann. des Falsifications 9. 347–413. Okt. 1916.) DÜSTERB.

A. Verda, *Die chemische Zusammensetzung der Tessinweine*. Vf. berichtet über die Eigenschaften und die chemische Zus. der aus einheimischen, bezw. angepflanzten europäischen und der aus eingeführten und angepflanzten amerikanischen Trauben gewonnenen Weine des Kantons Tessin. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 55. 18–21. 11/1. 30 bis 35. 18/1. Lugano.) DÜSTERBEHN.

Fr. Birkner, Deininger und Brenner, *Über Robbenfleisch und Robbenwurst*. (Vgl. A. BEYTHIEN, HEMPEL, PANNWITZ u. SPRECKELS, Ztschr. f. Unters. Nahrgs- u. Genußmittel 32. 309; C. 1916. II. 1057.) Die chemische Zus. des gesalzenen (I.) u. geräucherten (II.) Robbenfleisches u. der Robbenwürste (III.) war folgende:

	I.	II.	III.	
Trockensubstanz	32,8	37,1	40,4	35,6
W.	67,2	62,9	59,6	64,4
Fett	0,74	1,21	5,65	3,0
Asche	7,13	11,1	9,14	8,13
NaCl	6,18	9,97	8,3	7,09
N-Substanz	22,89	22,85	25,6	21,93
Verdauliches Eiweiß	20,5	20,07		
Gesamtextaktivstoffe		20,24		
Muskelfaser		14,45		
Bindegewebe		1,15		

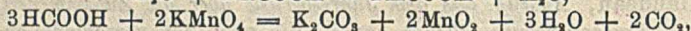
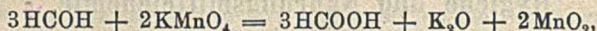
Das Fett zeigte bei 25° 76,5° Refraktion und besaß eine Jodzahl von 143,5 u.

eine VZ. von 185,0. (Pharm. Zentralhalle 57. 835—36. 21/12. 1916. München. Chem. Abt. d. Militärärztl. Akad.)
DÜSTERBEHN.

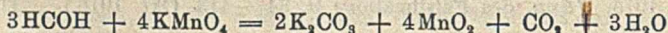
P. Carles, *Das Kalium- und Natriummetabisulfit in der Ernährung*. Da infolge des Krieges die Einfuhr von Kaliumsalzen unmöglich geworden ist, verwendet man an Stelle des Kaliummetabisulfits das entsprechende Na-Salz, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Letzteres ist aber im Gegensatz zum Kaliumsalz nicht krystallinisch zu erhalten, auch ist es häufig eisenhaltig. Letzterer Umstand ruft mit der Zeit eine Dunkelfärbung der betreffenden Nahrungsmittel infolge B. von Ferritannaten hervor. Das Natriummetabisulfit ist daher auf Abwesenheit von Fe zu prüfen u. außerdem einer Best. seines SO_3 -Gehaltes zu unterwerfen. (Ann. des Falsifications 9. 331—33. Okt. 1916.)

DÜSTERBEHN.

J. Rutherford Hill, *Formaldehyd und Kaliumpermanganat als Räuchermittel*. Die Desinfektion durch dampfförmigen Formaldehyd, erzeugt durch die Einw. von KMnO_4 auf Formaldehydls., ist zurzeit in England wegen des hohen Preises für KMnO_4 sehr kostspielig geworden. Vf. schlägt vor, Formaldehydls. einfach in flachen Schalen über freier Flamme zu verdampfen oder die Räume durch Abwaschen mit 1%ig. Formaldehydls. zu desinfizieren und die beweglichen Gegenstände der Desinfektion durch überhitzten Wasserdampf zu unterwerfen. Die sich zwischen Formaldehydls. u. KMnO_4 abspielende Rk. wird nach Ansicht des Vf. besser durch die folgenden Gleichungen:



als durch die Gleichung:



wiedergegeben. (Pharmaceutical Journ. [4] 43. 589—90. 23/12. 1916.) DÜSTERB.

Robert Cohn, *Über das Fruchtkonservierungsmittel „Microbin“*. Es soll zur Frischhaltung von Fruchtsäften und -weinen, Marmeladen, Gemüsedauerwaren usw. in einer Menge von etwa 0,1% dienen und soll sich aus den damit versetzten Erzeugnissen vollkommen wieder ausscheiden. Es ist das wasserlösliche, weiße, geruch- und geschmacklose Na-Salz der *p*-Chlorbenzoesäure; die freie S. ist in W. im Verhältnisse 1:2500 l., ll. in A., Öl und alkal. Fl. Nach OTTO (Konserven-Ztg. Leipzig 1915. Nr. 5 und 41; Jahresbericht d. chem. Vers.-Station d. Kgl. Lehranst. für Obst- u. Gartenbau zu Proskau für 1915; Ztschr. f. öffentl. Ch. 22. 379 und 23. 48) konnte in den damit behandelten fl. Fruchterzeugnissen keine *p*-Chlorbenzoesäure mehr nachgewiesen werden, so daß eine Kennzeichnung eines solchen Zusatzes zu Mosten, Weinen, Fruchtsäften usw. nicht erforderlich wäre. Vf. berechnet, daß auf Grund des angegebenen Lösungsverhältnisses der freien S. und der anzuwendenden Mengen Microbins wenigstens etwa die Hälfte der zugefügten Menge in Lsg. bleiben müsse; es gelang ihm auch, durch Ausschütteln mit Ä., besser durch Abdestillieren der freien S. im Wasserdampfstrom in jedem einzelnen Falle die S. eindeutig nachzuweisen. Ein Zusatz von Microbin muß also gekennzeichnet werden. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 22. 366—67. 30/12. [24/12.] 1916. Berlin W. 15.)
RÜHLE.

Marcel und Laurent Rigotard, *Das Wässern der Nüsse*. (Vergl. Ann. des Falsifications 7. 95; C. 1913. I. 1300.) Durch das betrügerische Wässern alter Nüsse kann, wenn diese 13 Tage in W. gelegt werden und sodann 24 Stdn. ab-

tropfen, eine Gewichtszunahme von 64,3% erzielt werden, die auf 12,8% sinkt, wenn die gewässerten Nüsse 5 Tage abtropfen. Der Geschmack dieser gewässerten Nüsse ist etwas seifig, auch besitzen sie eine dunklere Samenschale, als neue Nüsse. Die Wässerung der Nüsse sollte, wie diejenige der Milch und des Weines, strafbar sein. (Ann. des Falsifications 9. 279—80. Aug.—Sept. 1916.) DÜSTERB.

Medizinische Chemie.

Martin Jacoby, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der Kalktherapie*. Kurze Zusammenfassung der bisher bekannten Tatsachen bzgl. Beeinflussung von Zellen und Geweben durch Kalkzufuhr, besonders bei krankhaften Zuständen. (Umschau 20. 761—64. 23/9. 1916.) BORINSKI.

Alexander Marmorek, *Experimenteller Typhus*. Vf. ist es gelungen, durch Einbringen von Typhusbacillen in die Gallenblase von Meerschweinchen bei diesen ein Krankheitsbild hervorzurufen, welches dem des menschlichen Bauchtyphus außerordentlich ähnelt. Die Tiere werden Dauerausscheider, sowohl durch den Kot als auch durch den Urin. Wie beim Menschen schwellen regelmäßig die Bauchlymphdrüsen an, die Milz wird vergrößert, der Darminhalt zeigt die für Typhus charakteristische Färbung und Veränderung. Dagegen treten Typhusgeschwüre nicht auf. (Umschau 20. 701—3. 2/9. 1916.) BORINSKI.

S. Delépine, *Beitrag zur Erforschung der verzögerten oder „latenten“ tuberkulösen Infektion*. Es wird erwähnt, daß Beispiele direkter Übertragung der Tuberkulose zwischen verschiedenen Säugetierarten und zwischen Säugetieren u. Vögeln beobachtet wurden. Um die Ursachen einer Krankheit zu erkennen, muß man sich von den verschiedenen Wegen Rechnung geben, auf denen die prädisponierenden und hemmenden Faktoren zusammenwirken. Solche können in mindestens sechs Gruppen geteilt werden, 1. Verteilung und Gewohnheiten des pathogenen Organismus, 2. Bedingungen, die seine Zahl beeinflussen, 3. Bedingungen, die seine Virulenz beeinflussen, 4. Zutrittsgelegenheit zu Infektionswegen, 5. Bedingungen, die die Widerstandsfähigkeit des möglichen Wirtes beeinflussen, 6. Häufigkeit u. Vollständigkeit der Genesung von Infektionen. Um die Virulenz von Tuberkelbacillen zu vergleichen, eignet sich am besten subcutane Einimpfung einer Reinkultur oder eines Organmaterials mit äußerst geringer Bacillenzahl an der Innenfläche des Hinterbeins eines Meerschweinchens in Höhe des Femorotibialgelenkes. Die Ausdehnung und Verteilung der Schädigungen zeigt sich abhängig von der Zahl der Bacillen, ihrer Virulenz, der Zeit nach der Infektion, der Widerstandsfähigkeit des Tieres, dem Ort der Impfung u. der Intensität der Gewebsschädigung beim Tiere. Benutzt man bei oben geschilderter Infektionsart Meerschweinchen gleicher Größe und dosiert man die Bacillenzahl, so läßt sich die Abhängigkeit der Erscheinungen an bestimmten Organen, wo sie besonders charakteristisch sind, in bestimmten Zeiten von der Virulenz verfolgen. So ließ sich der abschwächende Einfluß längeren Austrocknens und kühler Aufbewahrung in Milch (unterhalb 6°) verfolgen. Im letzten Falle vermochte die Kultur noch nach 490 Tagen Tuberkulose zu erzeugen, aber in verzögerter Weise und mit abnormer Verbreitungsart. Im ersten Monat schien Neigung zur Lokalisation des Prozesses zu bestehen, nachher aber schienen diejenigen Bacillen, die über die erstbetroffene Gegend hinausgekommen waren, ihre Vermehrungsfähigkeit und Virulenz zu vervielfachen. Ganz ähnliches zeigte sich bei künstlich oder natürlich infizierter Milch nach vorsichtigem Erhitzen. Dabei traten z. B. Verzögerungen im Verlaufe der Infektion ein nach Er-

hitzen auf 65° für 3 Stdn., auf 70° für 45 Min., auf 74° für 30 Min., auf 76° für 10 Min. und auf 85° für 15 Min.; im letzten Falle betrug die Verzögerung 2 Monate. Im allgemeinen überschritt die bei diesen Verss. festgestellte „Latenz“ nicht 3—4 Wochen. (Ann. Inst. Pasteur 30. 600—12. November 1916. Manchester. Public Health Laboratory der Univ.) SPIEGEL.

P. Chaussé, *Neue Untersuchungen über die Verbreitung der Tuberkulose durch die während des Hustens ausgeatmete Luft.* (Vergl. Ann. Inst. Pasteur 28. 771; C. 1915. II. 855.) Durch eine Versuchsanordnung, bei der das direkte Einatmen der beim Husten ausgeschleuderten f. Teilchen seitens der als Versuchstiere benutzten Meerschweinchen besser als früher gesichert wurde, ließ sich eine Infektion auf diesem Wege in einer größeren Anzahl der Verss. feststellen. Wenn auch die Ansteckung durch getrocknete Teilchen eine weit bedeutendere Rolle spielt, so müssen danach die Vorbeugungsmaßnahmen auch den erwähnten Infektionsweg berücksichtigen. (Ann. Inst. Pasteur 30. 613—41. November 1916.) SPIEGEL.

O. Schumm, *Beiträge zur Kenntnis der Hämatorporphyria congenita (H. Günther) und der natürlichen Porphyrine.* Es gelang, festzustellen, daß das Blut des bereits von H. FISCHER (Ztschr. f. physiol. Ch. 97. 166; C. 1916. II. 1160) untersuchten Falles von Hämatorporphyria congenita eine pathologische Beschaffenheit zeigt. Das frisch abzentrifugierte Serum von eigentümlich bräunlichgelber Farbe, enthielt nämlich neben wenig Oxyhämoglobin reichlich Hämatin und wenig, aber deutlich Hämatorporphyrin. Der Gehalt an Hämatin ist so stark, wie bei schweren Fällen von perniziöser Anämie und ist verhältnismäßig leicht festzustellen. Der Nachweis des Hämatorporphyrins im Serum gelingt nur mit sehr genau eingestelltem Spektrometer und ist durch einfache spektroskopische Beobachtung nicht möglich. Der Gehalt an Hämatin und Porphyrin im Blute des Hämatorporphyrinurikers schwankt zu verschiedenen Zeiten. Doch ließ sich ein ursächlicher Zusammenhang zwischen der Höhe des Hämatin- und Porphyringehaltes unter Einw. des Sonnenlichtes auf den Kranken nicht feststellen. Auf Grund der spektralanalytischen Unters. erweist es sich als ziemlich sicher, daß das Blutporphyrin mit dem Kotporphyrin nicht identisch ist, daß es vielmehr dem Harnporphyrin oder einem Porphyringemisch, in welchem das Harnporphyrin überwiegt, gleicht. Es erscheint nicht wahrscheinlich, daß der zur spektralanalytischen Unters. notwendige Zusatz von HCl oder KOH eine Abspaltung des Porphyrins aus dem im Serum enthaltenen Hämatin bedingen kann, da verschiedene Körper der Hämatinreihe, sowie das hämatinhaltige Blut anderer Kranken unter diesen Bedingungen kein Porphyrin bilden. Auch eine Abspaltung von Porphyrin aus dem Oxyhämoglobin des Serums bei Zusatz von HCl oder KOH kommt, wie Vf. sich wiederholt überzeugt hat, nicht in Frage.

Der klare portweinfarbene bis dunkelbraunrote Harn des Porphyrinurikers reagiert amphoter, sauer oder alkalisch. Zugabe von verd. KOH oder NaOH bedingt teilweise Ausscheidung des Farbstoffes in Flocken. Nach Zusatz von $\frac{1}{4}$ Vol. 15%ig. KOH wird der Farbstoff gelblich und heller. Wenig verd. Eg. bewirkt nur in einigen Fällen eine flockige Abscheidung. Das gleiche Vol. 3%ig. Zn-Acetatlg. bedingt eine völlige Ausflockung des Farbstoffes. Zusatz von $\frac{1}{10}$ Vol. 25%ig. HCl verursacht einen Farbumschlag ins Rosarote, ohne Ausscheidung, während 2 Tropfen 25%ig. HCl auf 10 ccm Harn eine flockige in mehr HCl nicht l. Abscheidung hervorriefen. Eiweiß oder Zucker ließen sich nicht nachweisen, ebenso nicht Bilirubin. Der Gehalt an Indican war mäßig, Urobilin, Spuren bis beträchtliche Mengen. Der Porphyrinogehalt ist wenig hervortretend. Der Gehalt des Harnes an mit verd. Eg. fällbarem Porphyrin schwankte zwischen 0,009 u. 0,0283%. Zur Best. wurde das mit verd. Eg. abgeschiedene Porphyrin in

$\frac{1}{10}$ -n. KOH gelöst und mit verd. Eg. wieder ausgefällt. — Der alkal. Harn zeigte stets das charakteristische 4-bandige Hämatoporphyrinspektrum. Der mit HCl versetzte Harn zeigte das Porphyrinsäurespektrum. Wird alkal. Harn dem Lichte ausgesetzt oder unter Lichtabschluß stehen gelassen, so tritt neben den 4 Porphyrinstreifen ein charakteristischer Streifen auf $436 \mu\mu$ auf. Der Harn gibt auch die bekannte Spektralreaktion mit ammoniakalischer Chlorzinklg., das sog. metallische Hämatoporphyrinspektrum. Über weitere Einzelheiten der Absorptionsspektren des Harns vgl. das Original.

Säuert man den Harn mit Eg. stark an, so läßt sich mit Essigäther oder Ä. ein Farbstoffgemisch ausscheiden, dessen Menge aber geringer ist, als der Gesamtgehalt des Harnes an Porphyrinen. Nach dem spektroskopischen Verhalten dieser mit Ä. oder Essigäther ausziehbaren Farbstoffgemische in 25%ig. HCl u. $\frac{1}{10}$ -n. KOH enthalten diese vorwiegend *Kotporphyrin* oder ein Porphyrin, daß sich spektroskopisch wie *Kotporphyrin* verhält, und unbekannte gelbe Farbstoffe, die den sog. Urobilinstreifen und einen Absorptionsstreifen im Rot auf ungefähr 638 aufweisen. Fügt man dem Harn 1—2% Eg. zu, so scheidet sich bald ein Farbstoffgemenge aus, das vom Vf. als *Rohporphyrin* bezeichnet wird. Das Studium der Absorptionsspektren des *Rohporphyrins* in einer Lsg. von 25% HCl oder $\frac{1}{10}$ -n. KOH ergab, daß die Hauptmenge des *Rohporphyrins* aus *Harnhämatoporphyrin* (FISCHERS *Urinporphyrin*) bestand. KOH enthaltende Lsgg. des *Rohporphyrins* verhielten sich unter der Einw. des Sonnenlichtes im wesentlichen wie der Harn; sie zeigten nach einiger Zeit noch einen fünften Streifen in Blau auf etwa 462,5, der schon nachweisbar ist, ehe sich die damit einhergehende Veränderung des Farbstoffes durch einen Farbenumschlag kundgibt. Nach H. FISCHERS Verf. über den Methylester gereinigtes *Harnporphyrin* ergab nach übereinstimmenden spektroskopischen und spektrometrischen Messungen eine andere Lage der Absorptionsstreifen, als von H. FISCHER festgestellt worden war. Auch die Werte des aus *Faeces* dargestellten über den Methylester gereinigten *Kotporphyrins* stimmen mit denen FISCHERS nicht völlig überein. Ein Vergleich der neu festgestellten spektrometrischen Grundwerte für die natürlichen Porphyrine mit den zugehörigen Werten des nach NENCKIS Verf. aus Blutfarbstoff dargestellten *Hämatoporphyrins* und *Mesoporphyrins* ergab für die *Absorptionsspektren* von *Harnporphyrin*, NENCKIS *Hämatoporphyrin* u. *Kotporphyrin*, in 25%ig. HCl so deutliche Unterschiede, daß diese 3 Porphyrine unter günstigen Umständen schon durch Unters. in HCl-Lsg. erkannt werden können. Hingegen genügt zur Unterscheidung von *Kotporphyrin* und *Mesoporphyrin* NENCKIS die Unters. in 25%ig. HCl nicht und muß durch eine Unters. in $\frac{1}{10}$ -n. KOH ergänzt werden. Für den Violetstreifen der HCl-Porphyrinlsgg., dessen Lage nur durch die spektrographische Methode genau bestimmt werden kann, haben sich sehr deutliche Unterschiede zwischen *Harnhämatoporphyrin* ($\mu\mu$ 410,7) einerseits, *Hämatoporphyrin* NENCKI (407,5), *Kotporphyrin* (405,8) und *Mesoporphyrin* (404,7) andererseits ergeben. Auf Grund dieser neu ermittelten spektrometrischen Werte läßt sich feststellen, daß das im Falle einer Sulfonalvergiftung ausgeschiedene Porphyrin, *Harnporphyrin* war, vgl. hierzu ELLINGER und RIESSER (Ztschr. f. physiol. Ch. 98. 1), ebenso wie das Porphyrin, welches früher vom Verfasser und ROEDELIIUS (Ztschr. f. urol. Chir. 3. 112) in einem Falle von *Hämatoporphyrinogenurie* isoliert worden war. Auch das in Knochenauszügen eines Falles von *Hämatoporphyrin congenita* enthaltene Porphyrin, sowie das aus Knochen von an *Osteohämachromatose* leidender Tiere ist nach der Lage der Absorptionsstreifen am ehesten mit *Urinporphyrin* zu identifizieren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 98. 123—78. 23/12. [30/9. u. 3/6.*] 1916. Hamburg-Eppendorf. Chem. Lab. des allgem. Krankenhauses.) GUGGENHEIM.

Weinberg und R. Séguin, *Beitrag zur Ätiologie des gasbildenden Brandes*. (Vgl. WEINBERG, C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 325; C. 1915. I. 1136.) Wie Vf. früher (l. c.) beobachtet haben, wird der gasbildende Brand durch eine anaerobe Mikrobe oder eine Vereinigung mehrerer derartiger Mikroben hervorgerufen. Es hat sich nun herausgestellt, daß diese Mikroben so lange nicht gefährlich sind, als sie in dem vom Geschöß getroffenen Gliede keine für ihre Entw. günstigen Vorbedingungen antreffen. Hierzu gehören schwere Veränderungen der Knochen, Gefäße und Muskeln. Nun haben Vf. bei der Unters. der Mikrobenflora der Kriegswunden eine Mikrobe gefunden, welche sie wegen ihrer Wrkg. *Bacillus hystolyticus* genannt haben. Diese Mikrobe, welche für sich allein unfähig ist, eine gasbildende Infektion hervorzurufen, scheint in der Ätiologie gewisser Fälle von gasbildendem Brand eine wichtige Rolle zu spielen, da sie starke Verletzungen der Gefäße und des Muskelgewebes erzeugt. Diese Mikrobe ist ein 3—5 μ langer, 0,5—0,7 μ dicker, sehr leicht beweglicher, reich bewimpertes, völlig anaerober Diplobacillus, der die ZIEHLSche Färbung leicht annimmt. Die Mikrobe entwickelt sich ebenso leicht auf zuckerhaltiger wie auf zuckerfreier Nährlg., trübt die Lsg. stark u. setzt sich langsam zu Boden. Der Geruch einiger Tage alter Kulturen ist schwach brechen-erregend. Die Mikrobe verdaut langsam Eiweiß und verflüssigt rasch Gelatine; Milch wird in 24—48 Stdn. koaguliert u. in 8—15 Tagen verdaut. In den gelosehaltigen Kulturen wird Gas nicht entwickelt. — Vf. gedenken, diese Mikrobe durch ein Antiserum zu bekämpfen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 449—51. [23/10.* 1916].) DÜSTERBEHN.

Franz Valentin, *Beitrag zur Kenntnis der Cholesterinesterverfettung*. Im nekrotischen Schweinefett ließen sich mikroskopisch Krystalle von zweierlei Typus unterscheiden; kurze, dicke, doppelbrechende Prismen und feine, oft büschelförmig gruppierte, nicht doppelbrechende Krystallnadeln. Die ersteren erwiesen sich als *Cholesterinester*, die letzteren als *freie Fettsäuren*. Der Beweis hierfür wurde dadurch geleistet, daß der Rückstand vom Ätherextrakt des nekrotischen Gewebes mehrmals aus Aceton umkrystallisiert wurde, wobei die Cholesterinester sich abschieden. Diese lieferten beim Verseifen mit Natriumalkoholat in Benzollsg. (PANZER, Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 240) Cholesterin. Die Menge des Cholesterins betrug nach der Digitoninmethode 10,30% des gesamten Ätherextraktes. Für die Ggw. von freien Fettsäuren sprach die hohe SZ. und die geringe VZ. des Ätherextraktes. Die Genese dieser Veränderungen des Fettgewebes ergab sich aus der Unters. von nekrotischem Schweinefett anderer Herkunft, in welchem erhebliche Mengen freier Fettsäuren neben relativ wenig Cholesterinester festgestellt werden konnten. Da sich aus diesem Gewebe durch 24-stdg. Extraktion mit W. ein tributyrinspaltendes Ferment extrahieren ließ, ist die Ggw. einer *Lipase im nekrotischen Fettgewebe* nachgewiesen. Offenbar bedingt das fettspaltende Ferment im nekrotisch veränderten Gewebe zuerst das Auftreten freier Fettsäuren, erst nachträglich findet die Einlagerung von Cholesterinestern statt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 98. 73—77. 23/12. [28/8.] 1916. Wien. Inst. für med. Chemie der Tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Pharmazeutische Chemie.

Emanuel Senft, *Die canadische Gelbwurzel, Hydrastis canadensis L.* Eine Anleitung zur Kultur dieser Pflanze nebst allgemeinen Bemerkungen, zerfallend in: Vorwort, Geschichtliches, Stellung der Pflanze im System, Beschreibung der Pflanze, Beschreibung der Droge, Verfälschungen, Verunreinigungen und Verwechslungen, V., Chemismus, Gehalt an wirksamen Bestandteilen, Bestimmungsmethoden,

Kultur, unsere Kulturen und Resultate, Handel u. Handelsverhältnisse. Erwähnt sei, daß nach WASICKY der Gehalt der vom Vf. gezogenen Droge an Hydrastin 3,77% im Rhizom, 1,9% in den Nebenwurzeln, derjenige an Berberin 3% im Rhizom, 2% in den Nebenwurzeln betrug. (Pharm. Post 50. 2—6. 3/1.; 17—20. 6/1.; 29—31. 10/1.; 41—43. 13/1.; 49—52. 20/1.; 65—67. 24/1.; 77—80. 27/1.)

DÜSTERBEHN.

C. Bühner, *Die Perkolation und die Fluidextrakte*. Vf. erörtert unter Bezugnahme auf die Ausführungen von J. U. LLOYD (Kolloidchem. Beih. 8. 174; C. 1916. II. 514) die Gründe der vielfach auftretenden Nachtrübung der Fluidextrakte und legt dar, daß die durch Maceration, Digestion oder Perkolation hergestellten Präparate keineswegs so gleichmäßig u. beständig sind, als allgemein angenommen wird, und daß dieselben beständigen Umwandlungen unterworfen sind. Alles, was sich erreichen läßt, ist, durch die richtige Auswahl des Lösungsmittels alle therapeutisch wichtigen Bestandteile der Droge zu entziehen zu versuchen u. durch späteres Absetzenlassen die unwirksamen Stoffe zu entfernen. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 55. 4—7. 4/1.)

DÜSTERBEHN.

Argochrom. Unter diesem Namen wird das von A. EDELMANN und A. v. MÜLLER angegebene *Methylenblausilber* durch E. MERCK, Darmstadt, in den Handel gebracht. Hergestellt wird das *Argochrom* durch Vereinigung von Methylenblau-nitrat mit AgNO_3 unter bestimmten Bedingungen; der Ag-Gehalt beträgt etwa 20%. Braunes, im auffallenden Licht grünlich schimmerndes Pulver, l. in W., A. und Glycerin mit tiefblauer Farbe. Eine verd. wss. Argochromlsg. wird durch Natriumhydrosulfit unter Abscheidung von Ag entfärbt. Mit konz. H_2SO_4 gibt Argochrom eine dunkelgrüne Lsg., die auf Zusatz von W. in Blau übergeht. Soll beim Glühen nicht mehr als 22% Rückstand hinterlassen. Zur Best. des Silbergehaltes feuchtet man 1 g Argochrom mit 6 ccm W. an, gibt 1 ccm HNO_3 , D. 1,5, 10 ccm Perhydrol und 0,2—0,3 g Ferrinitrat hinzu und wärmt gelinde an. Nach Ablauf der sehr heftigen Rk. gibt man von neuem 1 ccm HNO_3 und 5 ccm Perhydrol hinzu, erwärmt gelinde und wiederholt event. den Zusatz von HNO_3 und H_2O_2 , bis eine fast klare, gelbe Lsg. entstanden ist, welche man mit 100 ccm W. verd. und in Ggw. von Ferriammoniumsulfat mit $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanlsg. titriert. 1 ccm Rhodanlsg. = 0,01079 g Ag. Das Argochrom wird bei septischen Allgemeininfektionen, Bakterämien, Puerperalfieber, Gelenkrheumatismus etc. angewandt; es ist wenig giftig. (Apoth.-Ztg. 32. 50. 27/1.; Pharmaz. Ztg. 62. 60. 27/1.) DÜSTERB.

Rapp, *Laneps, eine neue Salbengrundlage*. Durch Kondensation von KW-Stoffen zu hochmolekularen Komplexen werden hochviscose Substanzen erhalten, welche durch geringe Zusätze von Paraffin und Wachs in Salbenform übergeführt werden. Das so gewonnene Produkt (Hersteller: Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co., Leverkusen), welches unter dem Namen Laneps in den Handel kommt, stellt eine gelbliche, geruchlose Salbe dar, die äußerlich fast völlig dem Lanolin gleicht und den Haupterfordernissen entspricht, die in der Dermatologie und Kosmetik an einen guten Salbenkörper gestellt werden. (Münc. med. Wchschr. 64. 178—79. 6/2. Aus dem Krankenhaus München l. d. Isar.)

BORNSKI.

Ph. O. Süssmann, *Lausol Lang, ein neues Läuseabtötungsmittel*. Lausol LANG ist nach Angabe des Herstellers (Chemische Fabrik Griesheim-Elektron) eine Lsg. fester KW-Stoffe (Naphthalin) in der mehrfachen Menge flüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe, zu welcher zur Beschleunigung der Wrkg. ein Zusatz von geringen Mengen CS_2 und wenig Bitterstoff (wie Aloe) in alkoh. Lsg. gegeben wird. Das Präparat ist eine hellgelbe Fl. von nicht unangenehmem, leicht stechendem Geruch,

nicht brennbar, D. 1,386. Beim Stehenlassen in offener Schale verdunstet es. Beim Aufbringen des Mittels auf rein weiße Stoffe hinterbleiben beim Eintrocknen gelbliche, leicht auswaschbare Flecken. Auf Läuse und deren Nisse hatte Lausol LANG eine zuverlässig abtötende Wrkg. Für den Menschen ist es, sachgemäß angewendet, unschädlich. Eine prophylaktische Wrkg., die besonders dem Bitterstoff zugeschrieben wird, besitzt das Präparat nicht. Vf. empfiehlt darum, den Bitterstoff fortzulassen. Das Mittel würde dann auch fleckenlos arbeiten. (Münch. med. Wehschr. 64. 204—6. 6/2. Aus dem Hygien. Inst. der Kgl. Univ. Würzburg.)

BORINSKI.

Agrikulturchemie.

Heinrich Uzel, *Bericht über Krankheiten und Feinde der Zuckerrübe in Böhmen und der mit derselben abwechselnd kultivierten Pflanzen im Jahre 1915.* (Vgl. Vf., *Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen* 40. 461; C. 1916. II. 332.) Zusammenfassender Bericht über die in dieser Richtung gemachten Erfahrungen. (*Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen* 41. 231—35. Januar. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜHLE.

Lyman J. Briggs und H. L. Shantz, *Die tägliche Wasserverdunstung während der normalen Wachstumsperiode und ihr Zusammenhang mit dem Wetter.* Vf. haben durch umfangreiche, sich über zwei Jahre erstreckende Verss. an verschiedenen Nutzpflanzen (Cerealien, Leguminosen, Gräsern) diese Verhältnisse erforscht u. teilen die Ergebnisse, die sich im einzelnen der Wiedergabe entziehen, mit. (*Journ. of Agric. Research* 7. 155—212. 23/10. 1916. Bureau of Plant Ind.) RÜHLE.

H. S. Grindley und H. C. Eckstein, *Die nichtproteinartigen stickstoffhaltigen Bestandteile der Futtermittel.* Es sind Alfalfaheu, Timothyheu, Blutmehl, Getreide und Kleeheu untersucht. Die Proteine sind durch kolloidales Eisenhydroxyd von den Nichtproteinen getrennt. In bezug auf die Einzelheiten der Ergebnisse der Zus. der nichtproteinartigen stickstoffhaltigen Bestandteile sei auf die Tabellen des Originals verwiesen. (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 38. 1425—31. Juli [25/5.] 1916. Urbana, Univ. of Illinois. Animal Husbandry Dept.) STEINHORST.

P. Waentig, *Untersuchung am Pferd über die Verdaulichkeit von Fichtenholzbraunschliff.* Vf. verfütterte einem Pferd täglich 300 g Fichtenholzbraunschliff (mit gespanntem Wasserdampf vorbehandeltes, zerkleinertes Fichtenholz), welches ungefähr 22%, der Gesamttrockensubstanz und 87,7% der Gesamtrohfaser des verabreichten Futters (Mais, Kartoffelflocken, Robos, Braunschliff) ausmachte. Die Analyse des Kotes ergab bei der Annahme einer Ausnutzung des Beifutters zu 90% nur eine Verwertung von 7,5% der Trockensubstanz und 10,3% der Rohfaser des verfütterten Schliffs. Auch die Eiweißbilanz war negativ. Für 100 g verfütterten Fichtenholzbraunschliffs berechnet sich ein Verlust von 4,34 g Rohprotein. Die Behandlung der verholzten Fichtenholzfaser mit gespanntem Wasserdampf ist also unzureichend, um das Holz von Nadelhölzern für die Verdauungssäfte des Pferdes angreifbar zu machen. (*Ztschr. f. physiol. Ch.* 98. 116—22. 23/12. [30/9.] 1916. Dresden. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Mineralogische und geologische Chemie.

B. Gossner, *Mineralogische und geologische Chemie.* (Vgl. C. 1915. II. 756.) Fortschrittsbericht, umfassend die Veröffentlichungen von April 1915 bis April 1916. (*Fortschr. d. Chemie, Physik u. physik. Chemie* 12. 129—40. 1/11. 1916.) PFLÜCKE.

Carlo Viola, *Beitrag zu den Krystallsystemen*. Vf. wendet sich gegen die Aufstellung der 32 Symmetrieklassen, befürwortet die Beibehaltung von Krystallsystemen u. begründet mathematisch, daß es nur folgende 7, durch das Verhalten der Zonen charakterisierte Systeme geben kann: 1. Triklines System: Alle Zonen sind (bei Drehung) einzählig; 2. Monoklines System: Eine Zone zweizählig, alle anderen einzählig; 3. Trimetrisches System: 3 Zonen zweizählig, die anderen einzählig; 4. Trigonaies System: Eine Zone dreizählig; 5. Dimetrisches System: Eine Zone vierzählig; 6. Hexagonales System: Eine Zone sechszählig; 7. Monometrisches System: 3 Zonen vierzählig. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 25. II. 193—96.)

ETZOLD.

Axel Gavelin, *Über Högbomit*. Das neue Mineral findet sich in Eisenerzen der Gegend von Ruoutevare (Lappland) zusammen mit Magnetit, Ilmenit, Pleonast, Korund und Hydrargillit, ist hexagonal-rhomboedrisch, tafelig, bisweilen nach der Basis verzwillingt, sehr spröde, von muscheligem Bruch, auf ihm metallartig diamantglänzend, schwarz, im Schlicke braun durchsichtig und ähnlich pleochroitisch wie Biotit (hellgelblichbraun, dunkelbraun), optisch einachsigt negativ, hat $\omega = 1,853$, $\varepsilon = 1,803$, Härte 6,5, spez. Gew. etwa 3,81. Säuren greifen es sehr schwer an, doch wird es von heißen starken Säuren (ähnlich wie Pleonast und Korund) hydratisiert unter Wegführung von etwas TiO_2 und Fe_2O_3 . Die Analyse (MAUZELIUS) ergab nach Abrechnung von beigemengtem Ilmenit und Pleonast auf 100 umgerechnet 5,33 TiO_2 , 61,19 Al_2O_3 , 17,41 Fe_2O_3 , 0,29 Cr_2O_3 , 0,14 MnO , 15,44 MgO . Dies führt, wenn ein Teil von R_2O_3 durch TiO_2 vertreten wird, auf die Formel $RO \cdot 2R_2O_3$. Chemisch stellt somit der Högbomit einen Pleonast dar, in welchem FeO oxydiert u. teilweise durch TiO_2 ersetzt ist; in physikalischer Hinsicht schließt er sich am engsten an die Korundeisenglanzgruppe an. (Bull. of the Geol. Inst. of Upsala 15. 287—316. Sep. vom Vf.)

ETZOLD.

Aurelio Serra, *Die Radioaktivität sardinischer Mineralien mit besonderer Betonung der Mineralgenese*. Die 65—75° heißen Thermalwässer, welche dem porphyrischen Granit des Hügels mit dem Castel D'Oria am Flusse Coghinas (Tempio) entströmen, verdanken ihre Radioaktivität diesem Gestein; es besteht wesentlich aus Quarz, Feldspat und dunklem Glimmer. Feinstes Gesteinspulver ergab mit dem App. von SELLA nach der Formel von BATELI eine Aktivität (α) von 0,0001 (gleich einer Dispersion von 5 Volt pro Stunde), biotitreiches Pulver $\alpha = 0,0002$ (= 11 Volt). Isolierter Biotit, mit konz. HNO_3 behandelt, Lsg. zur Trockne eingedampft, mit W. aufgenommen und mit Na_2CO_3 alkal. gemacht, hinterließ beim Verdunsten mit Essigsäure kleine, stark glänzende, tetragonale Kryställchen von Uranium-Natriumacetat. Dieser uranhaltige Biotit ist der Träger des Radiums, da Feldspat u. Quarz nur sehr schwache, wahrscheinlich induzierte Aktivität zeigen. Das Thermalwasser mit seinem Gehalt an H_2S (und wenig S) greift das feste Gestein und die ebenfalls aus Quarz, Feldspat und Glimmer bestehenden Sande am Flußufer, in welchen es zutage tritt, unter Zers. der Silicate an; dabei wird namentlich Kalkspat abgeschieden. Der Sand zeigte $\alpha = 0,00021$ (= 8 Volt), das W. $\alpha = 0,0044$ (= 16 Volt). Die Ggw. des Radiums steht in strenger Beziehung zu der des Uraniums, u. die Menge des ersteren in den Mineralien eines Gesteins ist proportional der Menge des Uraniums, woraus sich eine genetische Beziehung zwischen beiden Elementen ergibt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 25. II. 279—83.)

ETZOLD.

Henry Le Chatelier, *Über Cristobalit*. Nachdem Vf. bereits in früheren Arbeiten über die Kieselsäure (Rev. universelle des mines, Liège [5] 1. 85) die Identität seiner „Kieselsäure X“ in Dinassteinen mit Cristobalit vermutet hatte, gelang

ihm nun der mkr. Nachweis von Cristobalitryställchen in künstlichen Schmelzen. Sie fanden sich im Bodensatz eines zur Herst. von Glas für Grubenlampenzylinder benutzten Hafens in Skelettformen als 1—3 mm große Sphärolithe, ferner als wohlentwickelte, aber in Tridymit umgestandene Kryställchen in den halbgeschmolzenen Teilen oberflächlich verglaster Kieselziegeln alter Glasöfen. Sie entstanden auch bei Verss., aus Quarzsand mit ungewöhnlich reichlichen Flußmitteln bei 1700° halbverglaste Quarzziegel herzustellen; das in der Hitze mit SiO_2 gesättigte Glas zwischen den Quarzkörnchen scheidet beim Abkühlen den Überschuß als Cristobalit in wechselnden Formen ab, je nachdem tonig-kalkiges oder alkali- u. eisenhaltiges Flußmittel oder CaF_2 zugesetzt wurde. Im Großbetrieb bildete sich Cristobalit nicht bei einfachem Erkalten, sondern bei längere Zeit konstant erhaltener Temp. Der Quarz, instabil oberhalb 800°, besitzt eine größere Löslichkeit als der bei dieser Temp. stabilere Tridymit u. Cristobalit. Das quarzgesättigte Glas scheidet Cristobalit ab, sättigt sich wieder mit Quarz usw. und verkittet durch fortgesetzte Neubildungen die Quarzkornreste sehr fest. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 948—54. [26/12. 1916.] ERZOLD.

Alfred Lacroix, *Die exomorphen und endomorphen Kontakterscheinungen der Ägirin-Riebeckitgranite von Nordwestmadagaskar*. Unterss. des Vfs. in der Gegend des Flusses Ampasibitika an der Bucht von Ampasindava bestätigen die von ihm bei Studien über pyrenäische Kalkgranitkontakte (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 279; C. 1916. II. 1187) gezogenen theoretischen Folgerungen, daß 1. die Umwandlung von Sedimenten wenigstens teilweise durch Stoffzufuhr seitens des Magmas auf pneumatolytischem Wege erfolgen könne, 2. eine Veränderung des Magmas selbst durch resorbiertes Sedimentmaterial, zum Teil unter Festhaltung sonst flüchtiger Stoffe des Magmas, möglich sei. Besonderes Interesse erwächst daraus, daß es sich in Madagaskar nicht um gewöhnliche, sondern um hoch alkalische u. gleichzeitig sehr eisenreiche Granite handelt.

Exomorphe Kontakterscheinungen. Die jurassischen, von vielen Granitgängen durchsetzten Kalksteine sind umgewandelt in weißen Marmor mit Lagen und Adern aus Grossular, wenig Diopsid, Wollastonit, Quarz, Calcit (schriftgranitisch in Quarz eingewachsen), welche zum Teil auch Flußspat und Magnetit enthalten; Ägirin und Pektolith bilden häufig eine Füllmasse zwischen den Granaten. — Aus den Kalksandsteinen sind harte, gelbe oder hellgrüne Hornfelse mit Wollastonit und Diopsid zwischen den Quarz- u. wenigen klastischen Feldspatkörnern entstanden. Dicht am Granit werden die Kalksilicate eisenreich, ihre Körner größer, Flußspat und Orthoklas treten hinzu. — Die Mergel wurden zu braunrot oder hellgrün oder schwarz gefleckten Hornfelsen, je nachdem gemeiner Granat (Andradit) oder Diopsid oder ein sehr eisenreicher, im Schilfe bläulichgrüner Natronamphibol neben Calcit vorherrscht. Größere Anhäufungen von körnigem Magnetit sind bei der Eisenarmut des Mergels sicher pneumatogen.

Endogene Kontakterscheinungen. Die Veränderungen des Granits zeigen 2 Typen. Namentlich an Granit mit großen Riebeckiten bildet sich eine dunkle, grobkörnige Grenzzone mit Ägirinhedenbergit (zuweilen begleitet von Ägirin), bräunlichem Granat (Kern Andradit, Rand Grossular), wenig Epidot, etwas Orthoklas und Albit, sowie Calcit voll von Ägirinnädelchen heraus; Quarz fehlt oft ganz. Beigegebene Analysen zeigen in dieser Mischzone gegenüber dem Granit eine Abnahme von SiO_2 und Na_2O , ein Ansteigen von Al_2O_3 , Fe_2O_3 und besonders von CaO (0,26% im Granit, 22,30% in der Randzone). Davon rührt CaO sicher, Al_2O_3 wahrscheinlich aus dem Sediment, Fe_2O_3 pneumatolytisch aus dem Magma her. Die Al_2O_3 -Armut des Sediments und des Magmas verhindert hier (wie auch an canadischen Elöolithsyeniten) die sonst übliche Bildung von Plagioklas, u. der

Fe-Reichtum führt zur Entstehung des Andradits und eines CaFe-Alkalipyroxens. — Zwischen Riebeckitgranit und den gelben Hornfelsen fehlt eine Mischzone; der Mineralbestand des Granits bleibt derselbe bis auf den Riebeckit, welcher sich 1–2 dm von der Hornfelsgrenze unter allmählichem Übergang seiner blauschwarzen Farbe in Grasgrün in einen neuen Natriumeisenpyroxen vom spez. Gew. 3,502 umwandelt. Eine Analyse von PISANI ergab 42,15 SiO₂, 0,55 Al₂O₃, 17,40 Fe₂O₃, 17,80 FeO, 0,50 MnO, 1,10 MgO, 14,10 CaO, 3,35 Na₂O, 0,55 K₂O, 0,41 TiO₂, 1,90 H₂O (99,81), daraus die Formel 15(SiO₃)₂(Ca,Fe,Mg)₂·6(SiO₃)₂Fe₂^{III}Na·4SiO₆Fe₂^{III}(Ca,Na₂). LACROIX nennt ihn *Ägirinhedenbergit*. Die Umwandlung vollzog sich wesentlich unter Verlust von Alkalien und beträchtlicher Zufuhr von CaO aus dem Sediment. Mitunter wird der Riebeckit durch ein Gemenge von Ägirinhedenbergit, Quarz, Calcit u. Flußspat ersetzt — ein Hinweis auf pneumatolytische Vorgänge. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 726–31. [11/12. 1916].) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Frederick J. Alway und Verne L. Clark, *Verwendung zweier indirekter Verfahren zur Bestimmung des hygroskopischen Koeffizienten von Böden*. Es wurde zu diesem Zwecke das Verf. von HILGARD zur Best. der höchsten Wasseraufnahmefähigkeit eines Bodens und das Verf. zur Best. der hygroskopischen Feuchtigkeit eines Bodens auf Eignung zur Best. des hygroskopischen Koeffizienten geprüft. Ersteres erwies sich dazu als ungeeignet, weil es in verschiedenen Fällen unzuverlässige Ergebnisse lieferte. Letzteres Verf. erwies sich bei großer Einfachheit der Handhabung als sehr brauchbar. Vgl. auch ALWAY und RUSSEL, Journ. of Agric. Research 6. 833; C. 1916. II. 1066.) (Journ. of Agric. Research 7. 345–59. 20/11. 1916. Agric. Exp. Stat. Univ. Minnesota u. Nebraska Agric. Exp. Stat.) RÜHLE.

T. E. Wallis, *Quantitative Mikroskopie*. Es handelt sich um Prüfung von Pulvergemischen und Feststellung des Verhältnisses der einzelnen Bestandteile zueinander u. Mk. durch Zählung z. B. in Stärkemehlen u. a. Entsprechend dem Zählen der Bakterien in Lymphe nach Zusatz von Blut, wobei das Verhältnis der Bakterien zu den roten Blutkörperchen festgestellt wird, verwendet Vf. Lycopodiumsporen, die erheblich widerstandsfähig gegen stark klärende Reagenzien sind, und deren Durchmesser von 20–28 μ dem vieler Stärkekörner entspricht. Als Mittel zum Aufschlännen wurden je nach den zu untersuchenden Stoffen Glycerin, Tragant, Olivenöl, Paraffin u. a. verwendet. Es wird derart verfahren, daß man zunächst ein Gemisch des reinen Stoffes (z. B. Weizenmehl) mit einem gleichen Gewichtsteile des Verfälschungsmittels (z. B. Kartoffelstärke), dessen Menge in einem unbekanntem Gemisch bestimmt werden soll, herstellt. 0,2 g oder eine andere geeignete Menge dieses künstlichen Gemisches werden mit 0,1 g oder einer anderen Menge Lycopodiumsporen gut gemischt und das Gemisch mit einem geeigneten Schlämmittel (meist genügen 20 ccm) aufgeschlämmt. Dann wird in näher beschriebener Weise u. Mk. gezählt und das Verhältnis der einzelnen Teilchen des Verfälschungsmittels zu den Sporen, bezogen auf 100 Sporen, berechnet. In gleicher Weise wird mit dem verfälschten Pulver (z. B. Weizenmehl durch Kartoffelmehl) verfahren, u. aus den so gewonnenen beiden Verhältniszahlen die Menge des Verfälschungsmittels in % berechnet. (The Analyst 41. 357–75. Dezember. [1/11.] 1916.) RÜHLE.

C. B. Gyzander, *Bemerkungen über die Titration von Schwefelsäure*. Vf. weist auf die verschiedene Wirkungsweise verschiedener Indicatoren und die dadurch

bedingten verschiedenen Ergebnisse der Titrationsen hin. (Chem. News 114. 260 bis 261. 1/12. 1916. Boston.) RÜHLE.

W. I. Baragiola, *Der Einfluß von Verunreinigungen des Schwefels auf seinen Chancelgrad*. Im wesentlichen ein Referat über die Arbeit von G. VINASSA (Staz. sperim. agrar. ital. 49. 388; C. 1916. II. 1071). Es ist begreiflich, bemerkt Vf., daß sich die benutzbaren Schwefel des Handels bisweilen garnicht nach CHANCEL bewerten lassen, denn ein Zusatz von 2% Seife setzt den Chancelgrad von 70 auf 38°, ein solcher von 2% Marseillerseife auf 29°, ein solcher von 2% K_2CO_3 auf 60° herab. Es scheint daher nicht ausgeschlossen, daß zwischen der Benetzbarkeit und den Angaben des CHANCELSchen Sulfurimeters eine gewisse Beziehung bestehen könnte, und daß man vielleicht im Sulfurimeter ein einfaches Mittel hätte, um Stoffe ausfindig zu machen, die sich zur Mischung mit S eignen, wenn man diesen mit W. verspritzen und nicht verstäuben will. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 55. 7—9. 4/1. Wädenswil.) DÜSTERBEHN.

H. J. Lemkes, *Nachweis von Phosphor nach der Methode von Dusart und Blondlot und ihre Anwendung in der Toxikologie*. Vf. untersuchte die Methode von DUSART u. BLONDLOT und ihre Verwendbarkeit in der gerichtlichen Chemie zum Nachweis von P. Das für die Rk. erforderliche ganz reine Zn wurde nach HEHNER (Journ. Soc. Chem. Ind. 21. 675; C. 1902. II. 99) hergestellt. Es wurden zunächst quantitative Unterss. über die Reduktion von phosphoriger und unterphosphoriger S. mit Zn und H_2SO_4 angestellt (der gebildete Phosphorwasserstoff wurde über $AgNO_3$ aufgefangen und das gebildete Ag_3P zur H_3PO_4 oxydiert). Unterss. über die aus bestimmten Mengen Ca-Phosphit und Hypophosphit bei wechselnden Zn-Mengen gebildeten PH_3 -Mengen lieferten unregelmäßige Resultate. Es wurde nun die Abhängigkeit der gebildeten PH_3 -Mengen 1. von den Mengen Zn u. H_2SO_4 , 2. von den angewandten Mengen Phosphit u. Hypophosphit und 3. von der Temp. untersucht (vgl. Tabellen im Original). Die Reduktion der beiden SS. verläuft langsam und wird durch Erwärmen begünstigt. Die Zn-Menge hat einen großen Einfluß auf die Rk., ein Überschuß an H_2SO_4 hat geringen Einfluß. Werden kleine Mengen Phosphit oder Hypophosphit mit großen Mengen Zn u. H_2SO_4 behandelt, so können höchstens 34,5% der phosphorigen und 87% der unterphosphorigen S. zu PH_3 reduziert werden. Die kleinsten P-Mengen, die man nach DUSART und BLONDLOT nachweisen kann, betragen für Hypophosphit 0,001 mg, und wenn bei 40° gearbeitet wird 0,00036 mg, für Phosphit 0,025 mg, bezw. 0,005 mg. (In einer WOLFFSchen Flasche von 200 ccm werden kleine Mengen der P-Verbb. mit 10 g Zn u. 50 ccm 10%ig. H_2SO_4 in Rk. gebracht, das Gas wird über Pb-Acetatpapier und $CaCl_2$ geleitet und angezündet, während es aus einer Pt-Spitze strömt, die durch k. W. abgekühlt wird, die Farbe der Flamme wird beobachtet, indem man sie durch Porzellan abkühlt; Größe der Flamme $\frac{1}{2}$ cm). Zur Feststellung der Empfindlichkeitsgrenze der Probe von DUSART und BLONDLOT wurde der primär gebildete PH_3 in $AgNO_3$ geleitet und der Nd. nach Auswaschen etc. nochmals mit Zn und H_2SO_4 behandelt. Enthielt der Nd. Ag_3P , so trat stets die Grünfärbung der H-Flamme nach einigen Minuten auf. Für die Unters. des Nd. wurde ein App. nach HILGER u. NATTEEMANN (Forschungsberichte 4. 255) verwendet. Die kleinste P-Menge, die so nachgewiesen werden konnte, betrug für Hypophosphit ca. 0,0025 mg, für Phosphit 0,075 mg. In Ggw. von tierischen oder pflanzlichen Stoffen ist die Reduktion viel umständlicher. Bei Anwendung der Rk. in der Toxikologie ist eine Temp. von 50—60° anzuwenden. Vf. hat mehrere Verss. angestellt, um festzustellen, ob beim Auffangen des PH_3 durch $AgNO_3$ -Lsg. nach DUSART-BLONDLOT Ag -Verluste durch Oxydation des gebildeten Ag_3P durch

HNO_3 etc. entstehen könnten. Die Verss. ergaben, daß bei der Absorption kleiner PH_3 -Mengen solche Verluste nicht entstehen. Bei größeren Mengen kann ein kleiner Teil des P als H_3PO_3 , bezw. H_3PO_4 verloren gehen, was aber die qualitative Unters. nicht behindert. Über die Heranziehung des Spektroskops bei der Rk. von DUSART u. BLONDLOT äußert sich Vf. folgendermaßen: Das Spektroskop kann zur Bestätigung der Ggw. von flüchtigen P-Verbb. in der untersuchten Substanz gute Dienste leisten, es ist aber nicht imstande, kleinere P-Mengen anzuzeigen als das bloße Auge; namentlich bei gleichzeitiger Ggw. von S-Verbb. kann man durch das Spektroskop größere Sicherheit über die Ggw. der P-Verb. erlangen. Das P-Spektrum erscheint nicht, wenn die Grünfärbung der Flamme durch A. oder andere flüchtige Verbb. aufgehoben ist. Vf. untersuchte, ob bei P-Vergiftungen per os der P im Gehirn vorkommt, u. zwar in einer nach DUSART und BLONDLOT nachweisbaren Form. Positive Rk. auf P wurde (Kaninchen) in den Eingeweiden, der Leber und im Harn festgestellt. Die Nieren, die Lungen, das Herz und Gehirn lieferten keine Rk. auf P. Auch im Gehirn eines mit P vergifteten Kindes konnte P nicht nachgewiesen werden. Der P konnte 1—2 Monate nach dem Tode (Kaninchen) noch im Magen nachgewiesen werden; die übrigen Organe zeigten keine P-Rk. Die Gehirne von menschlichen Leichen wurden in verschiedenen Zersetzungsstadien auf P nach DUSART-BLONDLOT untersucht. Weder direkt noch nach Behandeln mit Zn und H_2SO_4 konnte nach der Methode P nachgewiesen werden. (Pharmaceutisch Weekblad 53. 1496—1513. 28/10. 1916. Leiden. Pharm. Lab. d. Univ.)

SCHÖNFELD.

N. Busvold, *Rasche Methode zur Bestimmung von Magnesium*. Der in HCl gel. geglühte Kalkstein wird mit CaCO_3 in der Wärme gefällt. Das Filtrat enthält MgCl_2 und CaCl_2 . Ersteres wird durch überschüssige Kalkmilch gefällt. Der Filterinhalt wird mit Kalkmilch ausgewaschen und dann mit dem Filter mit Oxalsäure gekocht. Das Filtrat enthält alles Mg als Oxalat u. freie Oxalsäure. Letztere wird titriert (Methylrot als Indicator) und dann die Gesamtoxalsäure mit Permanganat bestimmt. Die genaue Vorschrift wird gegeben; eine Best. ist in etwa 2 Stdn. auszuführen. (Chem.-Ztg. 41. 42. 13/1. Rjukan.)

RÜHLE.

M. van Breukeleveen, *Mikrochemische Bestimmung kleiner Platinmengen in Gegenwart von Gold und Silber*. Qualitative Probe: Die Au, Ag, Cu und Pt enthaltende Probe wird mittels H_2SO_4 von Ag befreit; zur völligen Entfernung des Ag ist erforderlich, daß auf 1 Teil Au mindestens 4 Teile Ag enthalten sind. Au und Pt werden in die Chloride übergeführt. HAuCl_4 wird durch Erhitzen in das in Wasser unlösliche AuCl_3 übergeführt. Pt wird u. Mk. nach Zusatz von KCl als K_2PtCl_6 nachgewiesen (Oktaeder). — Quantitative Best.: $\frac{1}{4}$ g der 50% Au enthaltenden Probe wird auf Holzkohle mit $\frac{1}{2}$ g Ag verschmolzen; das Kügelchen wird zu einem Streifen gestreckt und mit 25 ccm konz. H_2SO_4 während 20 Min. in einem Porzellanschälchen gekocht. Abgießen der H_2SO_4 und Auswaschen mit W.; Lösen in möglichst wenig Königswasser, Eindampfen u. Entfernen der HNO_3 durch Abrauchen mit wenig konz. HCl. Das Schälchen wird $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde auf 170—190° erhitzt. Der Rückstand enthält das Au als unl. AuCl_3 , das Pt als unzers. Chlorid. Zusatz von 2 Tropfen ca. $\frac{1}{2}$ -n. HCl. Ein Tropfen wird auf den Objektträger gebracht u. mit einer Spur KCl versetzt. Nach 1 Min. sind u. Mk. K_2PtCl_6 -Kristalle sichtbar. Man gibt nochmals 2 Tropfen HCl hinzu, schüttelt um und prüft wiederum u. Mk. nach Zusatz von KCl auf K_2PtCl_6 . Die Operation wird so oft wiederholt, bis u. Mk. nach 1 Min. keine Oktaeder erscheinen. Die Lsg. ist dann so verd., daß sie keine K_2PtCl_6 -Kristalle mehr abscheiden kann. Geht man von einer Goldlegierung mit bekanntem Pt-Gehalt aus, so kann man, voraus-

gesetzt, daß unter gleichen Bedingungen gearbeitet wurde, den Pt-Gehalt in ‰, der den 2 Tropfen HCl entspricht, feststellen. In der verwendeten Legierung ($\frac{1}{4}$ g) entsprachen 20 Tropfen HCl einem ‰ Pt. Bei der Unters. von Legierungen mit höherem Goldgehalt wird $\frac{1}{8}$ g abgewogen und mit $\frac{1}{2}$ g Ag versetzt; 10 Tropfen HCl entsprechen dann 1 ‰ Pt. Soll Ag auf Pt-Gehalt untersucht werden, so wird $\frac{1}{2}$ g mit $\frac{1}{8}$ g Au verschmolzen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 36. 285—88. [25/11. 1916.] Bussum.)

SCHÖNFELD.

Fleissig, *Über Schmelzpunktbestimmungen, besonders des Paraffins*. F. und E. des Paraffins stimmen miteinander überein. Zur Best. des F. des Paraffins verfährt Vf. in der Weise, daß er in ein Becherglas von etwa $\frac{3}{4}$ Fassungsvermögen Paraffinöl gibt, das Thermometer mit dem Substanzröhrchen einsetzt und einen Rührer aus Glas anbringt, der am unteren Ende einen Ring bildet, durch den das Thermometer hindurchgeführt ist. Am oberen Ende ist der Rührer umgebogen; man befestigt an diesem Ende eine über eine Rolle laufende Schnur, durch die man den Rührer heben u. senken kann. Während des Erhitzens rührt man ständig, wobei eine gleichmäßige Erwärmung viel besser erreicht wird, als mit dem App. der Pharmakopöe. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 55. 2—4. 4/1.)

DÜSTERBEHN.

G. Denigès, *Unterscheidung der beiden Naphthole durch das Schwefelsäure-Titansäurereagens*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 19. 308; C. 1916. II. 959.) Mischt man in einem Reagensglase 2—3 ccm des Schwefelsäure-Titansäurereagens mit einer Spur (höchstens 1—2 cg) Naphthol, so färbt sich das α -Naphtholgemisch lebhaft grün, das β -Naphtholgemisch blutrot. Beim Verdünnen der Gemische mit Eg. geht die grüne Farbe in Rotviolett über, während die blutrote unverändert bleibt. Man kann auch die gleiche Menge Naphthol in 10—20 Tropfen Eg. lösen und 2—3 ccm des Reagens vorsichtig an der Gefäßwandung entlang zufließen lassen. An der Trennungszone der beiden Fl. tritt, vor allem wenn man die Fl. etwas bewegt, beim α -Naphthol ein grüner Ring auf, welcher von einer violett-roten Schicht bedeckt ist, während beim β -Naphthol Ring u. überstehende Schicht blutrot gefärbt sind. Die beiden Benzonnaphthole zeigen dieselben Rkk., welche in der Kälte etwas langsamer, beim Erwärmen jedoch sofort eintreten. (Ann. Chim. analyt. appl. 21. 216—17. 15/11. 1915.)

DÜSTERBEHN.

O. Schumm, *Bemerkung zu meiner Abhandlung über den Zuckergehalt des Blutes*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 96. 204; C. 1916. I. 585.) Angaben einer Korrektur und Hinweis auf das OPPLERSche Verf. der fraktionierten reduktometrischen Best. des Blutzuckers (Ztschr. f. physiol. Ch. 64. 393; C. 1910. I. 1388) zur Ermittlung der sog. Restreduktion des Blutes, welche nicht auf Glucose zu beziehen ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 98. 179—80. 23/12. [18/11.] 1916.)

GUGGENHEIM.

W. I. Baragiola und Ch. Godet, *Die analytische Unterscheidung von vergorenen Süßweinen und Mistellen*. Zu diesem Zwecke kamen die Best. der in Ä. l. SS., der Bernsteinsäure, Milchsäure, des NH_3 , des Verhältnisses von Glucose zu Lävulose und allfällig auch die Best. des Glycerins in Frage. Auf Grund ihrer Erfahrungen und umfangreicher Unterss. kommen Vf. zu dem Schlusse, daß es zurzeit unmöglich ist, vergorene Süßweine und Mistellen analytisch mit Sicherheit voneinander zu unterscheiden. Dies ist für die Schweiz ohne besondere praktische Bedeutung, da dort Mistellen als solche bezeichnet werden müssen. Anders ist dies bisher in Deutschland gewesen, wo die Mehrzahl der Sachverständigen angenommen hat, daß Mistellen keine Weine im Sinne des Weingesetzes seien u. somit als solche nicht einfuhr- und verkehrsfähig wären. Eine Änderung der Anschau-

ungen auch hier bedeutet aber das Reichsgerichtsurteil vom 2/12. 1915, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel, Beilage: Gesetze und Verordnungen 8. 110. [Vgl. hierzu auch MASTBAUM (Chem.-Ztg. 37. 1557; C. 1914. I. 305), der der bis dahin in Deutschland herrschenden Anschauung entgegentritt.] (Ztschr. f. anal. Ch. 55. 561—77. Wädenswil. Chem. Abt. d. Schweiz. Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau.) RÜHLE.

W. C. de Graaff und J. E. van der Zande, *Ammoniak und Aminosäuren im Harn*. (Vgl. Pharmaceutisch Weekblad 52. 1779; C. 1916. I. 1277.) Vf. hat die Methode von BONNEMA (vgl. l. c.) mit der von DE JAGER (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 333; C. 1909. II. 1703) verglichen. Die beiden Methoden zur Best. des NH_3 u. Aminosäure-N im Harn geben keine übereinstimmenden Werte. Letztere Methode liefert höhere NH_3 - u. niedrigere Aminosäurezahlen. Doppelbest. nach DE JAGER stimmen stets überein; die nach BONNEMA zeigten kleine Abweichungen. (Pharmaceutisch Weekblad 53. 1378—82. 7/10. 1916. Pharm. Lab. Univ. Leiden.) SCHÖNFELD.

A. W. van der Haar, *Die Hydrastinbestimmung in flüssigem Hydrastisextrakt nach Rustings Traganthmethode*. Bemerkungen zu der Arbeit von BLOMBERG (vgl. S. 541 u. VAN DER HAAR, Pharmaceutisch Weekblad 48. 1302; C. 1912. I. 292). (Pharmaceutisch Weekblad 53. 1452—54. 21/10. 1916. Utrecht.) SCHÖNFELD.

Hugo Kühl, *Fixierung und Färbung der Dysenterieamöben*. Zur Best. der Amöben in älteren Stühlen etc. ist es notwendig, diese Organismen zu fixieren und zu färben. Zur Fixierung eignen sich Osmiumsäuredämpfe sehr gut, weniger eine Mischung von A. u. HgCl_2 . Zum Färben der fixierten Präparate eignet sich eine durch Verdünnen der üblichen Carbofuchsinlsg. mit 9 Tln. W. bereitete Farblf. vorzüglich. Die Färbezeit ist nur kurz (30 Sekunden) zu bemessen. (Pharm. Zentralhalle 58. 13—15. 11/1.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Albert Reichard, *Entionisierung von Eisen in Würze und Bier*. Bei Unterss. über die Einw. von blankem Fe auf gewöhnliches Bier wurde beobachtet, daß das Bier nach 24 Stdn. langer Berührung mit Blutlaugensalzen Rkk. auf FeO u. Fe_2O_3 , auf das letzte etwas stärker, gab, daß diese, besonders für FeO , aber nach kräftigem Schütteln verschwanden, das Fe dabei also entionisiert wurde. Einleiten von CO_2 in die reaktionslos gewordene Fl. ließ die Rk. wieder auftreten, Essigsäure nur gering, HCl aber stärker als vorher, so daß auch in der ursprünglichen Fl. schon „maskiertes“ Fe angenommen werden muß, was durch Zusatz von HCl zum Filtrat von dem in ihr durch $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ zunächst entstandenen Nd . bestätigt wurde. Durch das Schütteln war nicht nur weitergehende Maskierung eingetreten, sondern auch, wie besonders nachgewiesen wurde, weitere Oxydation von FeO . In CO_2 -freiem Bier löst sich etwas weniger Fe als im gewöhnlichen. Die Hopfenbestandteile sind auf Lsg. und Entionisierung ohne wesentlichen Einfluß, wie Vergleichsverss. mit ungehopften Bieren zeigten. Fe-haltiges Bier koaguliert leichter durch Erhitzen auf 80° , wodurch die von anderen Seiten festgestellte Verminderung der Vollmundigkeit eine Erklärung finden könnte. Bei Koagulation durch Lüftung tritt Entionisierung des noch geladenen Fe um so früher ein, je früher die Koagulation des Eiweißes erfolgt, je ungünstiger also die Bedingungen für eine chemische Bindung an dieses sind. Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß die Entladung nicht durch chemische Bindung, sondern durch Adsorption des Fe erfolgt. Damit steht in Einklang, daß auch bei der Kältetrübung durch das sogenannte „Glutin“

Entionisierung eintritt. Dieser fälschlich so benannte Eiweißkörper stammt nach Unterss. des Vfs. wahrscheinlich hauptsächlich aus der sogenannten Reserveeiweißschicht des Gerstenkorns; die Spelzenbestandteile nehmen an seiner B. nicht, Elemente der Aleuronzellen nur ausnahmsweise teil. — Besondere Verss. über Einw. von W. und Zuckerlsg. mit und ohne CO_2 zeigen, daß CO_2 die Verfeinerung des Zerteilungsgrades als kolloide Suspension begünstigt, u. daß bei Ggw. von Zucker mehr Fe gelöst wird als mit W. allein. An mkr. noch sichtbaren Fe-Teilchen wurde BROWNSche Molekularbewegung festgestellt. Für die Submikronen wird darnach noch stärkere Bewegung angenommen, die ihre Adsorption aneinander zu Aggregaten begünstigt und so schließlich Trübung und Ausscheidung hervorruft. Indem die entgegenstehende Viscosität bei Erhitzen von Fe-haltigem Bier vermindert wird, können die Fe-Suspensioide infolge ihrer eigenen Rührbewegung auch ohne äußeres Schütteln eine Adsorption der Bieremulsoide, im besonderen Falle von koagulierbarem Eiweiß, bewerkstelligen, wodurch die reichliche Fällung erklärt werden kann. (Kolloid-Zeitschrift 20. 39—46. Januar 1917. [22/9. 1916.] München. Betriebslab. d. Spatenbrauerei.) SPIEGEL.

Einar Naumann, *Einige Gesichtspunkte betreffs der zweckmäßigen Anwendung von Gaslichtpapieren beim Kopieren von Abbildungen in Druck oder Schrift.* WUNDERER (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 25. 450; 27. 50) hat auf die Verwendbarkeit solcher Verf. für das Kopieren von Abbildungen, Tabellen usw. aus Lehrbüchern oder dgl. hingewiesen. Man erhält bei den angebenen Anordnungen verkehrt orientierte Abdrucke; dies läßt sich leicht beseitigen, indem man die Kopie als Negativ auf einem neuen Gaslichtpapier Schicht gegen Schicht im Kopierahmen unkopiert. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 33. 148—50. 30/1. 1917. [14/1. 1915.] Lund. [Schweden].) SPIEGEL.

Ernst Sommerfeldt, *Über Schellack und seine Nebenprodukte.* Vf. berichtet über seine in Ostindien gemachten Beobachtungen über die Schellackgewinnung. (Farbenzeitung 22. 37—38. 7/10. 1916.) SCHÖNFELD.

Friedrich Moll, *Die Imprägnierung des Holzes nach dem Verfahren des Dr. Boucherie.* Beschreibung der technischen Ausgestaltung des Verf. und Angaben über die Verwendungsart des Imprägnierstoffes, des Kupfervitriols, neben ausführlicher Übersicht über die einschlägige Patentliteratur. (Chem. Apparatur 2. 49—53. 25/2. 63—67. 10/3. 1915. Berlin-Südende.) FÖRSTER.

Ed. Donath, *Fortschritte in der Steinkohlenchemie.* Zusammenfassende Darst. neuerer Unterss. über B., Verhalten und Bestandteile der Steinkohle. (Montan. Rundschau 9. 2—4. 1/1. 29—33. 16/1. Brünn.) GROSCHUFF.

Charles S. Reeve und Benjamin A. Anderton, *Die Wirkung des Lagerns an Luft und Licht auf Teererzeugnisse.* Frühere Verss. von HUBBARD u. REEVE (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 15; C. 1913. I. 1153) sind fortgeführt worden; die Versuchsanstellung war die gleiche wie früher. Es zeigte sich, daß die untersuchten 7 Teererzeugnisse nach 3 Monaten Lagerns [ein längeres Lagern war bei den früheren Verss. (l. c.) als unnötig erkannt worden] in größerem Umfange erhärtet waren als auf den Verlust an flüchtigen Stoffen allein zurückgeführt werden konnte. Die Veränderungen, die neben dem Verluste an flüchtigen Stoffen noch eintreten, waren begleitet von der B. in CS_2 unl. organischer Stoffe. Teererzeugnisse, die Wassergasteer enthalten, scheinen sich in größerem Umfange als Kohlenteeere zu verändern, wie durch die umfangreichere B. in CS_2 unl. Stoffe angezeigt

wird. Die aus den untersuchten Proben durch Dest. bis höchstens 315° (die Menge des Peches sollte etwa dem nach dem Lagern verbliebenen Rückstande entsprechen) hergestellten Peche stehen hinsichtlich ihrer Eigenschaften in keiner Beziehung zu den Eigenschaften der Proben nach dem Lagern, so daß diese also auch hiernach nicht nur durch den Verlust an flüchtigen Stoffen bedingt sein können. (Journ. Franklin Inst. 182. 463—75. Oktober 1916. Washington. D. C.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 2c. Nr. 296648 vom 2/5. 1915. [19/2. 1917].

Jean Oebel, Josef Oebel und Konrad Adenauer, Cöln-Lindenthal, *Verfahren zur Herstellung eines dem rheinischen Roggenschwarzbrot ähnelnden Schrotbrotes*. Als Zusatz zu Mehl aus anderen Getreidearten oder zu einem Gemenge von Mehl und Kartoffelstärke u. dgl. wird ein aus entschältem Mais hergestelltes Mehl, welches einer Dörrung unterworfen worden ist, verwendet.

Kl. 6b. Nr. 292749 vom 8/6. 1912. [2/3. 1917].

Max Hessberg, London, *Verfahren zur Ausnutzung der Bitterstoffe und Hopfenharze aus dem Trubgeläger*. Das Trubgeläger wird mit dem nächstfolgenden Sude wieder mitgemischt.

Kl. 8i. Nr. 296650 vom 5/2. 1916. [16/2. 1917].

Ernst Werner, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Linoleum, Wachtuch oder ähnlichen Erzeugnissen*. Anstatt der textilen Gewebe wird als Unterlage für die Deckmasse eine zu dünnen Bahnen verarbeitete, an sich bekannte Masse verwendet.

Kl. 8i. Nr. 296931 vom 6/11. 1915. [6/3. 1917].

Victor Scholz, Dresden, *Verfahren zur Verarbeitung von Abfällen der Wachtuch-, Ledertuch-, Kunstleder- und Linoleumindustrie, sowie von solchen Altmaterialien*. Die Abfälle werden durch Verseifung oder durch Behandlung mit organischen Lösungsmitteln unter Druck in ihre Urprodd. (Stoffunterlage, Bindemittel u. Farb- und Füllstoffe) getrennt und die einzelnen Teile wieder nutzbar gemacht.

Kl. 8m. Nr. 296559 vom 10/10. 1914. [14/2. 1917].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen auf der Faser*. Man gelangt zu besonders kohechten Färbungen, wenn man die mit einer Lsg. einer 2,3-Oxynaphthoylaminonaphtholsulfosäure, oder einem Derivat davon, imprägnierte Gespinnstfaser mit unsulfierten Diazoverbb. behandelt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von 2,3-Oxynaphthoyl-2,3-aminonaphthol-6-sulfosäure und von 2,3-Oxynaphthoyl-2,5-aminonaphthol-7-sulfosäure.

Kl. 8m. Nr. 296560 vom 20/11. 1914. [19/2. 1917].

(Zus.-Pat. zu Nr. 296559; s. vorst. Ref.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen auf der Faser*. Die 2,3-Oxynaphthoylaminonaphtholsulfosäuren, die noch eine Benzimidazol- oder Benzothiazolgruppe enthalten, besitzen eine größere Affinität zur Faser als die nach dem Verf. des Hauptpatentes benutzten. Außerdem zeigen die entwickelten Färbungen eine größere Klarheit. Die verwendeten Prodd. werden dadurch erhalten, daß man die

Benzonaphthimidazol-, bzw. *Benzonaphthothiazolsulfosäuren* der Patentschriften 167139 u. 165126 (C. 1906. I. 797 u. 1905. II. 1755), die im Arylrest des Imidazol- oder Thiazolringes eine Aminogruppe enthalten, in schwach sodaalkal. Lsg. mit dem Chlorid der *2-Acetylnaphthol-3-carbonsäure* kondensiert u. dann durch Kochen mit Sodalsg. die Acetylgruppe abspaltet. Die so erhältlichen Prodd. sind in W. unl., wl. in verd. Sodalsg., ll. in verd. Natronlauge. Die sauren Natriumsalze sind gelblichweiße Pulver. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung von *2-Oxy-3-naphthoyl-4'-aminophenyl-1,2-naphthothiazol-5-oxy-7-sulfosäure*.

Kl. 8m. Nr. 296762 vom 5/7. 1914. [26/2. 1917].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren, um die Capillarität und Netzfähigkeit von Textilfasern zu erhöhen*, darin bestehend, daß man die entschlichteten Textilfasern mit Malz, bzw. solches enthaltenden Präparaten, behandelt.

Kl. 12c. Nr. 296635 vom 1/11. 1914. [19/2. 1917].

Deutsche Solvay-Werke-Akt.-Ges., Bernburg, Anhalt, *Einrichtung zur Krystallisation von Salzen aus heißen Lösungen* durch Überleiten im Gegenstrom zur Kühlluft über eine Mehrzahl von in einem vertikalen Schacht übereinander angeordneten Krystallansatzflächen, denen Ablösevorrichtungen zugeordnet sind. Die Krystallansatzflächen sind durchbrochen ausgebildet und erstrecken sich über den ganzen Querschnitt des vertikalen Schachtes, so daß die gebildeten Krystalle unter der Wrkg. der Ablösevorrichtungen (Schaber o. dgl.) durch die Durchbrechungen der Flächen fortschreitend nach dem unteren Ende des Schachtes gelangen, wo sie ununterbrochen abgeführt werden können.

Kl. 12a. Nr. 296715 vom 23/3. 1915. [22/2. 1917].

North Kom.-Ges., Hannover, *Regenerierbares Filter*, bestehend aus einem durch Verformen von *Siliciumcarbid* (Carborundum) mit W. oder einem anderen Bindemittel und nachfolgendes Brennen hergestellten Körper. Das Filter kann als Vergaser u. Filter für leicht oder schwer flüchtige Öle o. dgl. dienen, zu welchem Zweck das Filter erhitzt wird.

Kl. 12e. Nr. 296837 vom 2/9. 1913. [7/3. 1917].

Curt Grosse, Metz, *Verfahren zum Reinigen von Gasen und Dämpfen auf trockenem Wege*. Es wird ein Teil des bereits filtrierten u. tief abgekühlten Gases mit dem zu filtrierenden Rohgas gemischt, nachdem es zuvor bis auf dessen Temp. wieder erwärmt worden ist.

Kl. 12h. Nr. 296786 vom 25/6. 1915. [5/3. 1917].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Siemensstadt b. Berlin, *Drahtelektrode für elektrolytische Zwecke*, dadurch gekennzeichnet, daß die an eine gemeinsame Stromzuleitung angeschlossenen Elektrodrähte von dieser frei herabhängen und an ihrem unteren Ende mit Beschwerungsstücken versehen sind.

Kl. 12i. Nr. 296796 vom 26/7. 1914. [2/3. 1917].

S. Aschkenasi, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Persalzen*. Die Peroxyde der alkal. Erden werden durch einen Überschuß von konz. Phosphorsäure oder Arsensäure unter B. von H_2O_2 und der entsprechenden primären Salze gelöst, ohne daß eine Zers. des frei werdenden H_2O_2 stattfindet. Durch Eindampfen solcher Lsgg. zur Trockene unter Druckverminderung bei möglichst gelinder Erwärmung erhält man die primären *Perphosphate* und *Perarsenate* der alkal. Erden;

dabei ist es zweckmäßig den Überschuß der SS. vor der Dest. mit den entsprechenden Hydroxyden in derart berechneter Menge abzustumpfen, daß die SS. primäre l. Salze bilden. Die entsprechenden primären Persalze der Alkalien gewinnt man, wenn man aus den Lsgg. der Peroxyde der alkal. Erden in Phosphorsäure, bezw. Arsensäure mit einer berechneten Menge von Alkalisulfat die alkal. Erden fällt, die Sulfate abfiltriert und die Filtrate verdampft.

Kl. 12i. Nr. 296809 vom 21/4. 1914. [3/3. 1917].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung hochkonzentrierter Salpetersäure. Wird Salpetersäure mit mehr fl. NO_2 , als der maximalen Löslichkeit entspricht, innig gemischt und das Gemisch der Ruhe überlassen, so bilden sich rasch zwei scharf getrennte Schichten. Es ergab sich, daß jede dieser einheitlichen Schichten wiederum aus Salpetersäure und NO_2 besteht, u. daß in der einen Schicht — in der Regel in der spezifisch leichteren — sich eine konz. S., unter geeigneten Bedingungen HNO_3 , in der anderen Schicht eine verdünntere S. gegenüber der Ausgangssäure vorfindet. Man kann also aus wss. Salpetersäure mit Hilfe von *Untersalpetersäure* Salpetersäure, bezw. W. herauslösen. Wenn man ein Gemisch von wss. Salpetersäure und Stickstofftetroxyd mit Sauerstoff behandelt, so findet in dem Gebiete der dünneren S. die B. der Salpetersäure mit großer Geschwindigkeit statt, weil die neu gebildete S. durch das fl. NO_2 immer wieder herausgelöst wird, bis das der Zus. entsprechende Gleichgewicht erreicht ist.

Kl. 12i. Nr. 296888 vom 21/9. 1915. [3/3. 1917].

S. Aschkenasi, Berlin, Verfahren zur Herstellung entwässerter Persalze. Es wurde beobachtet, daß man die im Vakuum hergestellten Persalze auf dem sd. Wasserbad bei Luftdruck erhitzen kann, ohne daß eine Abspaltung von aktivem Sauerstoff stattfindet. Das Persalz erweicht und wird nach einiger Zeit des Erwärmens wieder fest. Es geht dabei noch eine beträchtliche Wassermenge weg, und der Gehalt des Persalzes an aktivem Sauerstoff steigt um einige Prozente.

Kl. 12o. Nr. 296677 vom 5/5. 1915. [19/2. 1917].

(Zus.-Pat. zu Nr. 295657; C. 1917. I. 273.)

(Die Priorität der österr. Anmeldung vom 27/5. 1914 ist beansprucht.)

Georg Schicht Akt.-Ges. und Adolf Grün, Aussig a. E., Verfahren zur Darstellung von Ketonen. Die Ketonisierung der oberhalb 300° siedenden Monocarbonsäuren wird durch Erhitzen in eisernen Gefäßen ohne Zusatz von Katalysatoren bewirkt. Technisch reine *Stearinsäure*, F. 68° , wird durch 3-stünd. Erhitzen auf 295° quantitativ in säurefreies Stearon, F. $84,6^\circ$, übergeführt.

Kl. 12o. Nr. 296741 vom 22/7. 1915. [24/2. 1917].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Paraffinen. Man gelangt in glatter Weise zu den Paraffinen, wenn man die entsprechenden Alkohole in Gestalt ihrer Formiate erhitzt. Das durch Kochen von *Dihydrocholesterin* mit *Ameisensäure* erhaltliche Formiat kristallisiert aus A. in schmalen Tafeln, F. 84° ; beim Erhitzen im Vakuum destilliert bei 10 mm Druck u. einer Temp. des Luftbades von etwa 290° *Cholestan*, $\text{C}_{27}\text{H}_{48}$, F. 80° , über. — Aus *Melissylalkohol* (*Myricylalkohol*) wird das *Paraffin*, $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$, F. $73-74^\circ$, erhalten. Zur Reinigung löst man die Paraffine in Ä. u. setzt Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure hinzu, nach dem Verdunsten des Ä. fällt das Paraffin in reiner Form aus, während ungesättigte Verunreinigungen in Lsg. bleiben.

Kl. 12o. Nr. 296760 vom 12/11. 1914. [26/2. 1917].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von phosphorhaltigen Fettsäuren und ihren Derivaten*. Die SS. der Acetylenreihe und ihre Derivate gehen durch Einw. von phosphoriger S. in phosphorhaltige Verbb. über. Bei Verwendung von *Stearolsäure*, *Behenolsäure* u. analogen hochmolekularen SS. u. ihren Derivaten erhält man fettähnliche Prodd., die wegen ihrer Lipoidlöslichkeit und guten Resorbierbarkeit eine hervorragende therapeutische Bedeutung besitzen. Sie bilden mit Alkalien wasserlösliche Salze, mit den Metallen der Erdalkalien u. Schwermetalle in W. unl. Salze. Die phosphorhaltigen SS. können in Derivate, wie Ester oder Anhydride, übergeführt werden.

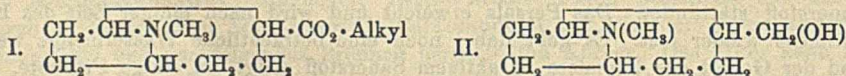
Kl. 12p. Nr. 296678 vom 16/3. 1916. [19/2. 1917].

(Zus.-Pat. zu Nr. 295840; C. 1917. I. 295.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), *Verfahren zur Darstellung einer lipidartigen stickstoffhaltigen Verbindung aus Blut*, darin bestehend, daß man mit Magnesiumsulfat oder Natriumoxalat vorbehandeltes oder frisches Blut (statt mit starkem A.) mit anderen geeigneten organischen Lösungsmitteln, wie Bzl. oder Toluol, extrahiert und die erhaltene Lsg. nach dem Abdestillieren des größten Teils des Lösungsmittels und Vermischen mit W. mit geeigneten Lösungsmitteln, wie Chlf., bezw. anderen chlorierten KW-stoffen, Bzl. oder Toluol, ausschüttelt.

Kl. 12p. Nr. 296742 vom 8/1. 1916. [24/2. 1917].

Chemische Werke Grenzach, Akt.-Ges., Grenzach, *Verfahren zur Darstellung von Homotropin*. Wenn man *Anhydroecgoninalkylester* (*Tropon-2-carbonsäurealkylester*) (I) in alkoh. Lsg. mit metallischem Natrium reduziert, erhält man einen *Troponalkohol* (II). Dieses *Homotropin* (*2-Oxymethyltropon*) kristallisiert aus Lg.



in langen, weißen Nadeln, F. 85°, ll. in W., A., Ä. und Bzl.; es bildet mit SS. gut kristallisierende Salze. Das Chlorhydrat schm. bei 210°, es ist in W. und A. ll., in Ä. unlöslich. Das Platinsalz ist in W. sl., das Goldsalz und Pikrat wl. Das Homotropin ist optisch aktiv, es dreht den polarisierten Lichtstrahl nach rechts. Die Drehung einer absolut alkoh. Lsg. von Homotropin beträgt $[\alpha]_D^{19} = +22,51^\circ$. Das Homotropin bildet ein Zwischenprod. zur Herstellung therapeutisch wertvoller Verbb.

Kl. 12r. Nr. 296712 vom 11/3. 1913. [22/2. 1917].

Helene Feld, Günther Feld und Erika Feld, Linz a/Rh., *Verfahren zur Gewinnung von flüssigen Kohlenwasserstoffen*. Es werden aus den Gefäßen zur Abtreibung, Dest. und Kondensation der fl. *Kohlenwasserstoffe* die sich entwickelnden, mittels der üblichen Abkühlung nicht kondensierbaren Gase abgesaugt u. in einen Behälter geleitet, der mit den Gefäßen so verbunden ist, daß bei einer Druckverminderung über der Fl. die abgesaugten Gase selbsttätig in entsprechender Menge in die Gefäße eintreten.

Kl. 28a. Nr. 290965 vom 23/2. 1913. [14/2. 1917].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Gerben tierischer Häute*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß die Anwesenheit phenolischer Hydroxylgruppen für den Gerbstoffcharakter aromatischer Substanzen nicht notwendig ist. Vielmehr besitzen auch die wasserlöslichen aro-

matischen Sulfosäuren von amorphem Charakter, die kein phenolisches Hydroxyl enthalten, und welche Leim-, bezw. Gelatinelsg. zu fällen vermögen, gute *Gerbstoff*-eigenschaften. Es sind dies insbesondere Sulfosäuren hochmolekularer Verbb., welche im Molekül mehrere Benzol-, bezw. Naphthalinkerne usw. enthalten, zumal auch solcher, bei denen die genannten Kerne durch Zwischenkohlenstoffatome miteinander verbunden sind. Als besonders leicht zugänglich und billig werden genannt solche in W. ll. Kondensationsprodd., welche man erhält, wenn man *Formaldehyd* oder *Formaldehyd* entwickelnde Mittel auf *Naphthalinsulfosäuren* bei An- oder Abwesenheit von kondensierend wirkenden Mitteln einwirken läßt, oder wenn man die durch Einw. von *Formaldehyd* auf *Naphthalin* z. B. nach der Patentschrift 207743 (C. 1909 I. 1208) erhältlichen Harze sulfiert. In analoger Weise sind die Prodd. zu verwenden, die man aus den harzartigen Körpern, welche aus *Benzylchlorid* durch verschiedenartigste Kondensation erhältlich sind, durch Sulfieren gewinnt. Entsprechend sind die durch Behandeln von *Benzylchlorid* mit Schwefelsäure erhältlichen Prodd., wobei unter Salzsäureabspaltung zwei oder mehrere Benzylreste zusammentreten und Sulfierung erfolgt, verwendbar. Mit den Prodd. der gekennzeichneten Art lassen sich tierische Häute in vorzüglicher Weise gerben. Man erhält meistens sehr rasch fast farblose Leder von großer Weichheit, Geschmeidigkeit und Festigkeit. Man kann die Prodd. sowohl für sich, als auch in Verbindung mit anderen gerbenden Stoffen verwenden.

Kl. 29a. Nr. 296467 vom 18/2. 1916. [8/2. 1917].

Ernst Elsas, Elberfeld, *Verfahren zur Gewinnung von Lederfaserstoff*. Es werden die Fasern an der Fleischseite des Leders aufgerichtet, erfaßt und abgezogen, um Fasern von einer für sich verspinnbaren Länge zu erhalten.

Kl. 38n. Nr. 296660 vom 20/11. 1915. [19/2. 1917].

Ödön & Marcel Neuschloß & Lichtig, SzentlőrinczerParkettfabrik A.-G., Budapest, *Verfahren zur Erhöhung der Zähigkeit von Akazien- und Zerreichenholz*. Das Holz wird mit einem Wasserbad bei etwa 100° behandelt, das mit Alkalicarbonat, Alaun und einem Schwermetallsulfat versetzt ist.

Kl. 40a. Nr. 296504 vom 23/12. 1914. [10/2. 1917].

Wilhelm Buddeus, Charlottenburg, *Verfahren zum Rösten oder Sintern von Erzen u. dgl. mit Druckluft* und anderen Druckgasen behufs Röstung oder Sinterung, bei welchem der Ofeninhalte unter zwei Druckzonen steht, dadurch gekennzeichnet, daß an der Austrittsstelle der Gase diesen möglichst derselbe Druck entgegensteht, wie ihn die Rösluft beim Eintritt in den Ofen aufweist, so daß die Erze zwischen zwei unter möglichst gleichem Druck stehenden Druckzonen behandelt werden.

Kl. 40a. Nr. 296788 vom 24/2. 1912. [2/3. 1917].

Roman v. Zelewski, Engis b/Lüttich; *Verfahren des Röstens schwefelhaltiger Mineralien durch Verblasen*. Es werden schwefelhaltige, zerkleinerte Zinkerze zu Briketts geformt, und diese zum Zwecke der Röstung einem Verblaseprozeß unterworfen.

Kl. 40b. Nr. 296624 vom 18/12. 1913. [15/2. 1917].

Dürener Metallwerke Akt.-Ges., Düren, Rhld., *Neusilberlegierung*. Für die Zus. der Neusilberlegierung, von welcher die Bearbeitungsfähigkeit bei Rotglut abhängt, besteht die Bedingung, daß der Gehalt an Kupfer u. Nickel zusammen genommen oder an Kupfer und Nickel und anderen, besonders in ihrer färbenden

Wrkg. dem Nickel wesentlich gleichartigen Bestandteilen auf 50—60% bemessen wird bei gleichzeitiger Beschränkung des Nickelzusatzes auf etwa 10%.

Kl. 40 b. Nr. 296780 vom 13/3. 1915. [2/3. 1917].

Maschinenbauanstalt Humboldt, Cöln-Kalk, *Zinklegierung*, bestehend aus *Zink* mit je 8—10% der Metalle *Eisen* und *Mangan*.

Kl. 40 b. Nr. 296781 vom 13/3. 1915. [2/3. 1917].

Maschinenbauanstalt Humboldt, Cöln-Kalk, *Bleicadmiumlegierung*, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 8—10% *Cadmium* und der gleichen Menge *Mangan* oder *Ferromangan*.

Kl. 50 b. Nr. 296701 vom 28/12. 1915. [19/2. 1917].

(Die Priorität der ungar. Anm. vom 3/7. 1915 ist beansprucht.)

Emil Varsányi, Budapest, *Verfahren zur Herstellung von Maismehl*, *Maisgriß u. dgl.* Die zu vermahlenden Maiskörner werden vor dem Vermahlen so hoch erhitzt, daß sie aufspringen. Hierbei sinkt der Wassergehalt der Körner beträchtlich, der Keim kann keine Zers. des Mehles mehr hervorrufen und die Stärkezellen gehen in eine leicht aufschließbare Form über.

Kl. 55 a. Nr. 296773 vom 13/11. 1913. [27/2. 1917].

Carl Veit, Göppingen, Württemberg, *Aus Asbest und anderen Fasern bestehender Trockenfilz für Pappen- und Papiermaschinen*. Es besteht die Kette aus Tier- oder Pflanzenfasern und der Schuß aus Asbestfäden oder -fasern.

Kl. 78 a. Nr. 296439 vom 4/12. 1915. [7/2. 1917].

Fehr & Wolf, Akt.-Ges., Habelschwerdt, *Zündstübchenband*. Die einzelnen Zündstübchen sind sowohl durch Lochungen als auch durch eine in der ganzen Stablänge erfolgende, bis auf die halbe Spanstärke gehende Einkerbung abgeteilt.

Kl. 80 b. Nr. 296537 vom 30/4. 1914. [10/2. 1917].

Hugo Kunze und „*Anneliese*“ *Portland-Zement- und Wasserkalkwerke Akt.-Ges.*, Ennigerloh, Kr. Beckum, *Verfahren zur Herstellung eines wasserdichten Zementes durch Mischen des noch warmen Klinkers vor dem Vermahlen mit einem wasserabweisenden Zusatz*. Es wird der Klinker mit festen Stoffen, wie Paraffin, vermischt, die durch die Wärme des Klinkers zum Schmelzen kommen, in diesem Zustande möglichst geringe Viscosität besitzen u. von den Capillaren des Klinkers begierig aufgesaugt werden.

Bibliographie.

- Alessandri, P. E.**, *Urologia chimica e microscopica*. Milano 1916. 8. c. figure. tela.
- Biltz, H.**, *Experimentelle Einführung in die Unorganische Chemie*. 6. Auflage. Leipzig 1916. gr. 8. VI u. 130 SS. mit 15 Figuren. Leinenband. Mark 3,80.
- Blochmann, R.**, *Erste Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse für Studierende der Chemie, Pharmazie u. Medizin*. 3., vermehrte Auflage. Leipzig 1917. 8. X u. 176 SS. Leinenband. Mark 4,50.
- Dennert, E.**, *Das chemische Praktikum. Kurzer Leitfaden für Schule u. Selbstunterricht*. 5., neubearbeitete Auflage. Leipzig 1917. 8. 71 SS. mit Schreibpapier durchschossen. kart. Mark 1,70.

Königliche Technische Hochschule Danzig. ⁽²⁷⁸⁾

Die Einschreibungen für das Sommerhalbjahr 1917 finden in der Zeit vom 1. März bis 30. April 1917 statt. Beginn der Vorlesungen gegen den 25. April 1917. Das Programm wird v. Geschäftszimmer gegen Einsendung v. 65 Pf. versandt. Notwendige Programmänderungen werd. am Anschlagbrett d. Hochsch. bekanntgegeben. Der Rektor.

K. Technische Hochschule Stuttgart.

Die **Einschreibungen für das Sommerhalbjahr** beginnen am 16. April. Aufnahmebedingungen auf Verlangen unentgeltlich, das vollständige Programm gegen 50 Pf. (277)

Wir kaufen:

*Cumaronharz, hell,
Chlorecalcium,
Chlormagnesium,
Natron bicarbonicum,
eisenfreies Glaubersalz,
Salmiak, pulverisiert,
Bittersalz,
Caragheenmoos,
Wasserglas*

und erbitten Offerte mit Quantum, Preis, Lieferzeit. (271)

Chem. Fabrik Zoll & Schury, Feuerbach.

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente
von W. Preyer.

104 S. gross-8, mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mk.

Berichte der deutschen Chemischen Gesellsch.

Jahrgang 1—47 = von 1868 bis 1914
mit allen Registern, gebunden, billig
zu verkaufen. Angebote mit Preisangabe erbeten unter „G. 10336“ an
(279) Haasenstein & Vogler, A.-G., Leipzig.

Vorschläge

zur nutzbringenden Verwendung von Kastanienholzabfällen, herrührend von der Gerbstoffextraktgewinnung umgehend erbeten, event. Verfahren zu erwerben gesucht. (280)
Unter **P. 280** an die Expedition.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN NW. 6, Karlstr. 11.

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 Glasblasearbeiten. — 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 technischen 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 Militärversuchsamte.

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.

Eine neue Indigosynthese

nebst

einer Übersicht über die bisherigen Indigosynthesen sowie Indigo-
schmelzen und Reinigungsverfahren unter Berücksichtigung der
Patentliteratur

von

Dr. A. Salmony.

44 Seiten Lexikon-Oktav.

Preis Mk. 1.50.

Eine wertvolle und trotz ihres geringen Umfanges sehr inhaltreiche Arbeit.