

# Chemisches Zentralblatt.

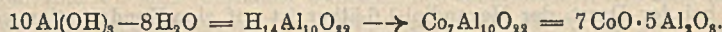
1916 Band I.

Nr. 1.

5. Januar.

## Anorganische Chemie.

**J. Arvid Hedvall**, *Über die Reaktionen zwischen Kobaltoxydul und Aluminiumoxyd bei höheren Temperaturen.* Der Inhalt dieser Veröffentlichung deckt sich im wesentlichen mit der nach Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 5. Nr. 16; C. 1915. II. 221 referierten Arbeit. Für das bei genügendem CoO-Gehalt und einer Temp. von über 1100° entstehende grüne Kobaltaluminat stimmen die Analysen besser auf die Formel  $7\text{CoO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  als auf die früher angegebene Formel  $4\text{CoO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ . — D.<sup>18</sup> des *Thenardblaus* (Kobaltblaus, Kobaltultramarins) 4,37. — Das *Aluminiumoxyd* scheidet sich aus KCl-Schmelzen als äußerst winzige, abgerundete Körner ab, die man nur der Doppelbrechung wegen als anisotrop ansehen muß. Es konnte bestätigt werden, daß das *krystallinische*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, auch in h. konz. KOH oder HCl, unl. ist. Zur Auflösung schm. man es am besten mit  $\text{KHSO}_4$ . D. 3,93. — Es wird in der Arbeit weiter auf die Zus. des blauen Sapphirs, sowie auf die verschiedenen Typen von Aluminaten eingegangen. Das Kobaltblau,  $\text{CoO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , gehört zum Typus der Spinellaluminat. Das grüne Aluminat  $7\text{CoO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  ließe sich folgendermaßen ableiten:



(Ztschr. f. anorg. Ch. 92. 301—12. 29/6. [21/5.] 1915. Upsala. Chem. Univ.-Lab.)  
BLOCH.

**de Forcrand**, *Untersuchung der Hydrate des Uranyl-nitrats und des Uransäureanhydrids.* (Ann. Chim. [9] 3. 5—48. Jan.—Febr. 1915. — C. 1913. I. 2020; II. 24. 225. 660. 1454.)  
DÜSTERBEHN.

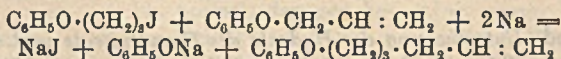
**Henry Jermain Maude Creighton**, *Eine allotrope Modifikation des Bleies.* Die von HELLER (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 761; C. 1915. II. 587) beschriebene allotrope Modifikation des *Bleies* ist ebenfalls bei einer Elektrolyse erhalten worden. Der Elektrolyt war  $\text{HNO}_3$  (D. 1,42), die Kathode bestand aus einem Bleistreifen u. die Anode aus einem Platindraht. 8 Stdn. ist ein Strom von 2—3 Amp. bei 6 Volt durch den Elektrolyten geleitet. Das Pb ist völlig umgewandelt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2064—65. Sept. [17/7.] 1915. Swarthmore College. Chem. Lab.)  
STEINHORST.

## Organische Chemie.

**B. Dionneau**, *Synthese des Heptandiols-1,7 und einiger Derivate des Hexans, Heptans und Octans.* (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. de France s. C. 1906. I. 433; 1907. II. 1059; 1910. II. 16; 1913. II. 344.) Nachzutragen ist folgendes: A. Synthesen in der Hexanreihe. I. Synthese der Äther des Hexandiols-1,6; Nebenprodukte: Äthylenäther,  $\text{RO}\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$ . Das bei der Einw. von 1 Atom Na auf 1 Mol. Phen-

oxyjodpropan in Ggw. von Ä. entstehende Hauptprod., das *Diphenoxyhexan*, enthält noch ca. 6% *Diphenoxypropan*. Als Nebenprodd. wurden erhalten *Phenoxypropan*,  $C_6H_5OC_2H_5$ , Kp. 190°, D.<sup>0</sup> 0,9547, *Phenylallyläther*, Kp. 192—194°, und *Phenoxyhexen-1,5*,  $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_4 \cdot CH : CH_2$ , farblose Fl. von aromatischem, sehr durchdringendem Geruch, Kp. 249°, D.<sup>0</sup> 0,9626, D.<sup>12,2</sup> 0,9524,  $n_D^{12,2} = 1,5104$ , Mol.-Refr. 55,30, ber. 55,32, nach der Reinigung über das Dibromid: D.<sup>0</sup> 0,9553,  $n_D^{12,2} = 1,5108$ . — *Phenoxydibromhexan-1,5,6*,  $C_{12}H_{18}OBr_2$ , aus der vorhergehenden Verb. u. Brom in Chloroformlsg., schwach gelbliche Fl., Kp.<sub>17</sub> 208°, D.<sup>0</sup> 1,5408, swl. in Ä. Wird das Phenoxyhexen-1,5 mit rauchender HJ im Rohr auf 100° erhitzt, so zerfällt es in Phenol und *Dijodhexan-1,5*,  $C_6H_{12}J_2 = J \cdot (CH_2)_4 \cdot CHJ \cdot CH_3$ , braune, durchscheinende Fl., Kp.<sub>33</sub> 159—160°, D.<sup>0</sup> 2,0458, erstarrt nicht bei 0°, während aus gleichen Moll. Phenoxyhexen und HJ-Gas *Phenoxyjodhexan-1,5*,  $C_{12}H_{17}OJ = C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_4 \cdot CHJ \cdot CH_2$ , braune, im Eis-Kochsalzgemisch nicht erstarrende Fl., Kp.<sub>33</sub> 205°, D.<sup>0</sup> 1,4380, erhalten wird.

Bei der Darst. des Diäthoxyhexans-1,6 aus Na und Äthoxyjodpropan erhält man als Nebenprod. das Äthoxyhexen-1,5, welches über das Dibromid gereinigt werden muß. *Äthoxydibromhexan-1,5,6*,  $C_8H_{16}OBr_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_4 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ , durch Bromieren des rohen Äthoxyhexens-1,5 vom Kp. 140—145° in Ggw. von Chlf., braune Fl., Kp.<sub>33</sub> 154°, D.<sup>0</sup> 1,5536. Durch Behandeln dieses Dibromids mit Na in Ggw. von Ä. erhält man das reine *Äthoxyhexen-1,5*,  $C_8H_{16}O = C_2H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_4 \cdot CH : CH_2$ , farblose, sehr stark und angenehm riechende Fl., Kp. 143°, D.<sup>0</sup> 0,8103, D.<sup>12,5</sup> 0,7998,  $n_D^{12,5} = 1,4184$ , Mol.-Refr. 40,36, ber. 40,21. — Analog liegen die Verhältnisse beim Dimethoxyhexan-1,6. — *Methoxydibromhexan-1,5,6*,  $C_7H_{14}OBr_2 = CH_3 \cdot O \cdot (CH_2)_4 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ , aus dem rohen, bei 125° sd. Methoxyhexen u. Brom in Chlf.-Lsg., schwach braun gefärbte Fl., Kp.<sub>30</sub> 148—149°, D.<sup>0</sup> 1,5926. — *Methoxyhexen-1,5*,  $C_7H_{14}O = CH_3 \cdot O \cdot (CH_2)_4 \cdot CH : CH_2$ , aus dem vorhergehenden Dibromid und Na, farblose, angenehm riechende Fl., Kp. 125°, D.<sup>0</sup> 0,8065. — Die B. dieser Hexenderivate bei der Darst. der Hexandiol-1,6-äther ist auf eine Kondensation von z. B. 1 Mol. Phenoxyjodpropan mit 1 Mol. Phenylallyläther zurückzuführen, wobei im Sinne der Gleichung:



durch das Na einerseits das Jod, andererseits die Phenoxygruppe abgespalten wird. Diese Auffassung konnte durch das Experiment gestützt werden.

II. Begrenzte Einw. der HBr auf die Hexandioläther. *Äthoxyjodhexan-1,6*,  $C_8H_{17}OJ = C_2H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2J$ , braune Fl., Kp.<sub>35</sub> 139°, D.<sup>0</sup> 1,3862. — Bei der Einw. von HBr-Gas (ohne Überschuß) auf *Dimethoxyhexan-1,6* in der Kälte entsteht als Hauptprod. *Methoxyhexanol-1,6*,  $C_7H_{16}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2OH$ , farblose Fl. von sehr angenehmem Fruchtgeruch, Kp.<sub>31</sub> 123°, D.<sup>0</sup> 0,9263. Liefert bei der Einw. von  $PCl_5$  in der Kälte in Ggw. von Ä. *Methoxychlorhexan-1,6*,  $C_7H_{15}OCl = CH_3 \cdot O \cdot (CH_2)_5 \cdot Cl$ , farblose, sehr bewegliche Fl., Kp.<sub>35</sub> 99—100°, D.<sup>0</sup> 0,9765, unl. in W.

III. Begrenzte Einw. der Alkalialkoholate auf die 1,6-Dihalogen-derivate des Hexans. *Methoxybromhexan-1,6*,  $C_7H_{15}OBr = CH_3 \cdot O \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2Br$ , D.<sup>0</sup> 1,2114. — *Methoxyjodhexan-1,6*,  $C_7H_{15}OJ$ , aus äquimolekularen Mengen von Dijodhexan-1,6 und Na-Methylat in Ggw. von Ä., hellbraune, bewegliche Fl. von schwach aromatischem Geruch, Kp.<sub>35</sub> 130° (korr.), D.<sup>0</sup> 1,4563. Von allen Halogenhexyläthern,  $X(CH_2)_5OR$ , ist letzterer am leichtesten darstellbar.

B. Das Heptandiol und seine Derivate. I. Reduktion der Pimelinsäure. Die Heptaktion des *Pimelinsäurediäthylesters*, Kp.<sub>35</sub> 164°, mittels Na-Äthylat nach BOUVEAULT und BLANC liefert nur sehr geringe Ausbeuten an Heptan-

diol-1,7. — II. Synthese der Heptandiol-1,7-äther aus den Halogenäthern,  $X(CH_2)_6OR$ . *Diäthoxyheptan-1,7*,  $C_{11}H_{24}O_2 = C_2H_5O \cdot (CH_2)_7 \cdot OC_2H_5$ , Kp.  $226^\circ$ , D.  $0,8786$ . — *Dimethoxyheptan-1,7*,  $C_9H_{20}O_2 = CH_3O \cdot (CH_2)_7 \cdot OCH_3$ , farblose, angenehm fruchtartig riechende Fl., Kp.<sub>35</sub>  $108^\circ$ , Kp.  $201^\circ$ , D.  $0,8705$ . III. Verwendung der Dihalogenverbb.,  $X(CH_2)_nX$ , zur Synthese der n. diprimären Glykole. *Diämyloxyoctan-1,8*,  $C_{18}H_{38}O_2 = C_2H_5O \cdot (CH_2)_8 \cdot OC_2H_5$ , D.  $0,8664$ . — *Dimethoxyoctan-1,8*,  $C_{10}H_{22}O_2$ , farblose, angenehm fruchtartig riechende Fl., Kp.<sub>35</sub>  $120^\circ$ , D.  $0,8708$ . — IV. Heptandiol-1,7. *Dijodheptan-1,7*,  $C_7H_{14}J_2$ , hellbraune Fl. von schwachem, angenehmem Geruch, Kp.<sub>35</sub>  $188,5^\circ$ , D.  $0,9587$ , sehr schwach braunrosa gefärbte Krystalle, F.  $0-1^\circ$ . — *Dibromheptan-1,7*,  $C_7H_{14}Br_2$ , farblose, bewegliche Fl. von schwachem, angenehmem Geruch, Kp.  $283^\circ$  (korr.), Kp.<sub>35</sub>  $158^\circ$ , Kp.<sub>31</sub>  $142-143^\circ$ , D.  $0,95451$ , erstarrt nicht in einer Eis-Kochsalzmischung. — Diacetat des Heptandiols-1,7,  $C_{11}H_{20}O_4 = CH_3COO \cdot (CH_2)_7 \cdot OCOCH_3$ , farblose Fl., Kp.  $274^\circ$ , Kp.<sub>35</sub>  $167-169^\circ$ , D.  $0,91219$ , erstarrt nicht in einer Eis-Kochsalzmischung. — *Heptandiol-1,7*,  $C_7H_{16}O_2$ , Kp.  $262^\circ$  (korr.), F. ca.  $20^\circ$ . Phenylurethan,  $(C_6H_5NHCOO)_2(CH_2)_7$ , Krystalle aus Chlf., F.  $134^\circ$ . — *Azelainsäuredinitril*,  $CN \cdot (CH_2)_7 \cdot CN$ , aus *Dijodheptan-1,7* und KCN in sd. alkoh. Lsg., bewegliche Fl., Kp.<sub>35</sub>  $209^\circ$ , D.  $0,9405$ ; die durch Erhitzen des Nitrils mit konz. HCl im Rohr auf  $100^\circ$  erhältliche *Azelainsäure* schm. bei  $106^\circ$ . — *Methoxyheptannitril-1,7*,  $CH_3O \cdot (CH_2)_6 \cdot CN$ , aus Methoxybromhexan und KCN in alkoh. Lsg. im Rohr bei  $150-170^\circ$ , Fl., Kp.<sub>35</sub>  $134^\circ$ , D.  $0,9112$ . Geht bei der Verseifung mit rauchender HCl im Rohr bei  $100$  bis  $130^\circ$  in *Chlorheptansäure-1,7*,  $Cl(CH_2)_6COOH$ , Kp.<sub>35</sub>  $177-178^\circ$ , farblose Fl., D.  $0,9107$ , über.

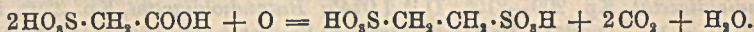
V. Änderungen der physikalischen Eigenschaften in der Reihe der n. diprimären Verb. Ein Vergleich der physikalischen Konstanten der Glykole, ihrer Acetate, Jodide, Bromide und Methyläther. Die Konstanten sind in der Regel vom Vf. neu bestimmt worden. Die erhaltenen Werte sind außerdem graphisch aufgezeichnet worden. — *Heptandiol-1,7*, F.  $22,5^\circ$ , Kp.  $262^\circ$ . — *Hexandiol-1,6*, Kp.  $252^\circ$ . — *Äthandioldiacetat*, Kp.  $186-187^\circ$ , D.<sup>15</sup>  $1,1084$ ,  $n_D^{15} = 1,4183$ ; *Propandioldiacetat*, Kp.  $209-210^\circ$ , D.<sup>15</sup>  $1,0745$ ; *Butandioldiacetat*, Kp.  $229^\circ$ , F.  $12^\circ$ , D.<sup>15</sup>  $1,0479$ ,  $n_D^{15} = 1,4251$ ; *Pentandioldiacetat*, Kp.  $241^\circ$ , F.  $7,5^\circ$ , D.<sup>15</sup>  $1,0328$ ,  $n_D^{15} = 1,4282$ ; *Hexandioldiacetat*, Kp.  $260^\circ$ , F.  $5^\circ$ , D.<sup>15</sup>  $1,0172$ ,  $n_D^{15} = 1,4415$ ; *Heptandioldiacetat*, Kp.  $274^\circ$ , D.<sup>15</sup>  $1,0077$ ,  $n_D^{15} = 1,4352$ . Das  $n_D$  des Hexandioldiacetats ist anormal, die Mol.-Refr.  $52,47$  weicht indessen nur wenig von dem berechneten Wert  $51,87$  ab. — *Äthylbromid*, Kp.<sub>760</sub>  $130^\circ$ , D.<sup>15</sup>  $2,1876$ ,  $n_D^{15} = 1,5407$ ; *Trimethylbromid*, Kp.<sub>760</sub>  $167,5^\circ$ , D.<sup>15</sup>  $1,9794$ ,  $n_D^{15} = 1,5249$ ; *Tetramethylbromid*, Kp.<sub>760</sub>  $198^\circ$ , D.<sup>15</sup>  $1,7960$ ; *Pentamethylbromid*, Kp.<sub>760</sub>  $221^\circ$ , Kp.<sub>35</sub>  $121^\circ$ , D.<sup>15</sup>  $1,7037$ ,  $n_D^{15} = 1,5146$ , *Hexamethylbromid*, Kp.<sub>760</sub>  $243^\circ$ , Kp.<sub>35</sub>  $140^\circ$ , D.<sup>15</sup>  $1,5948$ ,  $n_D^{15} = 1,5111$ ; *Heptamethylbromid*, Kp.<sub>760</sub>  $263^\circ$ , Kp.<sub>35</sub>  $158^\circ$ , D.<sup>15</sup>  $1,5254$ ,  $n_D^{15} = 1,5033$ ; *Octamethylbromid*, Kp.<sub>35</sub>  $173^\circ$ , D.<sup>15</sup>  $1,4678$ ,  $n_D^{15} = 1,5011$ ; *Trimethylenjodid*, Kp.<sub>19</sub>  $110^\circ$ , D.<sup>15</sup>  $2,5173$ ,  $n_D^{15} = 1,6363$ ; *Tetramethylenjodid*, F.  $6^\circ$ , Kp.<sub>18</sub>  $128^\circ$ , D.<sup>15</sup>  $2,3659$ ,  $n_D^{15} = 1,6239$ ; *Pentamethylenjodid*, F.  $9^\circ$ , Kp.<sub>20</sub>  $149^\circ$ , D.<sup>15</sup>  $2,1903$ ,  $n_D = 1,6046$ ; *Hexamethylenjodid*, F.  $9,5^\circ$ , Kp.<sub>18</sub>  $163^\circ$ , D.<sup>15</sup>  $2,0466$ ,  $n_D^{15} = 1,5890$ ; *Heptamethylenjodid*, F.  $0^\circ$ , Kp.<sub>20</sub>  $177^\circ$ , D.<sup>15</sup>  $1,9302$ ,  $n_D^{15} = 1,5758$ . — *Dimethoxyäthan*, Kp.<sub>760</sub>  $82-83^\circ$ , D.<sup>15</sup>  $0,8778$ ; *Dimethoxybutan*, Kp.<sub>760</sub>  $132-133^\circ$ , D.<sup>15</sup>  $0,8664$ ,  $n_D^{15} = 1,4031$ ; *Dimethoxyypentan*, Kp.<sub>760</sub>  $159^\circ$ , D.<sup>15</sup>  $0,8616$ ,  $n_D^{15} = 1,4094$ , *Dimethoxyhexan*, Kp.<sub>760</sub>  $180^\circ$ , Kp.<sub>35</sub>  $90^\circ$ , D.<sup>15</sup>  $0,8582$ ,  $n_D^{15} = 1,4163$ ; *Dimethoxyheptan*, Kp.<sub>760</sub>  $201^\circ$ , Kp.<sub>35</sub>  $108^\circ$ , D.<sup>15</sup>  $0,8606$ ,  $n_D^{15} = 1,4216$ ; *Dimethoxyoctan*, Kp.<sub>760</sub>  $221^\circ$ , Kp.<sub>35</sub>  $121^\circ$ , D.<sup>15</sup>  $0,8613$ ,  $n_D^{15} = 1,4257$ ; *Dimethoxynonan*, Kp.<sub>10</sub>  $115^\circ$ ; *Dimethoxydodecan-1,12*, aus Na und Methoxyjodhexan-1,6, farblose Fl., Kp.<sub>35</sub>  $182^\circ$ , erstarrt in Eis zu Blättchen vom F.  $13-14^\circ$ , D.<sup>15</sup>  $0,8559$ ; dargestellt von BAUDOUIN.

VI. Änderung des Molekularvolumens und des molekularen

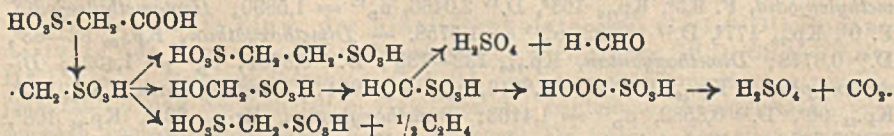
Brechungsvermögens bei den n. diprimären Verbb. Die Beziehungen, welche zwischen der D. oder dem  $n_D$  und der molekularen Zus. bestehen, treten noch deutlicher in die Erscheinung, wenn man die D. durch das Molekularvolumen u. das  $n_D$  durch die Mol.-Refr. ersetzt. Gleichen Unterschieden in der Konstitution entsprechen gleiche Unterschiede im Molekularvolumen oder in der Mol.-Refr. Geht man z. B. von einem Acetin,  $A \cdot (CH_2)_x \cdot A$ , zum nächsten Homologen über, so nimmt das Mol. um  $CH_2$ , das Molekularvolumen  $v$  um  $a$  zu. Man gelangt zur Formel  $v = ax + b$ , wo  $ax$  dem veränderlichen Teil des Mol.,  $(CH_2)_x$  und  $b$  dem unveränderlichen Teil des Mol.,  $A_2$ , entspricht. Die Kurve der Molekularvolumina als Funktion der Reihe  $x$  wird also eine Gerade sein. Geht man von einer Gruppe zur anderen, z. B. von den Diacetinen zu den Dibromiden, über, so ändert sich  $b$ , während  $a$  gleich bleibt. Die Gerade wird also in eine parallele Gerade verwandelt:  $V = ax + b'$ . Die gleichen Folgerungen lassen sich bezüglich der Mol.-Refr. ziehen. Das Experiment bestätigte diese Schlußfolgerungen. (Ann. Chim. [9] 3. 194—268. März—April 1915.) DÜSTERBEHN.

G. A. Burrell und I. W. Robertson, *Der Dampfdruck von Propan, Propylen und n-Butan bei niederen Temperaturen.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1893; C. 1915. II. 998.) Der Dampfdruck von Propan variiert von 760 mm bei  $-44,1^\circ$  bis 3 mm bei  $-124,2^\circ$ , der für Propylen von 760 mm bei  $-47,8^\circ$  bis 3 mm bei  $-127,4^\circ$  und der für n-Butan von 760 mm bei  $0,3^\circ$  bis 1 mm bei  $-99,9^\circ$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2188—93. September [1/7.] 1915. Pittsburgh, Pa. Bureau of Mines. Lab. of Gas Investigations.) STEINHORST.

Fr. Fichter und Theodor Lichtenhahn, *Elektrolyse der Alkalisalze der Sulfo-carbonsäuren* (vgl. FICHTER, Ztschr. f. Elektrochem. 20. 471; C. 1914. II. 975). Vff. untersuchten das Verhalten von Sulfo-carbonsäuren und deren Alkalisalzen an der Pt-Anode. Sulfoessigsäure lieferte im Sinne der KOLBESchen Rk. kleine Mengen Äthylendisulfosäure:

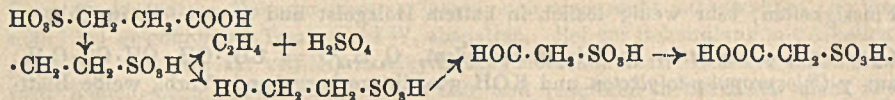


Im wesentlichen bestehen die Abbauprodukte aus  $CO_2$  und  $H_2SO_4$ ; daneben lassen sich  $CO$ , Äthylen, Formaldehyd,  $SO_2$  und Methandisulfosäure nachweisen. Nach Beginn der Elektrolyse der Alkalisalze nimmt die neutrale Reaktion alkalische Reaktion an, weil das abgespaltene  $CO_2$  zu Bicarbonat gel. wird. Die nach der Rk. von HOFER und MOEST (LIEBIGS Ann. 303. 284) zu erwartende Methanol-sulfosäure:  $2HO_2S \cdot CH_2 + OH' = HO_2S \cdot CH_2 \cdot OH$  konnte nicht nachgewiesen werden, da sie an der Anode weiter oxydiert wird zu Formaldehydsulfosäure, dann zur Sulfoameisensäure und schließlich zu  $CO_2$  und  $H_2SO_4$ . Freie Sulfoessigsäure und ihre sauren Salze werden an der Anode heftig oxydiert unter ausschließlicher B. von  $CO_2$  und  $H_2SO_4$ . Der Verlauf der anodischen Vorgänge der Alkalisalze der Sulfoessigsäure läßt sich folgendermaßen formulieren:



Bei der Elektrolyse von *sulfopropionsauren Salzen* wurde Butandisulfosäure nicht beobachtet; das wichtigste Prod. der Elektrolyse war Äthylen, dessen B. ca. 45% der Strommenge beansprucht. Auch hier beobachtet man zu Beginn der Elektrolyse alkal. Rk., die zuerst zu-, dann aber abnimmt u. zuletzt in sauer um-

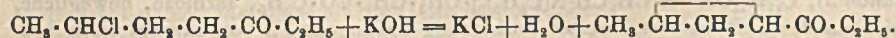
schlägt. Neben  $C_2H_4$ ,  $H_2SO_4$  und  $CO_2$  wurde  $CO$ ,  $CH_2O$ ,  $SO_2$  und *Essigsäure* gefunden. Das saure  $NH_4$ -Salz lieferte neben diesen Prodd. *Acetaldehyd*:



*Methandisulfosäure* (und Salze) erleidet durch den anodischen O nur eine energische Oxydation zu  $CO_2$  und  $H_2SO_4$ .

Experimenteller Teil (vgl. den theoretischen Teil). Für die Verss. diente ein Glasgefäß mit Gasableitungsrohr mit Platindrahtanode und Platinblechkathode, das mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt wurde. Nach Elektrolyse von *sulfoessigsäurem K* betrug das Verhältnis von  $H_2SO_4$  zu  $CO_2$  1 : 2,18; bei völliger Oxydation müßte das Verhältnis 1 : 2 betragen. Die Elektrolyse des  $NH_4$ -Salzes lieferte u. a. *Methandisulfosäure* (isoliert als Ba-Salz): es bildeten sich ferner *Äthylendisulfosäure*, vielleicht auch *Methanolsulfosäure* und *Formaldehydsulfosäure*. Bei der Elektrolyse der freien Sulfoessigsäure beträgt das Verhältnis  $CO_2$  :  $H_2SO_4$  1,64, bezw. 1,75 : 1, die Stromausnutzung wächst mit steigender Konzentration. Die Oxydation der S. durch  $H_2O_2$  verläuft etwas träger und führt ebenfalls zur ausschließlichen B. von  $CO_2$  und  $H_2SO_4$ . — *Sulfopropionsäure*. Das K-Salz liefert  $C_2H_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ , ferner Essigsäure,  $CH_2O$ ,  $SO_2$ . Das  $NH_4$ -Salz lieferte außer diesen Prodd. *Acetaldehyd* u. *Sulfoessigsäure*. — Elektrolyse des *methansulfosauren K*. Das Anodengas enthielt nur  $CO_2$ ; im Elektrolyt fand sich Sulfat u. wenig Persulfat; beim Kochen der sauren Lsg. entwich  $CH_2O$ . Auch bei Elektrolyse der freien S., bezw. des  $NH_4$ -Salzes oder der sauren Salze treten nur  $CO_2$  und  $H_2SO_4$  auf; in den sauren Lsgg. traten ferner Ozon und Perschwefelsäure auf. — Es wird über eine neue Krystallform des *methandisulfosauren Kaliums* berichtet: konzentrisch gruppierte langa Nadeln (aus HCl-haltigen verd. Lsgg. bei niedriger Temp.); sie gehören demselben System an, wie die Tafeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1949—63. 20/11. [16/10.] 1915. Basel. Anorgan. Abt. Chem. Anstalt.) SCHÖNFELD.

Henri Wohlgemuth, *Synthesen mit Hilfe der gemischten Organozinkderivate.  $\gamma$ -Chlorketone und Umwandlungsprodukte. III.* (Forts. von Ann. Chim. [9] 2. 403; C. 1915. II. 317.) I. Einw. von festem KOH auf die  $\gamma$ -Chlorketone, Ketone mit einem Trimethylenring. Wird ein  $\gamma$ -Chlorketon mit überschüssigem, pulverisiertem KOH im Ölbad auf  $140-170^\circ$  erhitzt, so entsteht unter Abspaltung von KCl ein Trimethylenketon im Sinne der Gleichung:



*Methylcyclopropyläthylketon* (*Methyl-1-propionyl-2-trimethylen*),  $C_7H_{12}O = CH_3 \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot CO \cdot C_2H_5$ , aus 20 g  $\gamma$ -Chlorbutyläthylketon und 30 g KOH bei 140 bis  $150^\circ$ , farblose, bewegliche Fl. von eigenartigem, stark durchdringendem, nicht unangenehmem Geruch,  $Kp_{760}$   $144-145^\circ$ , unl. in W., entfärbt selbst alkal.  $KMnO_4$ -Lsgg. nicht. Ausbeute 70—77%. Oxim,  $C_7H_{12}ON$ , ziemlich dickliche Fl. von wenig angenehmem Geruch,  $Kp_{15}$   $99-100^\circ$ , erstarrt bei  $-15^\circ$  noch nicht. Semicarbazon,  $C_8H_{12}ON_2$ , weiße Blättchen aus sd. Essigester, F.  $96^\circ$ , zll. in k. A. und Bzl., ll. in h. A. und Bzl. — *Methylcyclopropylphenylketon* (*Methyl-1-benzoyl-2-trimethylen*),  $C_{11}H_{14}O = CH_3 \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot CO \cdot C_6H_5$ , aus  $\gamma$ -Chlorbutylphenylketon und KOH bei  $150-170^\circ$ . Das Reaktionsprod. enthält geringe Mengen von Diphenyl, von denen es auf dem Wege über das Semicarbazon befreit wird. Farblose Fl. von ziemlich angenehmem, wenig intensivem Geruch,  $Kp_{10,5}$   $121^\circ$ , reduziert selbst sehr verd.  $KMnO_4$ -Lsgg. nicht. Semicarbazon,  $C_{11}H_{14}ON_2$ , weißes Krystallpulver aus A.,

F. 187°, unl. in h. Bzl., zl. in Holzgeist u. A. p-Nitrophenylhydrazon,  $C_{17}H_{17}O_2N_3$ , ziegelrote Prismen aus A., F. 109°, wl. in k. absol. A., Bzl., Toluol, ll. in den h. Flüssigkeiten, sehr wenig löslich in kaltem Holzgeist und Aceton, ll. in Chlf. —

*Cyclopropyl-p-tolyketon* (*p-Toluyltrimethylen*),  $C_{11}H_{12}O = \overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot C_7H_7}$ , aus  $\gamma$ -Chlorpropyl-p-tolyketon und KOH wie die vorübergehende Verb., weiße Blättchen aus sd. PAe., F. 48°, entfärbt verd.  $KMnO_4$ -Lsgg. nicht. Semicarbazon,  $C_{14}H_{15}ON_3$ , weiße Blättchen aus A., F. 208—209° (Hg-Bad), l. in h. A. und Essigester, unl. in Chlf.

Wird das Methylcyclopropyläthylketon der Oxydation durch 5%ig. wss.  $KMnO_4$ -Lsg. in der Siedehitze unterworfen, so entsteht selbst bei Verwendung einer 7 Atomen O entsprechenden  $KMnO_4$ -Menge lediglich die *Methylcyclopropylglyoxylsäure*,

$C_8H_8O_3 = \overline{CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot COOH}$ , etwas ölige Fl. von wenig hervortretendem, an Brenztraubensäure erinnerndem Geruch,  $Kp_{17}$  100—101°, färbt sich allmählich gelb, ll. in W., beständig gegen sd., 5%ig.  $KMnO_4$ -Lsg. Semicarbazon,  $C_7H_{11}O_2N_3$ , weißes Krystallpulver aus verd. A., F. 174° (Hg-Bad) unter Zers., zl. in A., wl. in sd. W. unter teilweiser Hydrolyse, unl. in Bzl. und Essigester. Phenylhydrazon,  $C_{12}H_{14}O_2N_2$ , mkr., gelbe Prismen aus A., F. 130° (bei langsamem Erhitzen), 133° (Hg-Bad), zl. in k., ll. in h. Bzl., l. in Aceton, unl. in PAe. — Durch 30%ig.  $H_2O_2$  wird die obige  $\alpha$ -Ketosäure in wss. Lsg. zur *Methyltrimethylencarbonsäure*,

$C_8H_8O_2 = \overline{CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot COOH}$ , oxydiert. Farblose, bewegliche Fl. von einem an n. Valeriansäure erinnernden Geruch,  $Kp_{14}$  96,5°, unl. oder swl. in W., beständig gegen verd.  $KMnO_4$ -Lsgg.,  $D_{20}^{20}$  1,0267,  $n_D^{20} = 1,44112$ , Mol.-Refr. 25,72, ber. 25,32, mol. Dispersion 0,49, ber. 0,37. Das Ca-Salz, weiße Blättchen, krystallisiert mit 1,5 Mol. W. Chlorid,  $C_8H_7OCl$ , aus der S. und Thionylchlorid, farblose, bewegliche Fl. von unangenehmem Geruch,  $Kp_{15}$  39,5°. Anilid,  $C_{11}H_{11}ON$ , aus dem Chlorid und Anilin, weiße, prismatische Nadeln aus verd. A., F. 113,5°.

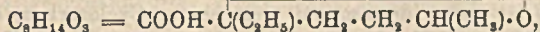
II. Einw. von Diäthylamin auf die  $\gamma$ -Chlorketone.  $\gamma$ -Diäthylaminoketone. Diäthylamin reagiert mit den  $\gamma$ -Chlorketonen unter B. der  $\gamma$ -Aminoketone. Beim  $\gamma$ -Chlorpropyläthylketon geht die Substitution des Chlors bedeutend leichter (im Rohr bei 100°) vor sich, als beim  $\gamma$ -Chlorbutyläthylketon (im Rohr bei 150°). Im letzteren Falle ist die Ausbeute wegen der gleichzeitigen B. des korrespondierenden Trimethylenketons (s. o.) schlechter, als im ersteren Falle. Mit dem  $\gamma$ -Brombutyläthylketon vollzieht sich die Rk. bereits bei 100°, ohne daß aber die Ausbeute eine bessere wäre. —  $\gamma$ -Diäthylaminobutyläthylketon (*Diäthylamino-4-heptanon-3*),  $C_{11}H_{23}ON = \overline{CH_3CH[N(C_2H_5)_2] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_3H_7}$ , farblose, bewegliche, sich an der Luft unter teilweiser Verharzung bräunende Fl. von charakteristischem Basengeruch,  $Kp_{13}$  101—103°. Semicarbazon,  $C_{14}H_{26}ON_4$ , weiße Blättchen aus Essigester, F. 144°. —  $\gamma$ -Diäthylaminopropyläthylketon (*Diäthylamino-6-hexanon-3*),  $C_{10}H_{21}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_3H_7$ , farblose, sich an der Luft rasch bräunende Fl. von starkem Basengeruch,  $Kp_{11}$  95—98°,  $Kp_{17}$  102°, Ausbeute 70%. Das Chlorhydrat ist zerfließlich, das Pikrat ölig. Semicarbazon,  $C_{11}H_{24}ON_4$ , farblose, durchscheinende Krystalle aus Essigester, F. 108°. —  $\gamma$ -Diäthylaminopropyläthylcarbinol (*Diäthylamino-6-hexanol-3*),  $C_{10}H_{23}ON$ , durch Reduktion des vorhergehenden Aminoketons mit Na-Amalgam in neutraler oder schwach essigsaurer Fl., farblose, bewegliche, an der Luft sich gelblich färbende Fl.,  $Kp_{14,5}$  110°, l. in W., Ausbeute 60%. Phenylurethanchlorhydrat,  $C_{17}H_{29}O_2N_2Cl$ , farblose, sich allmählich grünlichgrau färbende Blättchen aus Essigester + Ä., zll. in Aceton, sll. in W., A., Chlf., unl. in Ä. Benzoat,  $C_{17}H_{27}O_2N$ , schwach gelbliche, ziemlich bewegliche Fl.,  $Kp_{12}$  182°; Chlorhydrat ist ölig.

III. Einw. der gemischten Organomagnesiumderivate auf die

$\gamma$ -Chlorketone. Die Organomagnesiumderivate reagieren mit den  $\gamma$ -Chlorketonen unter B. der tertiären  $\gamma$ -Chloralkohole, d. i. der Monochlorhydrine der 1,4-Glykole. Diese Verb. sd. im Vakuum unzers., lassen sich aber nicht aufbewahren, da sie selbst bei gewöhnlicher Temp. bald W. abspalten. Bei der Behandlung mit Alkalien gehen sie unter Verlust von HCl in Alkyltetrahydrofurane über. Letztere reduzieren verd.  $\text{KMnO}_4$ -Lsgg. erst nach längerer Zeit und reagieren in der Kälte nicht mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ . Eine nähere Charakterisierung der Monochlorhydrine der 1,4-Glykole durch feste Derivate ist wegen ihrer Unbeständigkeit nicht möglich. —  $\gamma$ -Chlorbutyldiäthylcarbinol (*Äthyl-3-chlor-6-heptanol-3*),  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OCl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , aus  $\gamma$ -Chlorbutyläthylketon und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ , farblose, ziemlich wenig bewegliche Fl. von schwach äth. Geruch,  $\text{Kp}_{13} 108-109^\circ$ , wl. in k. W. —  $\alpha'$ -Me-

thyl- $\alpha, \alpha$ -diäthyltetrahydrofuran,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O} = \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{O}$ , aus dem vorhergehenden Chlorhydrin und methylalkoh. Kalilauge, farblose, sehr bewegliche Fl. von charakteristischem Geruch,  $\text{Kp. } 151-152^\circ$ , unl. in W., gibt die Fichtenspanreaktion. —  $\gamma$ -Chlorpropyldiäthylcarbinol (*Äthyl-3-chlor-6-hexanol-3*),  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OCl} = \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , aus  $\gamma$ -Chlorpropyläthylketon und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ , farblose Fl.,  $\text{Kp}_{10} 99-100^\circ$  Geruch schwach äth. —  $\alpha, \alpha$ -Diäthyltetrahydrofuran,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}$ , aus der vorhergehenden Verb. u. methylalkoh. Kalilauge, farblose, bewegliche Fl. von schwach campherartigem Geruch,  $\text{Kp. } 144$  bis  $145^\circ$ , unl. in W., gibt die Fichtenspanrk.

IV. Anlagerung von HCN an die  $\gamma$ -Chlorketone. Die Anlagerung der HCN an die  $\gamma$ -Chlorketone geht sehr leicht vor sich, wenn man diese mit einer konz. wss. KCN-Lsg. u. konz. Salzsäure in Ggw. von etwas Diäthylamin bei niedriger Temp. mehrere Tage lang schüttelt. Die Überführung der resultierenden Cyanhydrine der  $\gamma$ -Chlorketone in die Tetrahydrofurancarbonsäuren verläuft am besten, wenn man das Prod. zuerst mit konz. HCl behandelt und das entstandene Gemisch von chlorierter Oxyssäure und Tetrahydrofurancarbonsäure der Einw. von Kalilauge unterwirft. Die direkte Hydratation des Cyanhydrins durch Kalilauge verläuft anscheinend unvollständig, wenigstens konnte die B. des Amids als Zwischenprod. beobachtet werden. —  $\gamma$ -Chlorbutyläthylketoncyanhydrin (*Chlor-6-heptanol-3-nitril-3*),  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ONCl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CN}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , ziemlich dickliche, schwach gelbliche Fl. von ziemlich angenehmem, äth., an Kirschenkerne erinnerndem Geruch,  $\text{Kp}_{14} 151-152^\circ$  unter geringer Zers., wl. in W., ll. in den organischen Lösungsmitteln. —  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha'$ -methyltetrahydrofuran- $\alpha$ -carbonsäureamid,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} = \text{NH}_2\text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{O}$ , weiße Blättchen aus Bzl. + PAe., F.  $69^\circ$ . —  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha'$ -methyltetrahydrofuran- $\alpha$ -carbonsäure:



farblose, etwas dickliche Fl. von buttersäureähnlichem Geruch,  $\text{Kp}_{11} 116-117^\circ$ ,  $\text{Kp. } 232-234^\circ$  ohne Zers., entfärbt  $\text{KMnO}_4$ -Lsgg. erst nach längerer Zeit. Äthylester,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ , farblose, bewegliche Fl.,  $\text{Kp}_{25} 84^\circ$ . —  $\gamma$ -Chlorpropyläthylketoncyanhydrin (*Chlor-6-hexanol-3-nitril-3*),  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ONCl} = \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CN}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , farblose, ziemlich dickliche Fl. von äth. und bittermandelartigem Geruch,  $\text{Kp}_{16} 154$  bis  $155^\circ$  nahezu ohne Zers., swl. in W., wl. in k. konz. HCl. —  $\alpha$ -Äthyltetrahydrofuran- $\alpha$ -carbonsäure,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{COOH} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}$ , farblose, etwas dickliche Fl. von baldriansäureähnlichem Geruch,  $\text{Kp}_{16-17} 126-127^\circ$ ,  $\text{Kp}_{755} 234-235^\circ$ , l. in W. Äthylester,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ , farblose, bewegliche Fl. von angenehmem, wenig hervortretendem Geruch,  $\text{Kp}_{10} 82-83^\circ$ . (Ann. Chim. [9] 3. 141-93. März-April 1915.)

DÜSTERBEHN.

G. Bruhat, *Polarimetrische Untersuchungen über die Veränderungen, welche die Weinsäure erleidet, nachdem sie vorher geschmolzen worden ist.* Vf. hat, die Verss.

von BIOT (Ann. Chim. et Phys. [3] 29. 35) wiederholend, die Veränderungen, welche die Weinsäure beim Schmelzen erleidet, auf polarimetrischem Wege untersucht, indem er die überschmolzene S. wieder in W. löste und die Lsg. in einem sich über Monate erstreckenden Zeitraume der Unters. im LIPPICHSchen Halbschattenapp. untersuchte. Die Ergebnisse waren folgende. Die überschmolzene, wieder in W. gel. Weinsäure erleidet die gleiche Veränderung mit oder ohne Zusatz von Borsäure. Diese Veränderung vollzieht sich in zwei verschiedenen Phasen. Die erste Phase läuft in einigen Stunden ab u. gibt sich durch eine Verminderung des Drehungsvermögens zu erkennen, welche in Ggw. von Borsäure etwas weniger rasch vor sich geht. Die zweite Phase verläuft sehr langsam; sie braucht bis zu ihrer Vollendung einige Monate und hat bei reiner Weinsäure gleichfalls eine Verminderung, bei mit Borsäure versetzter Weinsäure eine Zunahme der Drehung und im letzteren Falle auch eine Zunahme der Dispersion im Gefolge.

Bei der Besprechung der experimentellen Befunde äußert Vf. die Ansicht, daß die zweite Phase auf eine Umwandlung der Diweinsäure in Weinsäure, die erste Phase auf den Übergang von Metaweinsäure in Weinsäure zurückzuführen sein dürfte. (Ann. Chim. [9] 3. 121—40. März-April 1915.) DÜSTERBEHN.

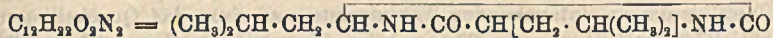
L. C. Maillard, *Die Cycloglycylglycine; direkte Synthese durch Einwirkung von Glycerin auf die Aminosäuren.* (Forts. von Ann. Chim. [9] 2. 210; C. 1915. II. 71.) Vf. erörtert zunächst die Gründe, welche ihn veranlaßt haben, für die cyclischen Dipeptide, die Reihe der Cycloglycylglycine, eine neue Nomenklatur einzuführen. — Einw. von Glycerin auf Sarkosin: Synthese des Cyclosarkosylsarkosins. Zur Darst. des Cyclosarkosylsarkosins löst man 10 g Sarkosin in wenig sd. W., gibt 40 g Glycerin hinzu, erhitzt das Gemisch im Laufe einer Stunde auf 170° und erhält es 9 Stdn. auf 170—175°. Die B. höherer Polypeptide unterbleibt hier völlig. Das Auftreten von Dimethylamin, eines pyridinartigen und eines aromatischen, kirschähnlichen Geruches deutet auf die B. geringer Mengen von Zersetzungsprod. hin. Die Isolierung des Hauptprod. der Rk., des Cyclosarkosylsarkosins, ist sehr mühsam u. erfordert häufiges Ausschütteln der Fl. mit Ä. *Cyclosarkosylsarkosin*,  $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_2) \cdot CH_2 \cdot CO$ , grobe, derbe, durchscheinende Kristalle oder lange, feine Nadeln aus A., F. 149 bis 150° (MAQUENNEScher Block), schm. beim raschen Erhitzen im offenen Röhrchen unter Sublimation und Entw. eines pyridinartigen Geruches, sl. in k. W. und A., wl. in Ä., schmeckt ziemlich intensiv bitter. Die wss. Lsg. ist gegen gefälltes Kupferoxyd selbst in der Siedehitze indifferent. Durch sd. 25%ig.  $H_2SO_4$  wird die Verb. in 2 Mol. Sarkosin gespalten. — Das von F. MYLIUS beschriebene freie *Sarkosinanhydrid* ist sicher identisch mit dem obigen Cyclosarkosylsarkosin. Wahrscheinlich trifft dies auch für das freie Sarkosinanhydrid von J. TRAUBE zu. Dagegen dürfte das Pt-Doppelsalz dieser Forscher nichts anderes als das Pt-Salz des *Sarkosylsarkosins*,  $(C_8H_{12}O_2N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , sein, welches aus A. wasserfrei, aus W. mit 2 Mol. Kristallwasser kristallisiert.

Einw. von Glycerin auf Alanin: Synthese des Cycloalanylalanins, Die Darst. des *Cycloalanylalanins*,  $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_2) \cdot NH \cdot CO$ , erfolgt auf analoge Weise durch Erhitzen von 2 g Alanin, gel. in wenig W., mit 8 g Glycerin auf 170° (Ausbeute 60%), wobei in einer Nebenrk. die B. eines alkaloidartigen Körpers aus der Pyrazin- oder Hydropyrazinreihe zu beobachten ist. Auffällig ist auch der bei der Rk. auftretende Geruch nach gebrannten Nüssen. Das Cycloalanylalanin kristallisiert aus A. in weißen Nadeln oder kurzen, sternförmig gruppierten Prismen, F. 282—282,5° (in zugeschmolzenen Röhrchen, korr.), sublimiert beim Erhitzen im offenen Röhrchen unter teilweiser Zers., ll. in A., wl.



in k., leichter in h. W., besitzt einen schwach bitteren Geschmack. Die wss. Lsg. ist neutral und löst gefälltes Kupferoxyd selbst in der Hitze nicht. Das Cycloalanylalanin ist rac. Von den opt. Isomeren ist außer dem Racemkörper nur das *Cyclo-d-alanyl-d-alanin* vom F. 297° (E. FISCHER) bekannt.

Einw. von Glycerin auf Leucin: Synthese des Cycloleucylleucins. Die Darst. des *Cycloleucylleucins*:



aus d,l-Leucin und Glycerin erfordert wegen der Schwerlöslichkeit der Base in Wasser und Glycerin einen kleinen Kunstgriff (vergl. Original). Bemerkenswert ist der intensive charakteristische Geruch nach geröstetem Kakao, welcher während des Erhitzens auftritt. Als Nebenprodukt bildet sich auch hier eine geringe Menge eines alkaloidartigen Körpers, welcher einen widerlichen, etwas pyridinartigen Geruch verbreitet. Das rac. Cycloleucylleucin krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, weißen Nadeln, F. im zugeschmolzenen Röhrchen 271° (korr.), sublimiert beim Erhitzen im offenen Rohr, fast unlösl. in W., verdünnten SS. und Alkalien, ll. in A., unl. in Ä., l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ohne Färbung, auf Zusatz von W. scheidet die letztere Lsg. die Verb. unverändert wieder ab. Identisch mit dem *Leucinimid* von E. FISCHER. — Vf. unterzieht die sich in der Literatur findenden Angaben über Leucinimide einer kritischen Besprechung, die zu folgenden Schlüssen führte: Der BOPPSche Körper und die natürlichen Leucinimide sind in Wirklichkeit das *Cyclo-l-leucyl-l-leucin*, woraus folgt, daß im Eiweißmolekül die Leucylleucylgruppe präexistiert. Der richtige F. dieses Cyclo-l-leucyl-l-leucins und wahrscheinlich auch seines optischen Antipoden dürfte 295—296° sein. Der von E. FISCHER u. A. H. KOELKER für die beiden Antipoden gefundene F. 277° dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die von ihnen dargestellten Prodd. teilweise racemisiert waren, wodurch der F. herabgedrückt worden ist. Das *Cyclo-l-leucyl-d-leucin* (*trans-Leucinanhydrid* von E. FISCHER und KOELKER) schm. bei 287—289°. Das aus dem rac. Leucin durch Einw. von Glycerin erhältliche Cycloleucylleucin vom F. 271° ist das rac. Prod. (Ann. Chim. [9] 3. 48—120. Jan.—Febr. 1915.)

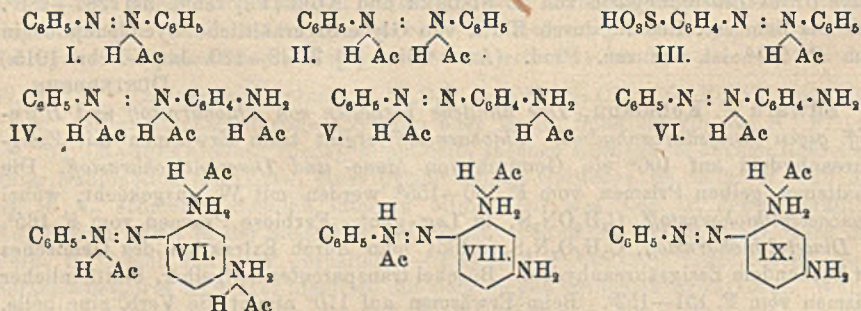
DÜSTERBEHN.

Edward F. Kohmann, *Das ähnliche Verhalten von Thioharnstoff und Harnstoff gegen Essigsäureanhydrid*. Thioharnstoff ergibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf 100° ein Gemisch von *Mono- und Diacetylthioharnstoff*. Die erhaltenen gelben Prismen vom F. 150—155° werden mit W. ausgekocht, wobei *Monoacetylthioharnstoff*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub>S, in Lsg. geht. Farblose Prismen vom F. 165°. — *Diacetylthioharnstoff*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, erhält man durch Extraktion des Gemisches mit kochendem Essigsäureanhydrid. Büschel transparenter hellgelber, blattähnlicher Prismen vom F. 151—152°. Beim Erwärmen auf 110° nimmt die Verb. eine helle, citronengelbe Färbung an. — *Monoacetylthioharnstoff*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. B. durch Kochen von 1 g Harnstoff mit 10 ccm Essigsäureanhydrid für 1 Stde. bei 100°. Büschel farbloser Prismen vom F. 212°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2130—33. September. [5/7.] 1915. Urbana, Ill. SHEFFIELD Chem. Lab. of YALE Univ.) STEINHORST.

Fréd. Wallerant, *Einige krystallographische Eigentümlichkeiten des Anilinnitrats*. Das bei gewöhnlicher Temp. rhombische Anilinnitrat bildet, aus W. krystallisiert, sehr abgeplattete Lamellen nach g<sup>1</sup>, der Spaltungs- und optischen Achsenebene, dagegen, aus A. krystallisiert, vollkommene Oktaeder ohne eine Spur der Flächen g<sup>1</sup>. Es ist das ein neues Beispiel dafür, daß die Häufigkeit und Entw. einer Fläche von den Krystallisationsbedingungen abhängig ist. Allen auf die Häufigkeit und Entw. der Flächen aufgebauten theoretischen Folgerungen liegt daher eine irrite Voraussetzung zugrunde. Weiter ist das Anilinnitrat dimorph,

indem es sich bei 97,6° in monokline Krystalle umwandelt, welche zur Verzwilligung neigen. Die Umwandlung ist reversibel und indirekt. Ein rhombisches Spaltblättchen wandelt sich bei 97,6° in beliebig orientierte monokline Fasern um und nimmt bei der Abkühlung seine frühere Gestalt und Orientierung wieder an. Die Umwandlung vollzieht sich ohne Überschmelzung mit deutlicher Wärmeabgabe. Erhitzt man etwas Anilinnitrat auf etwa 110° und verfolgt die Abkühlung an einem eintauchenden Thermometer, so sinkt das Quecksilber regelmäßig bis 97,6°, steigt dann um 3°, um hierauf wieder zu sinken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 479—80. [26/10. 1915\*].) ETZOLD.

F. Kehrman, *Konstitution und Farbe. IV. Über die Farbe der Azokörper und ihrer Salze* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3036; C. 1913. II. 1967). Vf. untersuchte das Verhalten von Azokörpern gegen konz.  $H_2SO_4$ . — *Azobenzol und  $H_2SO_4$* . Die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist goldgelb, diejenige in rauchender S. (25%  $SO_3$ ) in dicker Schicht tiefrot, in dünner Schicht grünstichig gelb. Letztere ist infolge der Sulfurierung nur kurze Zeit haltbar und geht in Goldgelb über. Beim Verd. der goldgelben Lsg. wird die Farbe heller und verschwindet zuletzt unter Ausscheidung der Azoverb. Die Lsg. in rauchender S. wird beim Verd. hellorange-gelb. — *p-Aminobenzol und  $H_2SO_4$* . Die Lsg. in rauchender  $H_2SO_4$  ist rot, diejenige in konz.  $H_2SO_4$  goldgelb. Beim Verd. der letzteren mit W. tritt eine blau-rote Farbe auf, die bei weiterem Verd. verblaßt unter Ausscheidung der Azoverb. — *Chrysoidin und  $H_2SO_4$* . Die Farbe in rauchender oder konz.  $H_2SO_4$  ist goldgelb. Beim Verd. erscheint die blaurote Farbe, die beim weiteren Verd. in Orange-gelb umschlägt. Nach Neutralisieren mit  $NH_3$  erscheint die hellere Farbe der Chrysoidinbase. — Azobenzol bildet mit  $H_2SO_4$  das einsäurige Salz I. mit rauchender S. das Salz II. Nach Eintritt einer Sulfogruppe kann nur noch das einsäurige Salz III. entstehen. — Aminoazobenzol bildete drei Salzreihen: das dreisäurige



rote Salz IV., das zweisäurige gelbe Salz V. und das blaurote einsäurige Salz VI. — Chrysoidin bildet ein goldgelbes, dreisäuriges Salz VII., ein blaurotes, zweisäuriges Salz VIII. und das einsäurige Salz IX. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1933 bis 1933. 20/9. [6/9.] 1915. Lausanne. Organ. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

Ralph C. Huston, *Die Tolyester und Toluidide der Nitrosulfosäure des p-Xylols*. KARSLAKE und HUSTON (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1244; C. 1914. II. 1043) haben die drei *Nitrosulfosäuren* des *p-Xylols* beschrieben. Es sind die o-, m-, p-Tolyester, sowie die o- u. p-Toluidide der drei Nitrosulfosäuren hergestellt. Die *Tolyester* sind folgendermaßen erhalten: 0,75 g reines o-, (m- oder p-) Kresol werden mit 1 g Pyridin und 1,75 g gereinigtem Sulfonylchlorid 15 Min. in einer Glasstöpsel-f flasche auf 90° erwärmt. Nach 24-stdg. Stehen bei Zimmertemp. wird mehrfach

mit k. W. gewaschen u. der erhaltene Ester aus h. A. umkrystallisiert. Zur Herst. der *Toluidide* werden 1,5 g reines Sulfonchlorid in 20 ccm  $\text{CCl}_4$  mit 2 ccm frisch destilliertem o- oder p-Toluidin auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird wiederholt mit 10%ig. HCl gewaschen und in 5%ig. NaOH gelöst. Nach dem Filtrieren wird mit verd. HCl ausgefällt, gewaschen und erst aus 95%ig. A., dann aus 50%ig. A. umkrystallisiert.

*Derivate der 6-Nitro-1,4-dimethylbenzol-2-sulfonsäure.* *o-Tolyvester*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NO}_2\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ . Unl. in W., wl. in PAe., l. in A., Ä., Chlf.,  $\text{CCl}_4$ . Undurchsichtige, flache, spitze Nadeln, F. 66—67° (korr.). — *m-Tolyvester*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{NO}_2\text{SO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ . Der Ester ist weniger l. als der o-Ester und leichter l. als der p-Ester. Gut ausgebildete rhomboedrische Platten vom F. 71,5—72° (korr.). — *p-Tolyvester*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{NO}_2\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ . Büschel sehr dünner, glänzender Platten vom F. 93,5 bis 94,5 (korr.). — *o-Toluidid*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{NO}_2\text{SO}_2\text{HNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ . Aus 95%ig. A. farblose Platten; aus 50%ig. A. Büschel sehr feiner, flacher Nadeln. F. 126,5—127,5°, ll. in A., Chlf.,  $\text{CCl}_4$  und Bzl., wl. in Ä und PAe., unl. in W. — *p-Toluidid*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{NO}_2\text{SO}_2\text{HNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ . Weniger l. als die o-Verb. Aus 50%ig. A. lange, seidige, farblose Fasern vom F. 135—136 (korr.).

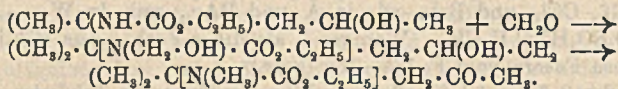
*Derivate der 3-Nitro-1,4-dimethylbenzol-2-sulfonsäure.* *o-Tolyvester*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NO}_2\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ . Am wenigsten l. von den drei Tolylestern der 3-Nitrosulfonsäure. Harte, opake Prismen, F. 151,5—152° (korr.). — *m-Tolyvester*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NO}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , glänzende, farblose Platten, F. 107,5—108° (korr.). — *p-Tolyvester*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{NO}_2\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ . Am leichtesten l. von den drei Tolylestern. Die Umkrystallisation muß bei ca. 10° erfolgen. — Feine, schlecht ausgebildete, nadelartige Platten vom F. 76—77° (korr.), (zehnmal umkrystallisiert). — *o-Toluidid*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NO}_2\text{SO}_2\text{HNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ . Aus 50%ig. A. feine, glänzende, rhomboedrische Platten, F. 143,5—145° (korr.). — *p-Toluidid*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{NO}_2\text{SO}_2\text{HNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , weniger l. als das o-Toluidid. Aus 50%ig. A. lange, flache Nadeln vom F. 158,5—159° (korr.).

*Derivate der 5-Nitro-1,4-dimethylbenzol-2-sulfonsäure.* *o-Tolyvester*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NO}_2\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ . Lange (bis 4 cm), flache, opake, weiche Nadeln vom F. 99—100° (korr.). — *m-Tolyvester*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{NO}_2\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ . Büschel feiner, flacher, glänzender, spröder Nadeln, F. 110—111° (korr.). — *p-Tolyvester*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{NO}_2\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ . Der am wenigsten l. Tolyvester. Lange (bis 5 cm) glänzende, nadelförmige Platten vom F. 117,5—118,5° (korr.). — *o-Toluidid*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{NO}_2\text{SO}_2\text{HNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ . Aus 50%ig. A. glänzende Platten, die eine schwache hellgelbe Färbung besitzen. Etwas leichter l. als das p-Toluidid, F. 140,5—141° (korr.). — *p-Toluidid*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{NO}_2 \cdot \text{SO}_2\text{HNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ . Das am wenigsten l. Toluid; glänzende, verlängerte Platten, F. 143,5—144,5° (korr.). — Die FF. der 5- u. 6-Nitrosäure steigen von o über m, bei der 3-Nitrosäure ist das Verhältnis umgekehrt. Die p-Toluide schmelzen stets höher als die o-Toluide. Die Löslichkeit der hergestellten Verb. fällt mit steigendem F. Die Derivate der 5-Nitrosäure sind weniger l. als die der beiden anderen SS. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2119—22. September [9/7.] 1915. East Lansing, Michigan Agricult. Col. Chem. Lab.)  
STEINHORST.

W. E. S. Turner, *Notiz über die Interpretation der Molekulargewichtsbestimmungen in bezug auf die Resultate aus Messungen an Lösungen*. Kritische Bemerkungen zu der Abhandlung von BECKMANN u. MAXIM (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 411; C. 1915. II. 25.) (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2063—64. September 1915. SHEFFIELD. Univ.)  
STEINHORST.

K. Hess und Cl. Uibrig, *Über die Einwirkung von Aldehyden auf primäre Hydramine. (III. Mitteilung über eine neue Oxydationsmethode.)* (II. Mitteilung s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1886; C. 1915. II. 1251.) Die Vff. untersuchen das

Verhalten von Aminoalkoholen mit primärer Aminogruppe gegen Aldehyde (Formaldehyd, Acetaldehyd und Benzaldehyd). Diacetonalkamin z. B. gibt mit Formaldehyd bei niederen Tempp. zunächst Anhydridbildung im Sinne der SCHIFFschen Base; es entsteht *Methylendiacetonalkamin*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{N}:\text{CH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ . Bei erhöhter Reaktionstemp. werden neben dieser Verb. *Methyldiacetonalkamin*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ , und *Diacetondimethylamin*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , gebildet. Die Methylenverbb. nehmen leicht wieder W. auf, wodurch die Rk. rückläufig wird. Da die B. des Methylenderivates der Entstehung eines sekundären Aminoketons gegenüber bevorzugt ist, suchten die Vf. letztere Verb. auf einem Umweg darzustellen. Es wurde die B. der Gruppe  $\cdot\text{N}:\text{C}$  durch Substitution eines Wasserstoffatoms der Aminogruppe z. B. durch die Carboxäthylgruppe zu verhindern gesucht. Durch Einw. von Formaldehyd auf die erhaltenen Urethane gelingt es, entsprechend alkylierte Urethane zu erhalten, in welchen die  $\cdot\text{CH}\cdot\text{OH}$ -Gruppe zu  $\cdot\text{CO}\cdot$  verändert ist, z. B.:



HESS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 4115; C. 1914. II. 396) hat schon früher die Einw. von Formaldehyd auf Diacetonalkamin kurz erwähnt. Das Reaktionsprod. wurde als *Methyldiacetonamin* angesprochen. Der leichte Zerfall der Base beim Kochen mit W. in Formaldehyd und Diacetonalkamin zeigt indes, daß die Base als *Methylendiacetonalkamin* aufzufassen ist; nur so wird die leichte Hydrolyse verständlich. Entsprechend dieser Auffassung zeigte es sich auch, daß die Kondensation erheblich leichter erfolgt, als aus den früher angegebenen Versuchsbedingungen hervorgeht. Bei 50° werden nach 4 Stdn. aus 2 g Diacetonalkamin 1,3 g Methylendiacetonalkamin erhalten. Letzteres ist ein gelbliches Öl; Kp.<sub>33</sub> 45 bis 47°; Kp.<sub>730</sub> 150–155° unter geringer Zers. — *Pikrat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_4$ . Spieße aus 50% ig. A., beginnt bei 130° zu sintern, fließt bei 138° zusammen und ist bei 138–139° klar geschmolzen. — Beim Erhitzen von Diacetonalkamin mit 40% ig. Formaldehydsg. und W. im Rohr auf 142–145° entstehen *Dimethyldiacetonamin*, *Methylendiacetonalkamin* und *Methyldiacetonalkamin*, die durch fraktionierte Dest. getrennt werden. — *Dimethyldiacetonamin*. Leicht bewegliches Öl, Kp.<sub>33</sub> 59–61°; besitzt einen narkotischen Geruch. — *Pikrat*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_4$ . Krystalle aus absol. A., F. 183°. — *Methyldiacetonalkamin*. Leicht bewegliches Öl, Kp.<sub>30</sub> 73–75°. — *Äthylidendiacetonalkamin*,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON}$ . Beim Erhitzen von Diacetonalkamin mit 40% ig. Acetaldehydsg. u. HCl auf 115–120°. Öl von narkotischem Geruch; Kp.<sub>12</sub> 42–47°; verflüchtigt sich an der Luft; spaltet beim Kochen mit W. Acetaldehyd ab. — *Pikrat*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}_4$ . Krystalle aus Bzl., sintern von ca. 147° an, schm. bei 152°. — *Benzylidendiacetonalkamin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ON}$ . Aus Diacetonalkamin und Benzaldehyd in A. in Ggw. von konz. HCl bei 90°. Gelbes Öl von schwachem, basischem Geruch; Kp.<sub>0,339</sub> 94–95°; Kp.<sub>10</sub> 139–140°. Die Base zerfällt beim Erwärmen unter Wasseraufnahme in Benzaldehyd und Diacetonalkamin. Daß diesem Zerfall eine zum mindesten teilweise Hydratation unter B. eines Aldehydammoniaks schon in k. wss. Lsg. vorangeht, ergibt sich aus der spontanen B. von Benzaldehydderivaten bei Zugabe von Semicarbazid oder Phenylhydrazon. — *Pikrat*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_4$ . Prismatische Nadeln aus A., beginnt bei 166° zu sintern, schmilzt bei 170–171°. — *HCl-Salz*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{ONCl}$ . Hygroskopische Krystalle, F. 199°. — *Urethan des Diacetonalkamins*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ . Aus Diacetonalkamin in Soda mittels Chlorameisensäureäthylester. Dickeres Öl, Kp.<sub>23</sub> 142°. — *Verb.*  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5]\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ . Beim Erhitzen des Urethans mit überschüssiger Formaldehydsg. und W. auf 145–150°. Öl, Kp.<sub>14</sub> 123–125°; gibt mit

Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat in wss.-alkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. das Semicarbazon des Formaldehyds. — *Verb.*  $C_{19}H_{28}O_6N_2 = [CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5)]_2 \cdot CH_2$ . Beim Erhitzen des Diacetonalkaminäthylurethans mit Formaldehydlsg. und A. im Rohr auf 203–208°. Triklone Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 132°; Kp.<sub>95</sub> 165–170°. — *Propylurethan des Äthanolamins*,  $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Aus Aminoäthylalkohol in Soda mittels Chlorameisensäurepropylester. Dickes Öl, Kp.<sub>13</sub> 150–151°. — *Verb.*  $C_7H_{18}O_3N = CHO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Beim Erhitzen des eben beschriebenen Urethans mit Formalinlsg. und W. im Rohr auf 145°. Öl; Kp.<sub>13</sub> 103–105°; wl. in W.; reduziert ammoniakalische Ag-Lsg.; gibt mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. ein krystallinisches Hydrazon. — *Verb.*  $C_6H_{13}O_3N$ . Findet sich in den höher sd. Anteilen des bei der Darst. der *Verb.*  $C_7H_{13}O_3N$  erhaltenen Rohprod. Öl, Kp.<sub>17</sub> 154–156°. — *Äthylurethan des 1-Phenyläthan-1-ol-2-amins*,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Aus dem 1-Phenyläthan-1-ol-2-amin mittels Chlorkohlensäureäthylester und Sodalsg. Blättchen aus 50% ig. A., F. 86°. — *Verb.*  $C_8H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Aus dem Urethan und Formalinlsg. im Rohr bei 140–145°. Dickes Öl, Kp.<sub>16</sub> 181–183°; ll. in Ä., A., Chlf., unl. in k. W., wl. in h. W.; zers. sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck; die wss. Lsg. reagiert neutral. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1974–85. 20/11. [29/9.] 1915. Freiburg i. B. Chem. Inst. d. Naturwissensch.-mathem. Fakultät d. Univ.) SCHMIDT.

H. Pauly, *Zur Konstitution der Phenolaldehydsalze*. Vf. hat die Angaben von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1332; C. 1915. II. 788) über die sauren Na-Salze des Salicylaldehyds nachgeprüft. Es ergab sich, daß das Haldhydrat des sauren Na-Salzes in reinem Zustande nicht gelb, sondern reinweiß ist. Das weiße, anhydrische Salz färbt sich an feuchter Luft gelb infolge der B. des neutralen Salzes. Die sauren Salze werden in Ggw. von Feuchtigkeit hydrolytisch gespalten:  $C_7H_5O_3 \cdot C_7H_5O_2Na \rightleftharpoons C_7H_5O_3 + C_7H_5O_2Na$ . Die Chromoisomerie der sauren Salicylaldehydsalze besteht also nicht. — Das feste Na-Salz des Iovanillins (p-Methoxy-m-oxybenzaldehyd) ist gelb, dasjenige des Bromisovanillins ist chromgelb. Das  $NH_3$ -Salz ist gelblichweiß. *Isovanillinatrium*; aus dem Aldehyd in  $CH_3OH + \dot{A}$ . mit  $NaOCH_3$ ; gelbe Nadeln. — *Bromisovanillin*, erhalten durch Bromieren von Iovanillin in Eg.; weiße Nadeln, F. 208°. *Na-Salz*, gelber Nd. — Durch die Tatsache, daß auch bei m-Phenolaldehyden der Farbenschlag von Farblos in Gelb erfolgt, wird die chinoide Deutung solcher Salze hinfällig. Der HANTZSCHSchen Formulierung der Salze stimmt Vf. insofern bei, als die Annahme einer Nebenbindung vom Metall zum Carbonyl-O auch von der Valenzelektronentheorie gefordert wird. Die Nebenbindung scheint bei der Farberzeugung mitzuwirken. Je stärker der metallische Charakter des Metalls, um so stärker ist die Nebenbindung und damit die Färbung. Die Abhängigkeit der Farbe von der Stärke der Nebenbindung erklärt sich nach STARK folgendermaßen (vgl. auch PAULY, LIERIGS Ann. 383. 336; C. 1911. II. 1335): Durch die Nebenbindung wird ein wechselseitiger Zwang zwischen den am Ring beteiligten Gliedern bedingt. Dadurch lockern sich die Doppelbindungen; die Spektren verschieben sich nach längeren Wellen. Die Lockerung ist um so stärker, je stärker die Nebenbindung ist, also für ein Metallektron stärker, als für das H-Elektron. — Zum Schluß berichtet Vf. die Bemerkungen von HANTZSCH über die verschiedenen Fälle von angewandter Valenzelektronentheorie. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 2010–18. 20/11. [29/10.] 1915. Würzburg.) SCHÖNFELD.

Leroy Mc Master und J. H. Godlove, *Die neutralen Ammoniumsalze einiger substituierter Benzoesäuren*. Teil 5. (Teil 4: Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1916; C. 1915. I. 657.) *Ammonium-m-toluat*,  $C_8H_7O_2(NH_4)$ . B. durch Einleiten von  $NH_3$

in eine äth. Lsg. der m-Toluylsäure. Aus A. oder Aceton lange, prismatische Nadeln. L. in W., ll. in Methylalkohol, A. und Eg. Weniger l. in Aceton. Das Salz ist etwas hygroskopisch und spaltet an der Luft  $\text{NH}_3$  ab. — *Ammonium-p-toluoat*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3(\text{NH}_4)$ . B. analog der m-Verb. Feines, weißes, krystallinisches Pulver, aus A. kleine Nadeln. L. in W., Methylalkohol, A., Aceton und Eg. Unl. in Ä. Die wss. Lsg. reagiert nach kurzem Stehen sauer. Das Salz ist wenig hygroskopisch und spaltet in feuchter Luft nur langsam  $\text{NH}_3$  ab. — *Ammonium-o-chlorbenzoat*,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}(\text{NH}_4)$ . In Ä. als feines, weißes Pulver erhältlich. Sll. in W., Methylalkohol, A., Aceton und Eg. In Ä. swl. In wss. Lsg. tritt keine Hydrolyse ein. Das Salz ist nicht hygroskopisch und spaltet an der Luft nur äußerst langsam  $\text{NH}_3$  ab. — *Ammonium-m-chlorbenzoat*,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}(\text{NH}_4)$ . Analog herstellbar in Form eines feinen, weißen, amorphen Nd., aus A. Krystallpulver. Ll. in W., Methylalkohol und A., wl. in Eg. Unl. in Ä. In wss. Lsg. tritt langsam Hydrolyse ein. In trockener Luft wird kein  $\text{NH}_3$  abgespalten, die Verb. ist in geringem Maße zerfließlich. — *Ammonium-p-chlorbenzoat*,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}(\text{NH}_4)$ . B. aus der Säure in A. Glänzende, weiße Blättchen. In Ä. resultiert ein gelatinöser Nd., der sich bald in ein feines, amorphes Pulver umwandelt. Aus Aceton sehr feine Nadeln. L. in W., Methylalkohol, A. und Eg. Wl. in Aceton. In W. tritt langsam Hydrolyse ein. Das Salz zerfließt an der Luft nicht und spaltet nur langsam  $\text{NH}_3$  ab. — *Ammonium-o-brombenzoat*,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}(\text{NH}_4)$ . In Ä. herstellbar, zuerst gelatinöser dann amorpher Nd. Aus A. krystallinische Tabletten. Aus Bzl. fächerartige Gruppen von Nadeln. L. in W., Methylalkohol und A. Wl. in Aceton und unl. in Ä. Die wss. Lsg. wird nicht hydrolysiert. Das Salz zerfließt nicht, ist in trockener Luft stabil und gibt in feuchter Luft sehr langsam  $\text{NH}_3$  ab. — *Ammonium-m-brombenzoat*,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}(\text{NH}_4)$ . Seidenartige, krystallinische Flocken aus einer alkoh.-äth. Lsg., aus Ä. glänzendweißes, halbkrySTALLINISCHES Pulver. Aus Bzl. milchweiße, kolloidale M. Sll. in W., Methylalkohol, A. und Eg. Swl. in Chlf. und Aceton, unl. in Ä. Das Salz zerfließt nicht.  $\text{NH}_3$  wird an der Luft sehr langsam abgespalten. — *Ammonium-p-brombenzoat*,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}(\text{NH}_4)$ . In Ä. als weiße, amorphe Verb. herstellbar. Aus A. in Form schöner, krystalliner Platten herstellbar. Wl. in k. W., Aceton und Chlf., ll. in h. W. L. in Methylalkohol, A. und Eg. Die wss. Lsg. wird langsam hydrolysiert. Das Salz zerfließt nicht u. spaltet an der Luft langsam  $\text{NH}_3$  ab. — *Ammonium-o-nitrobenzoat*,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N}(\text{NH}_4)$ . In Ä. als gelblichweißer, amorpher Nd. erhalten, in A. als weißer, feiner, krystallinischer Nd. herstellbar, mit ausgesprochen gelblichem Farbstick in A. L. in W., Methylalkohol, A. und Eg., wl. in Aceton. Wenig zerfließlich, in W. tritt langsam Hydrolyse ein. Das Salz ist an der Luft wenig stabil. — *Ammonium-m-nitrobenzoat*,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N}(\text{NH}_4)$ . B. in Ä. in Form eines feinen, krystallinischen, schneeweißen Nd., l. in W., Methylalkohol, A., Aceton und Eg., unl. in Ä. Die wss. Lsg. reagiert neutral. Das Salz ist äußerst stabil. — *Ammonium-p-nitrobenzoat*,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N}(\text{NH}_4)$ . In Ä. als schneeweißes, amorphes Pulver herstellbar. L. in W., wl. in A., l. in Methylalkohol und swl. in Aceton, unl. in Ä. Das Salz zerfließt nicht u. spaltet an der Luft kein  $(\text{NH}_3)$  ab. — *Ammonium-3,5-dinitrobenzoat*,  $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_2(\text{NH}_4)$ . In Ä. als weißes, amorphes Pulver mit einem Stich ins Gelbliche herstellbar. L. in W., Methylalkohol, A., Eg., Bzl. u.  $\text{CCl}_4$ ; wl. in Aceton. Das Salz zerfließt nicht. An der Luft wird langsam  $\text{NH}_3$  abgespalten. Die wss. Lsg. wird nicht hydrolysiert. — *Ammonium-o-aminobenzoat*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ . In Ä. als weißes, amorphes Pulver herstellbar. In einem Gemisch von 1 Vol. Aceton und 2 Vol. Ä. in Form weißer, feiner Nadeln erhalten. Sll. in W., es tritt bald Hydrolyse ein. Sll. in A., Methylalkohol und Eg. Wl. in Aceton, swl. in Ä. Das Salz zerfließt wenig. An der Luft ziemlich stabil. — *Ammonium-m-aminobenzoat*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ . In Alkohollösung herstellbar. Mit Ä. in Form eines weißen, flockigen, krystallinischen Nd., der einen

Stich ins Gelbliche besitzt, ausfällbar. Sl. in A., Methylalkohol, Propylalkohol, Aceton, Bzl., Toluol, Pyridin,  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CS}_2$ . Unl. in Eg. und Essigäther. Das Salz zerfließt wenig,  $\text{NH}_3$  wird äußerst langsam abgespalten. — *Ammonium-p-aminobenzoat*,  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$ . In Ä. als weißer, amorpher Nd. herstellbar. L. in W., Methylalkohol, A., Eg. u. Aceton; wl. in Ä. Das Salz zerfließt nicht, die wss. Lsg. wird nicht hydrolysiert.  $\text{NH}_3$  wird äußerst langsam abgespalten. — *Ammonium-3,5-diaminobenzoat* Die Herst. dieses Salzes gelang bisher nicht. Die Verss. sollen mit substituierten organischen SS. fortgesetzt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2181—88. September. [29/6.] 1915. St. Louis. Mo. Chem. Lab. of Washington Univ.)

STEINHORST.

Philip Adolph Kober und Walther Eberlein, *Spektrographische Untersuchung von Aminosäuren und Polypeptiden*. Zahlreiche aliphatische und einige aromatische Aminosäuren, einige Dipeptide und ein Tripeptid wurden, teils als solche, teils in saurer oder alkal. Lsg., auf ihr spektroskopisches Verhalten untersucht. Nur Phenylalanin und Tyrosin zeigten eine spezifische Absorption; bei den übrigen untersuchten Verbb. wurde lediglich allgemeine Absorption im äußersten Ultraviolett beobachtet. (Journ. of Biol. Chem. 22. 433—41. Oktober 1915. New York. ROOSEVELT Hospital.)

HENLE.

P. Pfeiffer, *Über das Verhalten der Aminosäuren gegen Neutralsalze in wässriger Lösung*. (Nach Verss. von J. Würzler und Fr. Wittka.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1289; C. 1915. II. 591.) Vf. untersuchte, ob die *Neutralsalzverbb. der Aminosäuren* nur in festem Zustande oder auch in wss. Lsg. im Gleichgewicht mit ihren Komponenten u. Komplexionen existenzfähig sind. Es wurde die Löslichkeit der Aminosäuren bei Ggw. von Neutralsalzen, ferner das Drehungsvermögen u. Mol.-Gew. in salzhaltigen Lsgg. bestimmt. Es ergab sich, daß in den salzhaltigen Lsgg. ein Teil der Aminosäuren mit den Salzen u. ihren Ionen zu Komplexen verbunden ist. Es ist deshalb anzunehmen, daß auch in salzhaltigen wss. *Eiweißlsgg.*, auch im *Blutserum*, Neutralsalzverbb. vorkommen. — Die Löslichkeitsbest. wurden mit *Glykokoll*, *Leucin*, *Phenylamin*, *Asparaginsäure* und *Glutaminsäure* vorgenommen; von Salzen kamen *Alkali-* und *Erdalkalisalze* in Verwendung. In allen Fällen, in denen feste Verbb. zwischen Salz und Aminosäure existieren, treten starke Löslichkeitserhöhungen ein. Die Verbb. müssen demnach auch in Lsg., im Dissoziationsgleichgewicht, bestehen. Für die Messung der Drehungswerte salzhaltiger Aminosäurelsgg. wurde aktives *Alanin* verwendet. Die Drehung des Alanins wird durch Salze stark beeinflußt (vgl. Tabellen im Original). Die Beeinflussung wächst mit der Salz- u. Alaninkonzentration, so daß schließlich fast der sechsfache Drehungswert erreicht wird. Die Drehungsänderungen sind ebenfalls auf B. von Molekülverbb. zurückzuführen. Für die Best. der Mol.-Geww. wurde *Glykokoll* verwendet. Die Gefrierpunktsdepression von Glykokoll + Salz war kleiner als die Summe der durch Salz und Glykokoll bedingten Einzeldepressionen. Je größer die Konzentration von Salz und Glykokoll, um so größer ist die Differenz der beiden Werte, selbst dann, wenn man sie auf gleiche Glykokollmengen bezieht. Auch diese Tatsachen beweisen die Existenz von Molekülverbb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1938—43. 20/11. [16/10.] 1915. Zürich. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHÖNFELD.

M. L. Crossley, *Die Trennung der Mono- $\beta$ ,2,6- und -2,7-sulfonsäuren des Anthrachinons*. Da bei der Trennung der Mono- $\beta$ ,2,6- und -2,7-sulfonsäure des Anthrachinons mittels der Kalksalze ein Teil der SS. mit dem  $\text{CaSO}_4$  entfernt wird, so hat Vf. Verss. angestellt, die Na-Salze der SS. zu trennen. 50 g reines Anthrachinon werden mit 18 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 82 g rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (60%  $\text{SO}_3$ )

2 Stdn. auf 170° erhitzt, die dunkelrote Paste wird mit 1 l W.  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht und h. filtriert. Das Filtrat wird mit konz. NaOH neutralisiert und zu einer dicken Paste eingeengt. Durch Absaugen erhält man ein Gemisch der Mono- $\beta$ - und 2,6-Na-Sulfonate, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in W. getrennt werden. Das 2,6-Natriumsulfonat ist äußerst lichtempfindlich und färbt sich bald schwarz. Das rubinrote Filtrat des Na-Sulfonats wird durch A.-Ausfällung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  befreit. Durch Einengen und Lösen in W., sowie Ausfällen mit A. resultiert ein lachs-farbenes Salz. In W. mit goldgelber Farbe l., durch Zusatz von Leitungswasser schlägt die Farbe in Rot um, durch 24-stdg. Stehen im Sonnenlichte wird die Gelbfärbung zurückgebildet. Durch Zusatz von Leitungswasser wird die Rotfärbung wieder hervorgebracht, nach nochmaliger Belichtung resultiert wiederum die Gelbfärbung, die nun durch Wasserzusatz nicht mehr verändert wird. Wird die rote Lsg., mit wenig Alkali versetzt, belichtet, so verstärkt sich die Färbung zu Rubinrot. Die Verb. stellt einen sehr empfindlichen Indicator dar. Gelb in saurer Lsg., rötlich in alkal. Lsg. Die Rotfärbung wird durch  $\text{CO}_2$  nicht beeinflusst. Unl. in Aceton, Eg., Bzl., A., Ä., Essigäther, Anilin, Lg., Nitrobenzol und Pyridin, wl. in Methylalkohol. Mit Chlf. resultiert ein dunkelrotes Öl, unl. in überschüssigem Chlf. Beim Stehen bilden sich schöne, rote, nadelförmige Krystalle, gegen Toluol ist das Verhalten ähnlich, es werden stabförmige Krystalle gebildet. Die in A. suspendierte Verb. gibt im Sonnenlicht ein unstabiles, schön dunkelgrün gefärbtes Prod. Die B. verläuft im Dunkeln sehr langsam. Die Zus. und Konstitution dieser neuen Substanz konnten noch nicht ermittelt werden. Aus dem Filtrat dieser lachs-farbenen Verb. erhält man durch Eindampfen das 2,7-Natriumsulfonat. Die Ausbeuten sind 2 g Mono- $\beta$ -Na-Sulfonat, 60 g 2,6-Na-Sulfonat, 28 g 2,7-Na-Sulfonat und 9 g der neuen Substanz. Bei der Trennung mittels der Ca-Salze erhält man aus der gleichen Menge nur 40 g des 2,6-Sulfonats. Die Ausbeute an 2,7-Sulfonat beträgt 29 g, von dem Mono- $\beta$ -Salz ist nur eine Spur erhalten, die neue Substanz konnte nicht nachgewiesen werden. Um das in der Technik „Silbersalz“ genannte Na-Salz der Mono- $\beta$ -sulfonsäure des Anthrachinons als Hauptprod. zu erhalten, wird folgendermaßen verfahren: 50 g reines Anthrachinon werden mit 9 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu einer Paste verrührt und dann in einer verdeckten Kasserole mit 41 g rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (60%  $\text{SO}_3$ ) 2 Stdn. auf 160° erhitzt. Das mit W. gekochte Reaktionsprod. wird h. filtriert und das Filtrat mit NaOH versetzt, worauf man auf  $\frac{1}{3}$  Vol. einengt. Durch Abkühlen erhält man das Na-Salz der Mono- $\beta$ -sulfonsäure des Anthrachinons, das sog. „Silbersalz“ in einer Menge von 38 g. Die Ca-Behandlung des gleichen Reaktionsprod. ergibt nur 29 g. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2178—81. September [9/7.] 1915. Middletown, Conn. Chem. Lab. of Wesleyan Univ.)

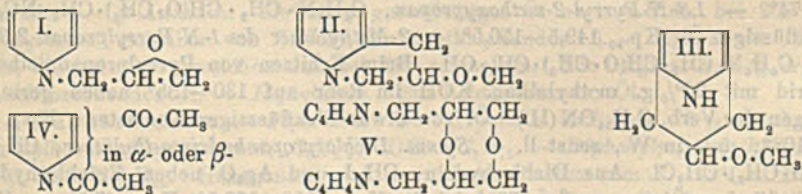
STEINHORST.

Em. Bourquelot, *Die biochemische Synthese der d-Glucoside einwertiger Alkohole*. II.  $\alpha$ -Alkyl-d-glucoside. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse einer Reihe von in Gemeinschaft mit Aubry, Bridel und Hérissé ausgeführten Arbeiten des Vfs. (Vgl. C. 1913. I. 792. 1013. 1188; II. 156; 1914. I. 792.) Nachzutragen ist folgendes. Die Glucosidbildung gelingt in analoger Weise auch beim n. Butyl- und Isobutylalkohol. Die Menge an gebundener Glucose steigt auch hier zunächst mit dem Alkoholgehalt der Fl., um dann abzunehmen. Die Verminderung der Enzymwrkg. beginnt aber beim Butyl- und Isobutylalkohol früher, als beim Methyl- und Äthylalkohol, entsprechend der größeren Giftigkeit der Butylalkohole für das Enzym. Ferner ist für einen gegebenen Alkoholgehalt, z. B. 6 g pro 100 ccm, die Menge an gebundener Glucose eine geringere, als beim Methyl- und Äthylalkohol. Der Isobutylalkohol scheint etwas weniger giftig zu sein, als der n. Butylalkohol. — Die



Enzymwrkg. der  $\alpha$ -Glucosidase ist, ebenso wie diejenige der  $\beta$ -Glucosidase, eine umkehrbare. (Ann. Chim. [9] 3. 287—337. Mai-Juni 1915.) DÜSTERBEHN.

Kurt Hess und Heinrich Fink, *Über die Einwirkung von Derivaten der Dreikohlenstoffreihe auf Pyrrol.* (II. vorläufige Mitteilung.) (1. Mitt. s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3116; C. 1913. II. 1987.) Im Anschluß an die Synthese des Hygrins beabsichtigten die Vff., das Cuskhygrin und event. auch das Tropin synthetisch darzustellen, und beschreiben die bisherigen, noch nicht abgeschlossenen Ergebnisse ihrer Unterss. Pyrrolkalium gibt mit Epichlorhydrin das 1-N-Pyrrylpropan-2,3-oxyl (I.). Aus diesem entsteht durch Anlagerung von HCl das 1-N-Pyrrylpropan-2-ol-3-chlorid,  $C_4H_8N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ , das bei der Methylierung den Methyläther  $C_4H_8N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2Cl$  liefert. Bei der Einw. von Ätzkali auf den Methyläther tritt unter HCl-Abspaltung Ringschluß wahrscheinlich in  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff ein (Formel II.). Als Hauptprod. entsteht aber bei dieser Rk. der Monomethyläther des 1-N-Pyrrylpropan-2,3-diols,  $C_4H_8N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ ; das Diol selbst wird durch Anlagerung von W. an das Pyrrylpropanoxyd gewonnen. Zur Erzielung besserer Ausbeuten an dem bicyclischen Körper II. haben die Vff. eine Reihe alkal. Mittel auf das Pyrrylpropanmethoxychlorid einwirken lassen und gefunden, daß sich Pyrrolkalium hierfür besonders eignet. Bei der Rk. bildet sich aus dem K-Salz Pyrrol und KCl. Neben dem bicyclischen Körper entsteht durch direkte Umsetzung der Chlorverb. mit Pyrrol eine Base  $C_4H_8N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NC_2H_5$ , die einen gewissen Zusammenhang mit dem Cuskhygrin erkennen läßt. — Auch in anderen Fällen wird die gleiche Wrkg. des Pyrrolkaliums beobachtet. Läßt man dieses in indifferenten Mitteln auf Bromacetessigesterradikale einwirken, so erfolgt nicht Substitution des Pyrrolkerns durch das Acetessigesterradikal, sondern es entsteht durch die Halogenwasserstoff abspaltende Wrkg. des K-Salzes Succinylbernsteinsäureester. — Setzt man Pyrrolkalium mit dem Methyläther des symm. Dichlorhydrins,  $CH_2Cl \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2Cl$ , um, so erhält man in guter Ausbeute die bicyclische Verb. II. Daneben entsteht eine isomere Base, der wahrscheinlich die Formel III. zukommen dürfte. — Bei der Einw. von Pyrrolkalium auf den Essigesterradikal des symm. Dichlorhydrins,  $CH_2Cl \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2Cl$ , wird neben Pyrrylpropanoxyd ein neues Diacetylpyrrol (IV.) erhalten.



1-N-Pyrrylpropan-2,3-oxyl (I.). Aus Epichlorhydrin und Pyrrolkalium in sd. absol. Ä. neben dem dimeren Prod.  $C_{14}H_{18}O_2N_2$ , oder aus dem symm. Dichlorisopropylessigesterradikal mittels Pyrrolkalium in sd. Bzl. neben dem dimeren Prod. u. einem Diacetylpyrrol. Leichtflüssiges Öl;  $Kp_{11}$  93—94° (korr.); färbt sich beim Stehen gelb; besitzt einen senförlartigen Geruch. — Dimeres Prod.  $C_{14}H_{18}O_2N_2$  (V.). Dickflüssiges Öl,  $Kp_{16}$  195—200°; läßt sich unter gewöhnlichem Druck destillieren; wl. in W.; ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. Färbt sich beim Stehen etwas gelb; zeigt die Fichtenspanrk. Löst sich in konz. HCl mit gelber Farbe und zeigt beim Kochen mit dieser keine Verharzung. — Diacetylpyrrol (IV.). Prismen aus PAe., F. 55°;  $Kp_{16-17}$  105°; wl. in W., k. Lg. und PAe., sl. in A., Chlf., Bzl., ll. in Alkalien. Spaltet beim Kochen mit SS. Essigsäure ab. Die wss. Suspensionen reagieren auf Lackmus schwach sauer. Die alkoh. Lsg. gibt mit  $FeCl_3$  eine dunkelrote Färbung.

Liefert ein kristallinisches K-Salz. Die Verb. ist nicht identisch mit dem Diacetylpyrrol von CIAMICIAN und DENNSTEDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 2953). — *1-N-Pyrrylpropan-2-ol-3-bromid*,  $C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$ . Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Ä. auf Pyrrylpropanoxyd. Sirupöses Öl, Kp.<sub>14-15</sub> 137 bis 139° unter geringer Zers. — *Verb.*  $C_6H_{10}ON = C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ . Beim Kochen einer Lsg. von Pyrrylpropanoxyd in Bzl. mit einer äth., mit Bzl. versetzten Äthylmagnesiumdromidsg. neben dem obigen Bromhydrin. Etwas dickflüssiges Öl, Kp.<sub>11</sub> 115—117°. — *Acetylverb. des 1-N-Pyrrylpropan-2-ol-3-bromids*,  $C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2Br$ . Man setzt das Bromhydrin mit Äthylmagnesiumbromid in Ä. um und läßt auf das erhaltene Alkoholat Acetylchlorid einwirken. Sirup; färbt sich beim Stehen an der Luft rosa u. verharzt, zers. sich beim Erhitzen auch unter vermindertem Druck. — *3-Methyläther des 1-N-Pyrrylpropan-2,3-diols*,  $C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ . Aus dem Acetat mittels methylalkoh. Na-Methylat auf dem Wasserbade neben anderen Prodd. Fl., Kp.<sub>11</sub> 143°. — *p-Nitrobenzoesäureester des 1-N-Pyrrylpropan-2-ol-3-bromids*,  $C_{11}H_{13}O_4N_2Br$ . Aus dem Magnesiumbromidsalz des Bromhydrins (s. beim Acetat) mittels p-Nitrobenzoylchlorid. Krystalle aus A., Würfel aus Ä., F. 79—80°; wl. in k. A.; 1,7 g lösen sich in 20 cem h. absol. A. — *1-N-Pyrrylpropan-2,3-diol*,  $C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . Beim Erhitzen von Pyrrylpropanoxyd mit W. im Rohr auf 100° in einer Stickstoffatmosphäre. Dickflüssiges Öl; Kp.<sub>15</sub> 167—168°; l. in Ä., W., Bzl., wl. in Toluol, fast unl. in Xylol. Besitzt einen bitteren Geschmack. Wird durch k. konz.  $H_2SO_4$  in das Pyrrylpropanoxyd übergeführt. Gibt mit  $CH_3J$  u.  $Ag_2O$  in absol. Methylalkohol ein Gemisch der beiden möglichen Methyläther. — *1-N-Pyrrylpropan-2-ol-3-chlorid*,  $C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ . Bei der Einw. von HCl-Gas auf Pyrrylpropanoxyd in absol. Ä. unter Eiskühlung. Fl., Kp.<sub>13</sub> 109—110°, Kp.<sub>10-20</sub> 122,5°. — *1-N-Pyrrylpropan-2-methoxy-3-chlorid*,  $C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2Cl$ . Aus dem Pyrrolpropanolechlorid mittels  $CH_3J$  und  $Ag_2O$  neben Pyrrylpropanoxyd. Dünflüssiges Öl, Kp.<sub>30</sub> 103,5—105°; wird durch HCl teilweise unter B. von 1,3-Dichlor-2-methoxypropan gespalten. — *Verb.*  $C_8H_{11}ON$  (II). Man erhitzt Pyrrol mit K auf 140°, trägt im Wasserstoffstrom Pyrrylpropanmethoxychlorid ein und hält die Suspension auf 120—130°. Daneben entsteht das 1,3-N-Pyrryl-2-methoxypropan, das man von der Verb.  $C_8H_{11}ON$  durch fraktionierte Dest. trennt. Leicht bewegliches Öl, Kp.<sub>30</sub> 73—74°. — *1,3-N-Pyrryl-2-methoxypropan*,  $C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NC_4H_9$ . Dickflüssiges Öl; Kp.<sub>30</sub> 149,5—150,5°. — *2-Methyläther des 1-N-Pyrrylpropan-2,3-diols*,  $C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ . Beim Erhitzen von Pyrrylpropanmethoxychlorid mit 20%ig. methylalkoh. KOH im Rohr auf 130—135° neben geringen Mengen der Verb.  $C_8H_{11}ON$  (II). Öl von etwas dickflüssiger Konsistenz, Kp.<sub>30</sub> 105 bis 108°; unl. in W., sonst ll. — *Symm. Dichlorpropanhydrinmethyläther*,  $CH_2Cl \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2Cl$ . Aus Dichlorhydrin,  $CH_2J$  und  $Ag_2O$  neben Epichlorhydrin. Leichtflüssiges Öl von großer Flüchtigkeit, Kp.<sub>740</sub> 159—159,5°; Kp.<sub>30</sub> 47,5°. — *Verb.*  $C_8H_7O_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Aus symm. Dichloraceton u. K-Acetat in sd. Eg. Fl., Kp.<sub>14</sub> 112—114°. — Suspendiert man Pyrrolkalium in trockenem Bzl. u. trägt unter Erwärmen (Glycerinbad 90°) im Wasserstoffstrome Dichlorisopropylmethyläther ein, so erhält man neben der oben erwähnten Verb.  $C_8H_{11}ON$  (II) die Verb.  $C_8H_{11}ON$  (III). Dickflüssiges Öl, Kp.<sub>11</sub> 104,3—106°; ist mit Wasserdampf flüchtig, färbt sich an der Luft schnell dunkel. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1986 bis 2005. 20/11. [29/9.] 1915. Freiburg i. B. Chem. Inst. d. Naturwissensch.-mathem. Fakultät d. Univ.)

SCHMIDT.

William M. Dehn und Earl M. Platt, *Die Einwirkung von Diphenylharnstoffchlorid auf organische Basen*. Die Unterss. sind angestellt, um festzustellen, ob *Diphenylharnstoffchlorid* analog Acetylchlorid und Benzoylchlorid (vgl. Journ.

Americ. Chem. Soc. 36. 2091; C. 1915. I. 785) in absol. äth. Lsg. auf Basen einwirkt. Die Verss. ergaben, daß mit Ausnahme von *Piperidin*, *p-Toluidin* und einigen niederen Aminen der Fettreihe die Rk. eine äußerst träge ist. Es sind sehr wenige Additionsverb. erhalten. Es sind weitere Beispiele der Nichtaustauschbarkeit von Teilen der fünfwertigen N-Verb. festgestellt. Bei den Toluidinen ist ein bemerkenswertes Beispiel „sterischer Hinderung“ beobachtet. Daß Diphenylharnstoffchlorid weniger reaktionsfähig als Acetyl- oder Benzoylchlorid ist, ist erklärlich, aber daß es gegen Piperidin und *p-Toluidin* reaktionsfähig ist und gegen *o-* und *m-Toluidin* nicht, ist mittels der Ionentheorie nicht verständlich. Piperidin und Diphenylharnstoffchlorid ergeben glatt das Additionsprodukt *Diphenylpiperidylharnstoffhydrochlorid*. Das gleiche Prod. resultiert nicht aus *Diphenylpiperidylharnstoff* und HCl. *p-Toluidin* ergibt sofort einen Nd., *m-Toluidin* erst in 4 Monaten, *o-Toluidin* in 5 Monaten (Spuren), was nur auf sterischer Hinderung beruhen kann.

Experimenteller Teil. Primäre Basen. *p-Toluidin* gibt bei 70° im geschlossenen Rohr mit Diphenylharnstoffchlorid in absol. Ä. prismatische Nadeln von *p-Tolyldiphenylharnstoff*,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , F. 130°, sll. in Chlf. und Ä., wl. in A. und Bzl., unl. in W. 50% des Krystallgemisches bestehen aus dem Hydrochlorid. — *m-Toluidin* gibt analog bei 115° (4 Stdn.) Krystalle vom F. 130 bis 180°, woraus *m-Tolyldiphenylharnstoff*,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , vom F. 125 bis 126° isoliert wird, aus A. transparente, rhombische Platten. — *o-Toluidin* ergibt analog *o-Tolyldiphenylharnstoff*,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , gereinigt, F. 119°. Rechteckige Platten oder Nadelbüschel. — *Phenylhydrazin*. Durch 2-stdg. Kochen unter Rückfluß resultiert *1,4,4-Triphenylsemicarbazid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Aus absol. A., F. 149—150°, rhombische Platten, swl. in W. — *p-Tolyldiphenylharnstoff* ergibt in 2 Monaten einen geringen Nd. — *Diphenylhydrazin* (asymm.) das gleiche Resultat. — *Benzylphenylhydrazin* (asymm.). Nach 20-stdg. Kochen resultieren transparente Krystalle. —  *$\alpha$ -Naphthylamin* ergibt einen schweren Nd., der einen Farbstoff enthält, im direkten Sonnenlichte. — *Benzidin*. Scheiben von Nadeln. — *p-Aminophenol*. 4 Stdn. auf 200° erhitzt. Blauschwarzer Farbstoff. — *o-Chloranilin*. Im Sonnenlichte in 2 Monaten grauer Nd., durch 4-stdg. Erhitzen auf 200° dunkelbraune, feste M. — *p-Bromanilin*. Nach 2 Monaten im Sonnenlichte keilförmige Krystalle. — *p-Anisidin*. Tiefrotes, gummiartiges Öl nach 4 Stdn. bei 200°. — *Isobutylamin*. Scheiben von Nadeln; ein lichtbrechendes Öl. — *Hexylamin*. Krystalle, die bei 183° erweichen und bei 230° schmelzen. Die Original-Ä.-Lsg. ergibt ein lichtbrechendes Öl. — *Heptylamin*. Ein lichtbrechendes Öl.

Sekundäre Amine. *Piperidin*. Die Krystalle enthalten 75% *Diphenylpiperidylharnstoffhydrochlorid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCOCl}\cdot\text{NC}_2\text{H}_5$ . — *Diphenylpiperidylharnstoff*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCO}\cdot\text{NC}_2\text{H}_5$ . Hexagonale und rhombische Platten vom F. 122°. — *Diisobutylamin*. Rhombische Platten vom F. 240°; die Ä.-Lsg. gibt hygroskopische Nadeln vom F. 60°. — *Diisoamylamin*. Krystalle vom F. 147—230°; lichtbrechendes Öl. — *Diphenylamin*. Amorpher Nd. — *Phthalimid*. 2 Stdn. in Xylol auf 220° erhitzt keine Rk.

Tertiäre Amine. *Chinolin*. Amorpher Nd. — *Pyridin*. Rotschwarzer Nd. — *Picolin*. Schokoladenfarbener Nd. — *Triäthylamin*. Transparente, prismatische Nadeln. — *Triisobutylamin*. Würfel- oder spindelförmige Krystalle. — *Triisoamylamin*. Kleine Nadeln. — *Diäthylanilin*. Wenig schmutzigbrauner Nd. — *Tribenzylamin*. Kubische M., bezw. kahnförmige Prismen. Einige der erhaltenen Verb. sollen näher untersucht werden. Die erhaltenen Ndd. sind stets abfiltriert und mit absol. Ä. gewaschen und nach dem Trocknen analysiert. Durch W. werden sie hydrolysiert und so die  $\text{Pb}_2\text{NCO}$ -substituierten Prodd. der Basen durch Ä.-Extraktion der wss. Lsg. erhalten. Die originale Ä.-Lsg. wird mit HCl zur

Entfernung der Basen geschüttelt. Durch Einengen resultieren Gemische von Diphenylharnstoffhydrochlorid und den  $\text{Ph}_2\text{NCO}$ -substituierten Prodd. der Basen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2122—30. September [28/6.] 1915. Seattle. Univ. of Washington. Chem. Lab.) STEINHORST.

Hans Einbeck, *Alkaloidchemie* (vgl. C. 1914. I. 1509). Bericht über die Fortschritte im Jahre 1914. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **11**. 185 bis 192. 15/10. 1915.) PFLÜCKE.

H. C. Biddle und O. L. Braner, *Über die Umwandlung von Cinchonin in Cinchotoxin*. Teil VI. *Katalysen mit schwachen Säuren*. (Teil V.: BIDDLE, Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 84; C. 1914. I. 789.) Das Verhältnis der Umwandlung von Cinchonin in Cinchotoxin vergrößert sich graduell mit steigender Konzentration an organischer S., wie Essigsäure. Das Säureverhältnis, welches untersucht ist, liegt zwischen 0,05-molal u. 8,0-molal. Innerhalb dieser Grenzen scheint die Reaktionsgeschwindigkeit eine direkte Funktion der nicht ionisierten organischen S. zu sein. In Eg. (17,24 molal) fällt das Verhältnis unter den Wert für die 8,0-molale S. Die Reaktionsgeschwindigkeit in Anwesenheit verschiedener organischer SS. gleicher Konzentration verringert sich mit steigendem Wert der Dissoziationskonstante der betreffenden SS. Die Funktion der organischen S. stellt die eines wahren Katalysators dar, der beschleunigend, aber nicht hervorruhend auf die Rk. einwirkt, wie es für den Fall, daß Cinchonindihydrochlorid ein niedriges, aber meßbares Umwandlungsverhältnis ergibt, erwiesen ist. Die Wrkg. des  $\text{H}^+$ -Ions besteht in der Aufhebung des Reaktionsverhältnisses. In Lsgg. einheitlicher Konzentration in bezug auf Cinchonin (0,1-molal) und Essigsäure (1,0-molal) ruft eine Vergrößerung der  $\text{H}^+$ -Ionen, hervorgerufen durch HCl-Zusatz, ein Fallen des Umwandlungsverhältnisses hervor, bis die Rk. praktisch aufhört, was bei einer Konzentration von 0,3-molal HCl der Fall ist. In Lsgg. verschiedener Salze des Alkaloids, wie Cinchoninacetat, Cinchoninmonohydrochlorid u. Cinchonindihydrochlorid, ruft eine Erhöhung der Konzentration der organischen S. ein erhöhtes Reaktionsverhältnis hervor. Die Verhältnisse für gleiche Konzentration an organischer S. sind indessen geringer für den Fall, daß die Salze durch partielle Hydrolyse in Lsg. die größere  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration ergeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2065—82. Sept. [19/6.] 1915. Berkeley, Univ. of California. Dept. of Chem.) STEINHORST.

H. C. Biddle und R. H. Butzbach, *Das Umwandlungsverhältnis von Cinchonidin in Cinchotoxin*. Teil VII. *Katalysen mit schwachen Säuren*. (Teil VI. s. vorst. Ref.) Das Umwandlungsverhältnis von Cinchonidin in Cinchotoxin in Ggw. von organischer SS. wird in gleicher Weise wie das des stereoisomeren Cinchonins beeinflußt. Mit SS., wie Essig- u. Ameisensäure, wird durch erhöhte Konzentration an S. eine Beschleunigung der Umwandlungsgeschwindigkeit hervorgerufen. Die Wrkg. erhöhter Konzentration an  $\text{H}^+$ -Ion ruft, wie im Falle des Cinchonins, eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit hervor. In Lsgg. einheitlicher Konzentration in bezug auf Cinchonidin (0,1-molal) in Ggw. von Essigsäure führt eine erhöhte HCl-Konzentration zu einer Verlangsamung der Umwandlungsgeschwindigkeit, bis die Rk. völlig aufhört. Das allgemeine Umwandlungsverhältnis des Cinchonidins in Cinchotoxin ist geringer als das des stereoisomeren Cinchonins unter gleichen Bedingungen in bezug auf Temp. u. Konzentration an S. Das Verhältnis zwischen den mittleren Werten beider Verhältnisse ist unter gleichen Bedingungen 1 : 1,21. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2082—87. Sept. [19/7.] 1915. Berkeley, Univ. of California. Dept. of Chem.) STEINHORST.

H. C. Biddle, *Über die Natur der Katalyse bei der Umwandlung der Cinchonaalkaloide in ihre Toxine*. Teil VIII. *Über Katalyse mit schwachen Säuren*. (Teil VII. s. vorst. Ref.) Die Konzentration an  $H^+$ -Ionen in einer Lsg. eines Cinchonaalkaloids, enthaltend SS. verschiedener Konzentration, ist mit genügender Genauigkeit zu berechnen, um die Wrkg. verschiedener Ionenkonzentrationen auf das Umwandlungsverhältnis des Alkaloids in das Toxin bestimmen zu können. Die Kurve, die durch Auftragen der spezifischen Rk. gegenüber den Konzentrationen an  $H^+$ -Ion, für Lsgg. konstanter Konzentration in bezug auf die nicht dissoziierte organische S., erhalten wird, stellt eine regelmäßige Kurve dar, in welcher die spezifischen Reaktionsverhältnisse sich um so schneller ändern, je niedriger die  $H^+$ -Ionenkonzentration ist. Das spezifische Reaktionsverhältnis ist bei konstanter Konzentration der katalysierenden S. in Lsgg. von konstanter Konzentration in bezug auf das Alkaloid direkt proportional der Konzentration des univalenten Cinchonin- oder Cinchonidinions, nämlich  $K_{\infty}$  (Cin. $H^+$ ). Das spezifische Reaktionsverhältnis bei konstanter Konzentration des univalenten Cinchonins oder Cinchonidins ist eine lineare Funktion der Konzentration der nicht dissoziierten S., nämlich  $K_2 = K' + S C'$ . Dies Resultat ist von Bedeutung, denn es erweist die Tatsache, daß ein nicht dissoziiertes Molekül (in diesem Falle ein nicht ionisierter Elektrolyt) in einer homogenen Lsg. als direkter Katalysator dienen kann, und zwar über einen großen Konzentrationsraum. Für Essigsäure ist das Gesetz für Konzentrationen nicht dissoziierter S. zwischen 0,0485-molal und 7,85-molal bestätigt. Die obigen Beziehungen werden entsprechend durch die allgemeine Gleichung:

$$K_2 = (K_0' + S_0 C') \frac{(\text{Cin.}H^+)}{(\text{Cin.}H^+) + (\text{Cin.}H_2^{++})}$$

ausgedrückt, welche die Verwendung auch für verschiedene Konzentrationen des Alkaloids gestattet. Die spezifische katalytische Wrkg. der drei organischen SS., Ameisen-, Essig- u. Propionsäure, wächst in der genannten Reihe. Das absolute Reaktionsverhältnis für eine organische S.  $S_0$  scheint direkt proportional den Mol-Geww. der betreffenden S. zu sein, die Beziehung dürfte wahrscheinlich zufällig sein. Das spezifische Reaktionsverhältnis, welches aus theoretischen Gründen unter gleichen Bedingungen unabhängig von der anfänglichen Konzentration an Cinchonin, bezw. Cinchonidin sein sollte, verringert sich langsam mit steigender Alkaloidkonzentration. Diese Tatsache kann nicht als abnormal betrachtet werden, da ähnliche Änderungen des Reaktionsverhältnisses unter gleichen Bedingungen bei Katalysen wie der Rohrzuckerinversion u. der Esterhydrolyse entstehen. Die spezifischen Reaktionsverhältnisse der beiden isomeren Alkaloide ergeben unter gleichen Bedingungen ein konstantes Verhältnis zueinander; der mittlere Wert beträgt Cinchonidin : Cinchonin 1 : 1,21. Diese Differenz bei dem Umwandlungsverhältnis hängt wahrscheinlich allein von der stereoisomeren Differenz der beiden Alkaloidmoleküle ab. Die Einzelheiten sind aus den zahlreichen Tabellen und Kurven zu ersehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2038—2112. Sept. [19/7.] 1915. Berkeley, Univ. of California. Dept. of Chem.) STEINHORST.

## Physiologische Chemie.

Vernon K. Kriebel, *Enzyme, die synthetische und hydrolytische Oxynitrilase*. Teil II. (Teil I: Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1643; C. 1913. II. 1833.) Zu den Verss. ist die Herst. absolut reinen Benzaldehyds nötig, derselbe ist unter N aufzubewahren. Eine Änderung im Gleichgewichtspunkte bei der Synthese des Benzaldehydecyanhydrins durch Oxynitrilasen verschiedener Herkunft konnte nicht konsta-

tiert werden. Die von ROSENTHALER (Biochem. Ztschr. 28. 408; 50. 486; C. 1910. II. 1829; 1913. II. 56; Arch. der Pharm. 251. 56. 85; C. 1913. I. 1282. 1287) erhaltene Trennung eines hydrolytischen Enzyms von einem synthetischen Enzym eines Oxynitrilasepräparates konnte nicht bestätigt werden. Die Unters. der allgemeinen Eigenschaften der Oxynitrilase wird fortgesetzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2205—13. September [8/7.] 1915. Montreal, Canada. MC GILL Univ. Lab. of Organic Chem.) STEINHORST.

P. Doby, *Über Pflanzenenzyme. IV. Die Invertase der Kartoffelblätter.* (III. vgl. G. DOBY und J. BODNÁR, Biochem. Ztschr. 68. 191; C. 1915. I. 793.) Es wurde Preßsaft der Blätter benutzt, um das unveränderte natürliche Enzymsystem untersuchen zu können. In dem Saft wurde die Ggw. einer Invertase nachgewiesen, die kochunbeständig ist. Die Rk., deren Gang anfangs mittels der MOHR-BERTRANDSchen Zuckertitration, später, nachdem die völlige Klärung der Fl. gelungen war, polarimetrisch verfolgt wurde, zeigt den Charakter der monomolekularen. Die Aktivität des Saftes nimmt schon innerhalb 24 Stdn. bei antiseptischer Aufbewahrung ab. Es zeigte sich ferner, daß die Aktivität um so geringer ist, je stärkerer Druck beim Auspressen angewendet wurde. Hierfür kann entweder die große Empfindlichkeit des Enzyms verantwortlich sein, oder es können durch den stärkeren Druck aus den nunmehr völlig zertrümmerten Zellen irgendwelche hemmende Stoffe austreten. Die Aufklärung bleibt späteren Verss. vorbehalten. (Biochem. Ztschr. 71. 495—500. 29/10. [25/9.] 1915. Magyaróvár. Kgl. ungar. landwirtsch.-chem. Versuchsstation.) SPIEGEL.

Edward B. Meigs, *Die Asche der Muskulatur der Venusmuschel unter Berücksichtigung ihrer osmotischen Eigenschaften.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 17. 91; C. 1914. I. 1445.) Der Adduktormuskel von Venus mercenaria wurde auf seinen Gehalt an Asche, H<sub>2</sub>O, fester Substanz, K, Na, Ca, Mg, Fe, P, S und Cl untersucht. Die Ergebnisse der Analyse lehren, daß die im Muskel enthaltenen Salze nicht ausreichen, um den osmotischen Druck des W. im Muskel dem des Meerwassers gleich zu machen. Ein beträchtlicher Teil des im Muskel enthaltenen W. muß demnach an die Kolloide in solcher Weise gebunden sein, daß es als Lösungsmittel für Salze nicht mehr auftreten kann. (Journ. of Biol. Chem. 22. 493—98. Oktober 1915. Woods Hole, Massachusetts.) HENLE.

J. H. Long und F. Fenger, *Über die Reaktionen des Pankreas.* Die Verss. haben ergeben, daß es möglich ist, den Preßsaft zerkleinerter Pankreas zu trennen. Durch Zentrifugieren (3000 Umdrehungen oder mehr per Minute) wird die zerkleinerte M. in drei Teile zerlegt. Die untere Schicht besteht hauptsächlich aus Protein, die mittlere Schicht stellt eine klare Fl. dar, die obere Schicht ist fest u. enthält viel Fett. Die wss. Schicht besitzt eine ausgesprochen saure Rk., verschieden von dem sogenannten Pankreassaft, welche Rk. nahezu konstant ist für Rind- und Schweinedrüsen. Der Saft enthält viel Phosphat, wahrscheinlich saures Phosphat. Diese Rk. ist konstant und charakteristisch wie jene des Blutes und kann nahezu durch die Beziehung  $C_H = 29 \times 10^{-7}$  ausgedrückt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2213—19. September; [26/7.] 1915. Chicago. Illinois. Lab. of the Northwestern Univ. Medical School and the Research Lab. of ARMOUR and Co.) STEINHORST.

David Fraser Harris und Henry Jermain Maude Creighton, *Studien über Reduktase. IV. Der Einfluß von Alkaloiden und anderen narkotischen Giften auf Reduktase.* (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 21. 303; C. 1915. II. 749.) Die

Reduktion von Oxyhämoglobin durch Preßsaft aus Leber und Gehirn der Katze wurde spektroskopisch untersucht und verglichen mit der Reduktion von Oxyhämoglobin durch Preßsaft, welchem Nicotin, Cocain, Morphin, Strychnin, Aconitin, Atropin, Hyoscin, Chinin, Kaffein, Äthylalkohol, Äthyläther, Chlf.,  $As_2O_3$ , KCN,  $HgCl_2$ ,  $Na_2AsO_3$ ,  $AsCl_3$ ,  $OsO_4$ ,  $MnCl_2$ ,  $NH_4Br$ , HCHO,  $NH_4Cl$  zugefügt war. Die Verss. lehren, daß ausgesprochene Protoplasmagifte die Reduktase der Leber und des Gehirns nur wenig schädigen; die Reduktion des Oxyhämoglobins durch den Preßsaft wurde durch den Zusatz der genannten Gifte zwar meist in mehr oder weniger ausgesprochenem Maße verlangsamt, aber niemals aufgehoben. (Journ. of Biol. Chem. 22. 535—45. Oktober 1915. Halifax u. Swarthmore.) HENLE.

Lewis Neilson Clark, *Die Einwirkung von Hypophysensubstanz auf die Eierzeugung beim Haushuhn.* (Vgl. PEARL, SURFACE, Journ. of Biol. Chem. 21. 95; C. 1915. II. 716.) Wurden Hühner mit getrockneter Substanz des Vorderlappens der Hypophyse von Kälbern und Lämmern gefüttert, so legten sie mehr Eier als vorher; auch erwies sich die Ausbrütbarkeit der Eier als gesteigert. (Journ. of Biol. Chem. 22. 485—91. Okt. 1915. Port Hope, Ontario. Oldham Farm.) HENLE.

Frederick S. Hammett, *Die Stickstoffausscheidung der Katze bei purinfreier und purinreicher Ernährung.* Es wurde der Gesamt-N-, Harnstoff-,  $NH_3$ -, Harnsäure- und Kreatiningehalt des Harns von Katzen bei purinfreier und purinreicher Ernährung bestimmt. Bei purinfreier Kost wurde nur sehr wenig Harnsäure ausgeschieden (der Harnsäure-N betrug ca. 0,01% des Gesamt-N); bei purinreicher Kost war wesentlich mehr Harnsäure im Harn zugegen (ca. 0,1% des Gesamt-N war als Harnsäure-N vorhanden). Von der Harnsäure abgesehen, scheint die N-Ausscheidung bei der Katze denselben Gesetzen zu unterliegen wie beim Menschen. (Journ. of Biol. Chem. 22. 551—58. Oktober 1915. Boston. HARVARD Medical School.) HENLE.

H. J. Hamburger, *Der Einfluß des osmotischen Druckes auf das Volumen roter Blutkörperchen und das Permeabilitätsproblem.* Eine Berichtigung. Es ist zwar das Verdienst von S. G. HEDIN, zuerst die Zentrifugalkraft zur Best. des Volumens tierischer Zellen, und zwar von roten Blutkörpern, benutzt zu haben (Skand. Arch. f. Physiol. 2. 134 u. 360). Unrichtig ist aber die in neueren Lehrbüchern und zusammenfassenden Darst., z. B. von HEDIN und von HÖBER, enthaltene Meinung, daß jener auch zuerst den Einfluß des osmotischen Druckes auf das Blutkörperchenvolumen nachgewiesen habe. Dies ist vielmehr durch Vf. (Zentralblatt f. Physiol. 1893) und dann auch noch von GRYNs (Zittingsverlag der Koninkl. Akad. d. Wetensch. te Amsterdam 24/2. 1894) vor HEDIN geschehen. Ebenso hat Vf. auch zuerst (1889) das Problem der Permeabilität der tierischen Zellen angebahnt, indem er auf chemischem Wege die Durchgängigkeit der roten Blutkörper für Cl, PO<sub>4</sub> usw. direkt nachwies (vgl. HAMBURGER, Osmotischer Druck und Ionenlehre, Bd. I, S. 203). (Biochem. Ztschr. 71. 464—67. 29/10. [30/7.] 1915. Groningen.) SPIEGEL.

Frank P. Underhill und Byron M. Hendrix, *Findet in der durchströmten Niere Fettbildung statt?* Kaniuchennieren, die 24 Stdn. lang mit w. RINGERScher Lsg. durchströmt waren, ergaben bei der Analyse in der Regel einen höheren Fettgehalt als frische Kaninchennieren; doch beruht dieser Befund allem Anschein nach darauf, daß die durch die Durchströmung ödematös gewordene Niere sich nicht mehr in einem für die Analyse geeigneten Zustand befindet, und letztere demnach falsche Ergebnisse liefert. Eine B. von Fett aus Eiweiß dürfte in der

durchströmten Niere nicht stattfinden. (Journ. of Biol. Chem. 22. 471—75. Oktober 1915. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

V. Henriques, *Untersuchungen über die Verbrennung in den Lungen und einige Bemerkungen über die Bestimmung der Gase des Blutes*. Für Entscheidung der Frage, ob eine Lungenverbrennung stattfindet, war zunächst eine Prüfung der Genauigkeit bei Best. der Blutgase erforderlich. Durch Auspumpung und folgende Analyse der Gase von defibriniertem Blut oder Oxalatblut kann man bei gleichzeitiger Best. von 3 Proben gut übereinstimmende Ergebnisse erreichen, wenn man dafür sorgt, daß das Blut während der Probenahme ständig in Bewegung gehalten wird, so daß eine Fällung der Blutkörper ausgeschlossen ist, und wenn die Probenahme schnell erfolgt. Bei langsamer Entnahme von Blut, das in den Gefäßen von intravenös mit Hirudin behandelten Tieren kreist, läßt sich keine annähernd so gute Übereinstimmung der Zahlen für den Luftgehalt des Blutes erreichen; die Blutkörperchen sind infolge der Hirudinwirkung geneigt, in den verhältnismäßig langen Leitungen zu Boden zu sinken, so daß die gleichzeitig entnommenen Blutproben nicht einheitlich sind.

Bei gleichzeitiger Entnahme von Blut aus dem rechten Herzen und aus der Pulmonalarterie ließ sich in beiden innerhalb der Versuchsfehler gleicher Gehalt an  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  nachweisen. Das Blut aus dem rechten Herzen entspricht also in der Zus. dem in die Lunge einströmenden.

In besonderen Verss. wurden Ausscheidung von  $\text{CO}_2$  und Aufnahme von  $\text{O}_2$  durch die Lungen gleichzeitig mit dem Gasgehalt des zur Lunge strömenden und des aus der Lunge kommenden Blutes bestimmt. Die in der Zeiteinheit durch die Lunge strömende Blutmenge wurde vor und nach dem Vers. ermittelt. Aus den gefundenen Werten ergibt sich in Übereinstimmung mit EVANS und STARLING, daß die von BOHR und Vf. früher aufgestellte Lehre von einem besonderen Verbrennungsprozeß in den Lungen nicht aufrechterhalten werden kann. (Biochem. Ztschr. 71. 481—94. 29/10. [11/9.] 1915. Kopenhagen. Physiol. Lab. d. Univ.)

SPIEGEL.

Pietro Montuschi, *Über die Beeinflussung des Stickstoffwechsels durch subcutan verabreichtes linksdrehendes und synthetisches Glycerophosphat*. Linksdrehendes glycerinphosphorsaures Na bewirkt am Kaninchen bei subcutaner Injektion eine leichte, synthetisches eine stärkere Zunahme der Harnstoffausscheidung. Durch beide Präparate wird der Ernährungszustand verbessert (vgl. hierzu MAESTRO und CASTALDI, Arch. d. Farmacol. speriment. 19. 352; C. 1915. II. 284) (Arch. d. Farmacol. speriment. 20. 29—37. 1/7. Florenz. Lab. d. materia medica. Ist. di Studi superiori.)

GUGGENHEIM.

Frank P. Underhill und John B. Murlin, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel. X. Der Einfluß von Hydrazin auf den respiratorischen Quotienten und auf die Wärmeerzeugung*. (Forts. von UNDERHILL, HOGAN, Journ. of Biol. Chem. 20. 211; C. 1915. II. 158.) Die subcutane Injektion von Hydrazin hatte bei fastenden Hunden eine um die 36. Stunde nach der Injektion einsetzende und bis zur 46. Stunde anhaltende Steigerung des respiratorischen Quotienten zur Folge; ein Beweis dafür, daß während dieser Periode eine gesteigerte Verbrennung von Kohlenhydraten erfolgt. Diese Erscheinung erklärt die früher beobachtete Verminderung des Blutzuckers und das Verschwinden des Glykogens aus Leber und Muskeln. Auf die Wärmeerzeugung war die Verabreichung von Hydrazin ohne Einfluß. (Journ. of Biol. Chem. 22. 499—504. Oktober 1915.)

HENLE.

David Marine, *Quantitative Untersuchungen über die Aufnahme von Jod durch die Schilddrüse lebender Hunde*. Hunde, denen man eine Hälfte der Schilddrüse



exstirpiert hatte, erhielten 10 Tage lang per os KJ oder NaJ; alsdann wurde auch die zweite Hälfte der Schilddrüse entfernt, und ihr Jodgehalt verglichen mit dem der vor der Jodfütterung entfernten Hälfte. Die Verss. lehren, daß die lebende Schilddrüse große Mengen zugeführten anorganischen Jods zu absorbieren vermag. (Journ. of Biol. Chem. 22. 547—50. Oktober 1915. Cleveland, Ohio. Western Reserve University.)

HENLE.

**Rodolfo Meneguzzi**, *Über die antagonistische Wirkung zwischen Schwefelwasserstoff und den oral zugeführten Schwermetallsalzen*. Die in vitro u. an Kaninchen und Hunden ausgeführten Versuche führten zu folgenden Resultaten: Fällt man Schwermetallsalze —  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  — in kolloidalem Milieu (Pepton WITTE, Eiereiweiß, Stärkekleister, Sirupus simplex) mit  $\text{H}_2\text{S}$ , so können die Verhältnisse stets so gewählt werden, daß kolloidale Niederschläge entstehen. Die einmalige und chronische Verabreichung von kolloidalem  $\text{CuS}$ ,  $\text{HgS}$  und  $\text{PbS}$  an Hunde u. Kaninchen erwies sich auch in relativ großen Dosen (bis 0,5 g pro kg) als unschädlich. Hierbei werden die Sulfide aus dem Sol- in den Gelzustand übergeführt. (Arch. d. Farmacol. sperim. 20. 67—82. 15/7. Padua. Ist. di materia medica d. Univ.)

GUGGENHEIM.

**Italo Simon**, *Untersuchungen über die Wirkung des Glycerins*. I. *Über die hämolytische Wirkung des Glycerins in vivo und in vitro*. Ochsen- und Kaninchenblut werden durch wss. Lsgg. von Glycerin in jeder Konzentration (von 0—97%) hämolytisiert, und zwar letzteres bedeutend rascher als das erstere. Bei geringer Konzentration des Glycerins löst dieses die Blutkörperchen sehr rasch, weil sich zur Eigenwirkung des Glycerins der Einfluß der Hypotonie addiert. Die zur Hämolyse erforderliche Zeit nimmt anfangs mit steigender Konzentration zu u. erreicht ein Maximum bei 55%ig. Glycerin für das Ochsenblut, bei 50%ig. für das Kaninchenblut. Mit weiter steigendem Glyceringehalt nimmt dann die Hämolysegeschwindigkeit sehr rasch zu. Dieses Verhalten erklärt sich durch die Tatsache, daß die steigende Viscosität, die kolloiden Eigenschaften und die Hypertonie der konzentrierteren Glycerinlsgg. zu Anfang der hämolytischen Wrkg. des Glycerins entgegenarbeiten, bis, bei Überschreiten des Optimums, diese wieder die Oberhand erhalten. Der Einfluß der Viscosität und der Hypertonie auf die Glycerinhämolyse wurde in gesonderten Versuchsröhren bei Verwendung von Gummilsg., Serum und Zuckerlösungen studiert. Durch Verwendung isotonischer Glycerinlsgg. wurde festgestellt, daß die Hämolyse der Blutkörperchen der beiden Tierarten bei derselben Konzentration des Glycerins erfolgt, u. daß nur die Hämolysezeiten für die beiden Blutarten differieren.

Subcutane u. intraperitoneale Injektion bewirken am Kaninchen stets schwere lokale und allgemeine Vergiftungserscheinungen. Wenn die verabreichte Glycerindosis 2,5 g pro kg überschreitet, so tritt stets Hämoglobinurie ein, gleichgültig, ob das Glycerin in verd. oder in konz. Lsg. injiziert wird. Geringere Glycerinmengen bewirken keine Hämoglobinurie. Dies erklärt sich durch die Annahme, daß sämtliche injizierten Glycerinlsgg., die an sich hypertonisch sind nach der Injektion im Organismus durch osmotischen Ausgleich allmählich dieselbe Konzentration erlangen. Wenn die infolge der lokalen Reizwirkung des Glycerins austretenden Blutkörperchen mit dieser Glycerinlsg. in Kontakt kommen, werden sie hämolytisiert. Überschreitet die freigewordene Hämoglobinmenge das Quantum, welches vom Organismus zurückgehalten werden kann, so erfolgt Hämoglobinurie. (Arch. d. Farmacol. sperim. 20. 120—28. 1/8. 145—65. 15/8. 1915. Padua. Pharm. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Frank P. Underhill und Byron M. Hendrix, *Studien über die physiologische Wirkung einiger Proteinderivate. I. Sind aus Zein und Gliadin bereitete Proteosen physiologisch aktiv?* Die intravenöse Injektion von Zeosen oder Gliadosen hatte bei Hunden ein Absinken des arteriellen Blutdruckes und eine Herabsetzung der Koagulierbarkeit des Blutes zur Folge. (Journ. of Biol. Chem. 22. 443—52. Oktober 1915. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

Frank P. Underhill und Byron M. Hendrix, *Studien über die physiologische Wirkung einiger Proteinderivate. II. Die Beziehungen zwischen Racemisierung und physiologischer Wirkung bei Proteinen und Proteosen.* Es wurde die Einw. der intravenösen Injektion verschiedener Proteine und Proteosen auf Blutdruck und Koagulierbarkeit des Blutes bei Hunden untersucht. Rohes racemisiertes Casein, Eialbumin und Zein setzten Blutdruck und Blutgerinnbarkeit herab, erwiesen sich also als toxisch, wogegen gereinigtes racemisiertes Casein, Eialbumin u. Zein sich als ungiftig erwiesen. Die giftige Substanz war in der beim Auswaschen der rohen racemisierten Proteine sich ergebenden Waschl. enthalten und ließ sich aus den racemisierten Proteinen zum Teil auch durch Extraktion mit A. entfernen. Durch saure Digestion von racemisiertem Casein dargestellte Caseosen waren ebenso giftig wie die Caseosen aus nativem Casein. Racemisierte Zeosen erwiesen sich im Gegensatz zu racemisierten Caseosen und Eialbumosen als ungiftig. (Journ. of Biol. Chem. 22. 453—64. Oktober 1915. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

Frank P. Underhill und Byron M. Hendrix, *Studien über die physiologische Wirkung einiger Proteinderivate. III. Die physiologische Wirkung von Vaughans „rohem löslichem Gift“.* Wurde Hunden das durch Digestion von Casein oder Zein mit alkoh. NaOH zu gewinnende „VAUGHANSche robe lösliche Gift“ intravenös injiziert, so erfolgte rasches Absinken des Blutdruckes, u. das nach der Injektion entnommene Blut zeigte, entgegen den Angaben von EDMUNDS (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. Tl. 17. 105; C. 1913. I. 1531), keinerlei Neigung mehr, zu gerinnen. Die Tiere starben meist wenige Minuten nach der Injektion. Auch beim Kaninchen verursachte die Injektion des VAUGHANSchen Prod. schon in geringen Mengen schwere Erscheinungen oder den Tod. Wurde das VAUGHANSche Prod. mit 3%ig. HCl gekocht, bis es keine Biuretrk. mehr gab, so wurde das giftige Prinzip zerstört. (Journ. of Biol. Chem. 22. 465—70. Oktober 1915. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

Walther Löb, *Über Strahlenwirkung auf Kolloide.* Vf. weist auf den wahrscheinlichen Zusammenhang der von FERNAU u. PAULI (Biochem. Ztschr. 70. 426; C. 1915. II. 751) durch Bestrahlung mit durchdringenden Ra-Strahlen u. der von ihm selbst und SATO (Biochem. Ztschr. 69. 1; C. 1915. I. 1128) durch stille Entladung erreichten Veränderung von Kolloiden hin. (Biochem. Ztschr. 71. 479—80. 29/10. [2/9.] 1915. Berlin. Biochem. Abt. d. VIRCHOW-Krankenhauses.) SPIEGEL.

Claudio Fermi, *Zeitpunkt und Zeitdauer des Auftretens von Antikörpern im Blute von Menschen und Pferden bei der Antiwutgiftbehandlung nach Fermi. Beitrag zum Studium des Mechanismus der Antiwutgiftimmunisierung.* 7. Mitteilung. (6. Mitt. Arch. d. Farmacol. sperim. 19. 473; C. 1915. II. 969.) Die Best. der immunisierenden und lyssiciden Eigenschaften des Serums von nach FERMI behandelten Menschen und Pferden 4, 15 und 18 Tage nach beendeter Behandlung ergab eine bedeutend höhere Wertigkeit des menschlichen Serums. Die Antikörper im Blute der vaccinebehandelten Pferde und damit deren lyssicide und immuni-

sierende Eigenschaften waren noch 6 Monate nach beendeter Vaccinierung erhalten. (Arch. d. Farmacol. sperim. 20. 1—28. 1/7. 1915. Sassari. Wutgiftabteilung des Hygien. Inst.) GUGGENHEIM.

Claudio Fermi, *Immunisierendes und lyssicides Vermögen einiger normaler Seren. Beitrag zum Mechanismus der Antiwutgiftimmunisierung.* 8. Mitteilung. Die Seren von Pferd, Schwein, Ochs, Hund, Katze, Kaninchen, Maus, Ratte, Huhn, Taube erwiesen sich stets frei von lyssiciden und immunisierenden Eigenschaften. Das Meerschweinchenserum jedoch besitzt ein ausgesprochen lyssicides Vermögen, sowie eine gewisse immunisierende Fähigkeit. Die Aktivität des Antiwutgiftserums wird jedoch durch Zugabe von Meerschweinchenserum als Komplement nicht verstärkt. (Arch. d. Farmacol. sperim. 20. 108—19. 1/8. 1915. Sassari. Antiwutgiftabteilung des Hygien. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Karl Kisskalt, *Über die Beziehungen der tödlichen Dosis zur Oberfläche.* Vf. hat früher (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 71. 472; C. 1912. II. 1685) darauf hingewiesen, daß bei Berechnung der Giftigkeit von Gasen die Oberfläche der Versuchstiere in Betracht gezogen werden müsse. Die Angaben von DREYER und WALKER (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 87. 319; C. 1914. I. 1843), nach denen für alle Gifte die tödliche Dosis im Verhältnis zur Körperoberfläche stehe, schienen ihm aber zu weitgehend u. auch in den angeführten Versuchsergebnissen nicht zureichend begründet. Er machte Verss. an 322 Ratten verschiedener Größe mit Kaffein. Es ergab sich folgendes: 1. Die drei Altersgruppen (große Ratten von 120 g u. mehr, mittlere von 40—119 g, kleine von weniger als 40 g) verhalten sich in jedem Falle verschieden. — 2. Bei Einteilung in noch kleinere Gruppen zeigt sich, daß nur Tiere von 40—70 g die gleiche Widerstandsfähigkeit haben. Die mittlere tödliche Dosis beträgt für diese 0,2651 mg pro kg Körpergewicht mit einer durchschnittlichen Abweichung von 0,014 und einer Streuung von 0,018. — 3. Bei Berechnung nach dem Gewicht erscheinen die mittleren Tiere am widerstandsfähigsten, die kleineren etwas, die großen bedeutend weniger. — 4. Bei Berechnung nach der Oberfläche erscheint die Widerstandsfähigkeit der kleineren Tiere wesentlich geringer, die der großen bedeutender als die der mittleren. Die Unterschiede in der Widerstandsfähigkeit sind hiernach nicht geringer, sondern noch größer als bei Berechnung nach dem Gewicht. — Weiße Mäuse zeigen bei Berechnung nach dem Gewicht etwa die gleiche Empfindlichkeit wie mittlere Ratten, nach der Oberfläche wesentlich größere. (Biochem. Ztschr. 71. 468—78. 29/10. [18/8.] 1915. Königsberg. Hygien. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Cesare Paderi, *Über das Verhalten der Gluconsäure im Organismus.* Gluconsäure wird in vitro weder vom Blut, noch vom Pankreas zers. Leberbrei zers. bei 38° einen Teil der zugesetzten S. Der Zers. liegen jedoch keine Oxydationsprozesse, sondern Reduktionsvorgänge zugrunde. Dementsprechend waren die bei Oxydation zu erwartenden Prodd. — Zuckersäure, Oxalsäure, Glykolsäure — nicht nachweisbar, wohl aber zeigte sich eine geringe Zunahme der Glucose. Sowohl die subcutane, wie die orale Verabreichung des gluconsauren Na bedingt lokale Wrkkg. mit Reizeffekten, die je nach der Konzentration der Lsgg. mehr oder weniger intensiv sind. Ein Teil der verabreichten S. wird unverändert ausgeschieden, ein Teil retiniert. Der vom Organismus zurückgehaltene Teil ist größer nach stomachaler Verabreichung als nach subcutaner. Zuckersäure und Oxalsäure sind im Harn nicht nachweisbar. Die retinierte Gluconsäure wird voraussichtlich zu Glucose reduziert, wenigstens gelang es, an hungernden Kaninchen durch Gluconsäure einen Glykogenansatz der Leber hervorzurufen.

Zum Nachweis der Zuckersäure in den Körperflüssigkeiten wurde das Phenylhydrazid, bezw. das saure K-Salz dargestellt, die Gluconsäure ließ sich ebenfalls als Phenylhydrazid oder noch besser als Ca-Salz nachweisen; bei gleichzeitiger Anwesenheit beider SS. ist es jedoch nötig, die Gluconsäure als Pb-Verb. abzutrennen. Hierzu wird die Fl. nach der Enteiweißung zuerst mit neutralem Pb-Acetat gefällt, wobei sich die unl. Pb-Verb. der Zuckersäure abscheidet. Im Filtrat fällt man mit basischem Pb-Acetat die Gluconsäure. Zum Nachweis der Zuckersäure zers. man die Pb-Verb. mit  $H_2S$ , konz. und versetzt mit Phenylhydrazin und Na-Acetat; die ausgeschiedenen Krystalle werden aus h. W. krystallisiert. Das K-Salz der Zuckersäure erhält man, wenn die mit  $K_2CO_3$  alkal. gemachte Lsg. stark konz. und mit Eg. angesäuert wird. Die Phenylhydrazinverb. der Gluconsäure erhält man in gleicher Weise wie das Phenylhydrazid der Zuckersäure. Die kryst. Ca-Verb. entsteht, wenn das mit  $H_2S$  zersetzte Pb-Gluconat mit  $CaCO_3$  neutralisiert und stark konz. wird. (Arch. d. Farmacol. experim. 20. 82—96. 15/7. 97—106. 1/8. 1915. Pisa. Inst. f. experim. Pharmakol. u. Toxikol. d. K. Univ.)  
GUGGENHEIM.

### Gärungschemie und Bakteriologie.

Köhlisch und Otto, *Vergleichende Untersuchungen und Versuche mit einigen Choleraelektivnährböden. Ein neuer Elektivnährboden.* Geprüft wurden der Original-DIEUDONNÉ-Agar, BRAMscher Nährboden, Eschnährboden aus Fleisch, Eschnährboden mit Hämoglobin, PILONScher Nährboden. Ferner werden Vers. mit einem aus weißem Käse und Kalilauge hergestellten Nährboden mitgeteilt. Auf einer Mischung von 4 Tln. Käse mit 5 Tln. Kalilauge, die bei  $60^\circ$  einige Zeit getrocknet u. dann 24 Stdn. im Zimmer offen gehalten wurde, wuchs Cholera üppig, alles andere gar nicht. Wurden die Platten sofort besät oder bei  $60^\circ$  kurze Zeit getrocknet und dann besät, so blieben alle steril. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 80. 431—46. 26/10. 1915. Thorn. Choleralaboratorium beim Festungslazarett.)  
BORINSKI.

Charpentier, *Tuberkelbacillen und Arsen.* Zur Aufklärung der günstigen Wrkg., die Natriumkakodylat bei gewissen Formen der Tuberkulose hat, wurde die Einw. verschiedener As-Verbb. auf die Tuberkelbacillen untersucht. Sie gedeihen sehr gut in Ggw. von Natriumarseniat u. Atoxyl, etwas weniger reichlich bei Methylarsinat, schwieriger bei Kakodylat. Bei den in Ggw. der beiden ersten gezüchteten (die anderen wurden darauf nicht untersucht) ließ sich Fixierung kleiner Mengen As nachweisen. Dabei scheint keine Änderung der Virulenz einzutreten. Es ist danach nicht wahrscheinlich, daß die Wrkg. bei Tuberkulose auf Beeinflussung der Bacillen beruht, vielmehr, daß die Widerstandsfähigkeit des Organismus vermehrt wird.

Die gleichen As-Verbb. wurden auf ihr Verhalten gegenüber *Milzbrandbacillen*, *B. coli*, *B. subtilis*, *Hefe* und *Aspergillus* geprüft. Den Bacillen schaden Arseniat, Methylarsinat und Kakodylat nur ausnahmsweise (Methylarsinat gegen *B. subtilis*), Atoxyl dagegen beträchtlich. Bei Hefe und *Aspergillus niger* schädigt dagegen Arseniat stark, Kakodylat weniger, Atoxyl gar nicht. (Ann. Inst. Pasteur 29. 443—58. Sept. 1915.)  
SPIEGEL.

A. Mandoul und E. Gruat, *Beitrag zum bakteriologischen Studium der Wasser. Die coliformen Bacillen.* Bei Benutzung der VINCENTSchen Methode zur Isolierung und Identifizierung von *B. coli* im W. wurde seit Jahren eine Anzahl von Bacillen beobachtet, die sich nach GRAM nicht färben, beweglich sind, sich in einigen Stdn.

in Bouillon, selbst in Ggw. geringer Mengen Phenol u. bei 41,5°, entwickeln. Alle ähneln mehr oder weniger dem typischen Colibacillus, weichen aber bald in einem, bald im anderen Charakteristicum davon ab. Als solche gelten Peptonisierung von Gelatine, B. von Indol, Veränderung von Neutralrot, Gärung von Lactose, Gärung von Saccharose. Je nach Auftreten oder Fehlen dieser Eigenschaften lassen sich die Bakterien klassifizieren. Meist sind sie für Kaninchen, sowohl intravenös als intraperitoneal injiziert, völlig virulenzlos; durch Typhusserum werden sie sämtlich nicht agglutiniert, dagegen einige durch normales Rinderserum. Biologisch sind sie von großer Bedeutung. Sie tragen zur Aufspaltung der N-Substanzen bei, greifen aber nicht das unversehrte Eiweißmolekül an, sondern erst die Prodd. der Hydrolyse, auch die ternären. Sie finden sich assoziiert mit Fermenten, deren Wrkg. sie vervollständigen, Pankreasfermenten im Darmrohr, anaeroben Mikroben in der Natur. Die Vergesellschaftung mit diesen bedeutet eine Symbiose, die organische Materie tierischen Ursprungs im W. erkennen läßt, während die Ggw. der Anaeroben allein auf pflanzliches Organmaterial hinweist. Bei der Unters. von W. ist daher nicht nur auf den typischen Colibacillus, sondern auf die ganze Gruppe der Coliformen und darauf, ob zugleich mit ihnen die Anaeroben vermehrt sind, zu achten. (Ann. Inst. Pasteur 29. 459—75. September 1915. Tours. Lab. f. Bakteriologie des IX. Armeekorps.) SPIEGEL.

K. E. F. Schmitz, *Über die säurefesten Trompetenbacillen*. Die von JACOBITZ und KAYSER (Münch. med. Wechr. 1910. 1175) gemachte Beobachtung, daß fast alle Blechinstrumente säurefeste Bacillen enthalten, die eine große Ähnlichkeit mit Tuberkelbacillen besitzen, wird bestätigt. In ungebrauchten Trompeten finden sich dieselben nicht vor. Eine Erklärung dafür, wie die Bakterien in die Instrumente gelangen, wurde nicht gefunden. Die Züchtung der Reinkultur mit Hilfe des Antiforminverfahrens wird beschrieben. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 80. 457—65. 26/10. 1915. Berlin-Greifswald. Aus den hygien. Instituten d. Univ.) BORINSKI.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Atherton Seidell und Philip W. Meserve, *Gasförmige Verunreinigungen in der Luft von Eisenbahntunnels*. Die Arbeit der Vf. bezweckt die Klärung der Frage nach dem Durchschnittsgehalt der Tunnelluft von Eisenbahnen mit Kohlenfeuerungslokomotiven und elektrischen Lokomotiven an  $\text{SO}_2$  und CO. Die wichtigsten Bestimmungsmethoden der Literatur werden besprochen, praktische Absorptionsapparate werden beschrieben. Siehe Original! Aus dem reichhaltigen Tabellenmaterial lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Zur Best. von  $\text{SO}_2$  eignet sich am besten die direkte Titration mit Jodlg. an Ort und Stelle. Aufbewahren von Luftproben, welche nicht vollständig wasserfrei sind, bedingt einen schnellen Rückgang des  $\text{SO}_2$ -Gehaltes. CO wird nach der Jodpentoxydmethode bestimmt. Als Höchstgehalt wurden gefunden: 15,1 Tle.  $\text{SO}_2$  und 257 Tle. CO in 1000000 Tln. Luft in einem mit Kohlenfeuerungslokomotiven befahrenen Tunnel, die korrespondierenden Werte bei einem elektrisch befahrenen Tunnel betragen 2,9, bzw. 25 Tle. (Treasury Dept. U. S. public Health Service. Bull. Nr. 92. [Juni 1914.] 40 SS. Sep. von den Vf.) GRIMME.

F. Fidanza, *Der Koagulationsprozeß in der sardinischen Milch*. Vf. studierte den Verlauf der Gerinnung von Milch, welche mit sardinischer Milch geimpft worden war, und den Einfluß, welchen die Temp., Antiseptici, Alkalien auf diesen Vorgang ausüben. Die Gerinnung verläuft im wesentlichen analog der Koagu-

lation von Lactoprotein (Caseinogen) unter dem Einfluß schwacher organischer SS. Die Gerinnung ist vollständig, wenn der Säuregehalt von 5 ccm der serösen Fl. 2,5–3 ccm 4,44%ig. NaOH neutralisiert. Die Temp. hat einen Einfluß auf die Schnelligkeit des Prozesses, das Optimum liegt zwischen 35–45°, wobei die Gerinnung in 6–8 Stdn. beendet ist.  $\text{CH}_3\text{J}$  hat keine Wrkg.,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{HCHO}$ , Thymol verhindern die Rk., ebenso  $\text{HgCl}_2$  und Phenol in großen Dosen, während kleine Mengen eine Hemmung verursachen. Auch Aceton bedingt eine Verzögerung der Gerinnung, ferner NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$  u.  $\text{BaCl}_2$ . Fällung der Ca-Salze mittels Oxalsäure verhindert die Koagulation nicht. In gekochter und wieder erkalteter, sowie in entrahmter Milch erfolgt die Gerinnung langsamer. Die B. der S., welche für den Gerinnungsvorgang wesentlich ist, beruht auf der bakteriellen Umwandlung der Lactose, Fette u. der Proteinsubstanzen. (Arch. d. Farmacol. experim. 20. 166–79. 15/8. 1915. Sassari. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Alexander Friedmann und B. Magarschak, *Preis und Nährwert einiger billiger Königsberger Käsesorten*. Die Untersuchung von sieben billigen Käsesorten von 20–60 Pfg. und 8 Sorten von 0,80 Mark bis 1,80 Mark das Pfund hatte folgendes Ergebnis: In 100 g sind enthalten:

Art des Käses	Wasser	Fett	N-Substanz	Asche	Milchzucker	100 g Käse kosten Pfg.
Glumse (Quark) . . . . .	65,50	1,55	27,40	3,22	2,33	4
Zwergkäse . . . . .	65,80	2,94	26,80	2,12	2,34	4
Magerkäse . . . . .	50,00	2,80	42,25	4,12	0,83	6
Bierkäse . . . . .	63,00	2,64	27,20	4,35	2,81	8
Tilsiter (Magerkäse). . . . .	52,40	8,25	31,30	3,25	4,80	8
Harzer Käse . . . . .	56,20	2,10	38,35	2,62	0,73	12
Elbinger (alt) . . . . .	36,80	31,30	23,30	3,05	0,55	12
Limburger . . . . .	42,12	29,40	23,00	5,10	0,38	16
Romadour . . . . .	49,65	20,66	22,78	6,51	0,40	20
Edamer . . . . .	36,64	29,03	25,68	5,11	3,54	20
Emmenthaler . . . . .	34,38	29,75	29,49	4,92	1,46	24
Brie . . . . .	49,79	25,87	18,97	4,54	0,83	24
Chester . . . . .	33,96	27,46	27,68	5,01	5,89	28
Gervais . . . . .	52,94	29,75	11,80	2,93	2,58	30
Roquefort . . . . .	38,94	34,14	21,92	4,45	5,03	36

In einer weiteren Tabelle sind die Nährgeldwerte für die einzelnen Käsesorten berechnet. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 80. 399–403. 26/10. 1915. Königsberg. Hygien. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

G. Gschwender, *Wesen und Zweck der Fleischschau*. Zusammenfassende Besprechung an Hand des Gesetzes, betreffend die Schlachtvieh- u. Fleischschau vom 3/6. 1900, und seiner Ausführungsbestimmungen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 312–15. 30/10. [19/8.] 1915. Tübingen.) RÜHLE.

E. B. Hart und W. H. Bentley, *Der Charakter des wasserlöslichen Stickstoffs einiger gebräuchlicher Nahrungstoffe*. Es wurde der Gehalt von getrocknetem Mais, Erbsen, Hafer, Gerste, Zuckerrüben, Kohl, Alfalfa u. anderen pflanzlichen Nahrungstoffen an wasserlöslichem N,  $\text{NH}_3$ , Säureamid-N u. Aminosäure-N bestimmt. Der  $\text{NH}_3$ -N überstieg nur selten 5% des gesamten in W. i. N; der Säureamid-N machte meist 10–20% des gesamten wasserlös. N aus. (Journ. of Biol. Chem. 22. 477 bis 483. Oktober 1915. Madison. University of Wisconsin.) HENLE.

## Medizinische Chemie.

**Mario Ciovini**, *Hyperleukocytose infolge Änderungen der Blutgase, der Hypophyse, Schilddrüse und Milz*. Als Folge der Nebennierenexstirpation zeigt sich an Meerschweinchen eine deutlich verminderte Reaktionsfähigkeit des leukocytären App., der namentlich bei  $\text{CO}_2$ -Übersättigung des Blutes zum Ausdruck gelangt (vgl. Arch. d. Farmacol. experim. 19. 448; C. 1915. II. 668). Die Hypophysektomie erwies sich in dieser Hinsicht als eine geringere Schädigung des Organismus. Vorhergehende Injektion von Hypophysenextrakt vermag den Tieren die normale Reaktionsfähigkeit gegenüber  $\text{CO}_2$  wieder zu verleihen. Bei thyreoidektomierten und splenektomierten Tieren zeigt die infolge  $\text{CO}_2$ -Vergiftung eintretende leukocytäre Rk. kaum Unterschiede gegenüber normalen Tieren. (Arch. d. Farmacol. experim. 20. 38—48. 1/7. 49—66. 15/7. 1915. Mailand. Klinik d. Berufskrankheiten.)

GUGGENHEIM.

**Guglielmo Bilancioni**, *Die ersten klinischen Versuche mit dem Liquor van Swieten*. Geschichtliches über die Verwendung des  $\text{HgCl}_2$  in der Therapie. (Arch. d. Farmacol. experim. 20. 180—92. 15/8. 1915. Rom. Otolaryngol. Klinik d. Univ.)

GUGGENHEIM.

**Gottfried Ewald**, *Erfahrungen mit dem Abderhaldenschen Dialysierverfahren und über seine Verwertbarkeit am Krankenbett*. Vf. glaubt, daß fast alle vorkommenden Fehlresultate auf Organfehler zurückzuführen sind. Die abzubauenen Organe müssen sorgfältigst nach dem von ABDERHALDEN (Abwehrfermente, 4. Aufl., 1914, S. 250) angegebenen Verf. geprüft werden. Das Organ muß ferner „eingestellt“ sein, nämlich zu wiederholten Malen mit pathologischem Serum den spezifischen Abbau ergeben haben, von n. Serum aber unangetastet geblieben sein; namentlich für Tumordiagnosen muß ferner durch histologische Unters. eine exakte pathologische Diagnose gestellt und der Beweis für die Einheitlichkeit des Organes erbracht sein. Ältere, sauer gewordene Ninhydrinlg. zeigte erheblich herabgesetzte Reaktionsfähigkeit. Bei unsicherer Rk. sollte die Probe mit dem zu untersuchenden Serum wiederholt werden. Bei Tumorenuntersuchungen wird dringend empfohlen, die Rk. mit verschiedenen Arten von Carcinomen u. Sarkomen anzusetzen. Scirrhusgewebe ist vielleicht bei Sarkomseren zu vermeiden, ebenso umgekehrt. Unrichtig ist die häufig ausgesprochene Ansicht, daß das Auftreten von Abwehrfermenten an Einschmelzung von Tumorgewebe gebunden sei.

Von den angeführten Einzeluntersuchungen fanden die Graviditätsdiagnosen stets Bestätigung. Gehirnabbau scheint nur bei schwerer Erkrankung aufzutreten. Bei Basedowkranken fanden sich Abbau von Thymus, Basedowschilddrüse, n. Schilddrüse meist in geringerem Grade, meist auch von Genitale, bei Morbus Addisonii von Nebenniere und auch Schilddrüse. Auch bei Myasthenie wurde Nebennierengewebe abgebaut. Bei multipler Sklerose wurde in einem Falle kein Organ, in einem anderen nur Thymus abgebaut. Abbau dieser Drüse findet sich ab u. zu auch bei angeblich n. Seren. Ganz vereinzelt wurde Abbau von Placenta durch Carcinomseren gefunden, was Vf. darauf zurückführt, daß dieses Organ sehr schwer völlig von Bindegewebe zu befreien ist. (Fermentforschung I. 315—33. 21/10. 1915. [1/8. 1914.] Halle a. S. Physiolog. Inst. d. Univ.)

SPIEGEL.

**Max de Crinis**, *Das Symptom des Leberabbaues als Teilerscheinung des melancholischen Symptomenkomplexes*. Bereits in mehreren Arbeiten ist ein Zusammenhang zwischen Leber u. Melancholie durch das ABDERHALDENSche Dialysierverf. festgestellt. Für einen scharf umgrenzten Symptomenkomplex der Erkrankung kann der Leberabbau als ständige Erscheinung bezeichnet werden. Er tritt auch bei

Mischformen dieses Komplexes mit anderen auf, sein Verschwinden und Auftreten begleitet den Wechsel des melancholischen Komplexes mit einem anderen, bzw. umgekehrt; doch konnte ein eindeutiges, zeitliches Nacheinander hierbei noch nicht nachgewiesen werden. Bei anderen rein entwickelten psychopathologischen Symptomenkomplexen fand Vf. solchen Abbau nicht. Wenn auch die näheren stoffwechselbiologischen Zusammenhänge zwischen der Fermentation und den klinisch-psychologischen Erscheinungsreihen noch nicht geklärt sind, so liegt es doch nahe, anzunehmen, daß der pathologische Vorgang von den gestörten Stoffwechselbedingungen abhängig wird. — Gallenfarbstoff kann trotz fehlenden Leberabbaues im Serum vorhanden sein und bei vorhandenem Abbau fehlen. Der Abbau bei Melancholie dürfte also nicht als Ausdruck einer Störung der Lebersekretion, soweit hierfür die Galle in Betracht kommt, aufzufassen sein. (Fermentforschung 1. 334—46. 21/10. [4/8.] 1915. Graz. K. K. Nervenlinik u. med.-chem. Inst.) SPIEGEL.

Emil Abderhalden, *Studien über das Verhalten verschiedener Blutsera gegenüber verschiedenen Organsubstraten*. Die Bezeichnung „Abwehrfermente“ ist der Tatsache entnommen, daß nach parenteraler Zufuhr zusammengesetzter blutfremder Stoffe Fermente auftreten, die diese abzubauen vermögen. Diese Erscheinung ist für Zufuhr von Proteinen und hochmolekularen Peptonen zweifellos erwiesen, für die von nichtkolloiden Zuckerarten, wie Saccharose, nicht so konstant. Die obige Bezeichnung würde nicht zutreffen, wenn es sich, woran auch gedacht werden muß, um Fermente handelt, die infolge von Veränderungen innerhalb des Zelltriebes von bestimmten Zellen abgegeben werden. Für den Nachweis ihrer Wrkg. ist dies gleichgültig. Sie wird erkannt durch die Einw. auf bestimmte dem Serum, bzw. Plasma zugesetzte Substrate, vorläufig nur durch gewisse Abbauwirkungen auf diese Substrate. Hierbei wird vorausgesetzt, daß, wenn Abbauprodukte nachweisbar sind, Fermente das zugesetzte Substrat zerlegt haben. Es ist aber auch die entgegengesetzte Anschauung aufgetaucht, daß im Plasma bereits vorhandenes Eiweiß zerlegt werde und das Substrat nur Antifermente aufnehme, die vorher die Verdauung hinderten. Vf. führt verschiedene Umstände an, die gegen eine solche Annahme sprechen, erkennt aber an, daß die Grundlagen des Forschungsgebietes noch nach vielen Richtungen der Klärung bedürfen. Besonders zu prüfen ist die allerdings auch nicht sehr wahrscheinliche Möglichkeit, daß auch unter n. Bedingungen zellspezifische Fermente aus Zellen in das Blut übertreten, dann aber sofort auf irgendeine Art inaktiviert werden, so daß ihr Auftreten in pathologischen Fällen nur auf Störung der Inaktivierung hinweisen würde.

Von allgemeiner Bedeutung ist die Frage nach der Spezifität der Fermentwirkung. Anerkannt für die Zerleger von Kohlenhydraten, begegnet sie immer noch Zweifeln für die proteo- u. peptolytischen Fermente. Den schwächsten Punkt in der diesbezüglichen Forschung bilden die benutzten Substrate, entblutete Organe, die mehrere Gewebsarten und ohne Zweifel zahlreiche verschiedenartige Proteine enthalten. In Zukunft wird man versuchen müssen, die Organeiweißstoffe zu isolieren. Vorläufig ist man aber zur Aufsuchung spezifischer Wrkgg. auf die Organe angewiesen, und es ist auf diesem Wege von einer Anzahl von Forschern streng spezifische Wrkg. gewisser Blutsera festgestellt worden. Fehlt sie, weil ein Serum verschiedene Substrate abbaut, dann besteht noch die Möglichkeit, daß eine Summe von spezifischen Wrkgg. die einzelne Einstellung verdeckt. Es kommen aber dabei auch Fehlerquellen in Betracht, die zum Teil in mangelhafter Übung des Untersuchers liegen können. So hat Vf. in seine Tabelle über Abbau von Tumorsubstraten acht Fälle nicht aufgenommen, bei denen außer Placenta fast alle angewandten Substrate zum Abbau kamen; sie waren von der gleichen Person unmittelbar hintereinander untersucht worden, und so lag der Verdacht nahe, daß



an diesen, von den sonstigen abweichenden, Ergebnissen grobe Versuchsfehler beteiligt seien; die Möglichkeit, daß solche Fälle vereinzelt vorkommen, soll damit nicht von der Hand gewiesen werden.

Es wird besonders betont, daß die Fahndung auf für bestimmte Zellsubstrate eingestellte Fermente des Blutplasmas beim jetzigen Stande der Forschung nicht selbständig zu bestimmten Diagnosen führen, vielmehr nur die klinische Diagnose unterstützen kann. Nicht unmöglich erschien es, daß man auf dem eingeschlagenen Wege Organstörungen, an die man bisher nicht gedacht hat, auf die Spur kommen konnte. Die bei experimentellen Studien gemachten Erfahrungen, Beobachtungen bei Schwangerschaft u. zahlreiche Feststellungen bei Tumorträgern und sonstigen Erkrankungen aller Art gaben Anstoß zur Aufstellung einer Reihe von Problemen, die Vf. selbst zu verfolgen nicht in der Lage ist, da zur erfolgreichen Bearbeitung des ganzen Forschungsgebietes jedes einzelne auf breiter Grundlage mit einem Stabe speziell ausgebildeter Mitarbeiter bearbeitet werden müßte. Zurzeit handelt es sich nur um die Prüfung von Seren, wie sie zufällig von Kliniken, Krankenhäusern u. Ärzten eingesandt werden. Es werden hier in Tabellenform zusammengestellt die Ergebnisse der Prüfung I. von 218 Seren gegenüber verschiedenen Tumorsubstraten, II. von 48 Seren gegenüber verschiedenen Organsubstraten (80 Fälle sind selbständig von Edith Schlegel untersucht worden). Es ergeben sich dabei zahlreiche Beispiele von unzweifelhaft spezifischen Wrkgg. Bei Vorhandensein von Tumoren ist die Heranziehung eines Tumors möglichst derselben Art u. desselben Organs erwünscht; das für Substratgewinnung eingeschickte Material ließ vielfach bezgl. der pathologisch-anatomischen Diagnose zu wünschen übrig, ein Nachteil, der sich eben nur durch Errichtung eines besonderen Forschungsinstitutes vermeiden ließe. Die vorliegenden Unterss. lassen aber bereits erkennen, daß Plattenepithelkrebs, Scirrhus und Zylinderepithelkrebs biologisch verschieden sind, und daß Sarkom und Carcinom gleichfalls ganz verschiedenartige Substrate darstellen. Neuerdings angestellte Verss. mit Serum von Tumorträgern gegenüber bestimmten Organen, um vielleicht zu ermitteln, ob die verschiedenen Tumorarten ihre Entstehung dem Versagen von Funktionen solcher Organe mit verdanken, lassen nicht erkennen, ob in dieser Richtung Erfolg zu erwarten ist. Die Unterss. mit Organen mit sogenannter innerer Sekretion werden durch die Schwierigkeit der klinischen Diagnose einschlägiger Erkrankungen besonders unsicher. — Es wurden ferner Verss. über Erzeugung von auf bestimmte Tumorsubstrate eingestellten Abwehrfermenten durch parenterale Zufuhr von Tumorbestandteilen angestellt. In ganz vereinzelt Fällen traten Abwehrfermente überhaupt nicht auf; spezifische Wrkg. war regelmäßig nicht zu erkennen, wenn das Serum infiziert war. Bei sterilem Serum ließ sich dagegen auch noch nach 8 Monate langer Aufbewahrung Abbau des Substrats feststellen, auf das es ursprünglich eingestellt war. (Fermentforschung I. 351—78. 21/10. [26/8.] 1915. Halle a/S. Physiol. Inst. d. Univ.)

SPIEGEL.

Ernst Richard Wecke, *Die frühzeitige Feststellung der Trächtigkeit bei Kühen und Stuten mittels des Dialysierverfahrens und Verwendung der Ninhydrinreaktion und der Mikrostickstoffbestimmung im Dialysat.* Das Dialysierverf. ermöglicht mit sehr großer Sicherheit, Trächtigkeit bei Kühen, besonders auch in den frühen Stadien, und das Frischmilchendsein bis 3 Wochen nach dem Kalben festzustellen. Die Mikro-N-Best. gibt dabei eine vorzügliche Kontrolle der Ninhydrinreaktion. Auch bei Stuten hat sich das Verf. bewährt. — Notwendig ist die Entnahme des Blutes direkt aus einem Blutgefäß. Blut, das mittels Halsschnittes oder -stiches gewonnen war, ergab, wohl infolge Vermischung mit Gewebsflüssigkeit, schon in

der Probe „Serum allein“ ein mit Ninhydrin stark reagierendes Dialysat. (Fermentforschung 1. 379—84. 21/10. [1/9.] 1915. Halle a. S. Physiolog. Inst. d. Univ.)

SPIEGEL.

K. Hintze, *Versuche zur Immunisierung gegen Trypanosomeninfektion*. Es wird über Immunisierungsverss. berichtet, die teils mit getrockneten Trypanosomen, teils mit einem aus Organen gewonnenen Impfstoff angestellt wurden. Die Ergebnisse waren meist negativ, die positiven nicht eindeutig. Es scheint, daß es bei Protozoenkrankheiten großer Dosen bedarf, wenn es überhaupt zu einer Immunisierung kommt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 80. 377—98. 26/10. 1915. Leipzig. Hygien. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

## Analytische Chemie.

E. M. Chamot, C. M. Sherwood und R. C. Lowary, *Studien über die Kulturmedien für die bakteriologische Wasserprüfung*. Teil III. *Die Zusammensetzung der Gase, die in dem Lactose-Pepton-Gärkolben gebildet werden*. (Teil II: Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1949; C. 1915. II. 1025.) Die durch fäkale Bakterien in Lactose-Pepton-Medien gebildeten Gase vergrößern sich mit einer Vergrößerung der Peptonkonzentrationen. Der Prozentgehalt  $\text{CO}_2$ , der in den bei der Fermentation gebildeten Gasen vorhanden ist, steigt mit zunehmender Konzentration an Pepton, Fleisch oder Leber bis zu einer 4% Pepton nahezu äquivalenten Konzentration, bei höherer Konzentration ändert sich die  $\text{CO}_2$ -Menge nicht mehr. Der Gehalt an  $\text{H}_2$  verringert sich mit zunehmender Peptonkonzentration bis 4 oder 5% Pepton, um dann konstant zu bleiben. Das „Gasverhältnis“ variiert mit der Konzentration der in dem Medium enthaltenen N-haltigen Bestandteile. Methan scheint nicht gebildet zu werden, wenn die Luft keinen freien Eintritt zu dem Medium hat, und das geimpfte Medium über 24 Stdn. steht. Das Gasgemisch enthält geringe, aber nicht konstante Mengen von N. Überschüssiger O verlangsamt die Gasbildung und scheint den Prozentgehalt an  $\text{CO}_2$  zu erhöhen. Das gesamte gebildete Gasvolumen ist proportional dem flüssigen Volumen in dem geschlossenen Arm des Fermentationskolbens. Die Anwesenheit „anreichernder Bestandteile“, wie Galle, Phenole, verlangsamt die Gasbildung, doch wird die Zus., sowie das gesamte gebildete Gasvolumen nicht wesentlich geändert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2198—2204. September [16/7.] 1915. CORNELL Univ. Dept. of Chem. Lab. of Sanitary Chem.)

STEINHORST.

J. Czochralski, *Hauptarten der Ätzerscheinungen und die metallographischen Ätzverfahren*. Vf. gibt eine ausführliche zusammenfassende Darst. der Ätzerscheinungen, sowie eine Erläuterung der Abhängigkeit derselben von der Kaltbearbeitung an der Hand von Schlißbildern u. bespricht die Probeentnahme, das Schleifen u. Polieren und die gebräuchlichsten *metallographischen Ätzmittel* ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ , Pikrinsäure,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ , Kupferammoniumchlorid, Ammoniumperlsulfat, Elektrolyse, Anlassen) und ihre Anwendung bei verschiedenen technischen Metallen und Legierungen. Die Ätzverff. gehen im wesentlichen darauf aus, die Einzelkristalle auf Metallschliffen abzugrenzen, teils indem sie nur die Korngrenzen bloßlegen, teils indem sie die einzelnen Krystallfelder entweder verschieden färben oder gemäß ihrer Neigung zu den Krystallachsen verschieden stark aufrauen oder auch wohlbegrenzte Gebilde (Ätzfiguren) auf den einzelnen Krystallen hervorgerufen. Demnach hat man zu unterscheiden zwischen Krystallgrenzenätzung, Krystallfelderätzung, Krystallfigurenätzung. (Stahl u. Eisen 35. 1073—78. 21/10. 1129—35. 4/11. 1915. Berlin-Karlshorst. Materialprüfungsanstalt der Allgem. Elektr.-Ges., Kabelwerk Oberspreew.)

GROSCHUFF.

Fritz Sommer und Heinrich Pincas, *Über zwei analytisch wichtige Reaktionen der Stickstoffwasserstoffsäure*. Das Verfahren von RASCHIG zur Bestimmung der Stickstoffwasserstoffsäure (vgl. Chem.-Ztg. 1908. 1203) führt zu ausgezeichneten Resultaten, wenn man mit relativ konzentrierten Azidlsgg. arbeitet. In größeren Verdünnungen ist die Endreaktionsgeschwindigkeit zu gering; die Umsetzung erfolgt unvollständig. Es wurde festgestellt, daß die *Oxydation des Azoimids durch  $KMnO_4$*  unter bestimmten Bedingungen eine einwandfreie *gasvolumetrische Best. des  $N_3H$*  ermöglicht. Permanganat ruft in Ggw. von Salzen des vierwertigen Cers auch in sehr verd. Azidlsgg. eine sehr rasche Gasentw. hervor und ergibt genaue Analysenzahlen. Es hat sich ferner ergeben, daß die vierwertigen Cersalze für sich allein in neutraler und saurer Lsg. ein ideales Oxydationsmittel für  $N_3H$  sind. Auf dieser Beobachtung wurde die *gasvolumetrische Best. des  $N_3H$*  ausgearbeitet. Verwendet wird das WAGNER-KNOOPsche Azotometer. Als Gasentwicklungsgefäß dient ein 200 ccm-Kolben mit langem Hals, der einen ca. 30 ccm großen, birnenförmigen, mit Gummistopfen verschließbaren Glasansatz zur Aufnahme des festen Cersalzes enthält. Das Reagens wird durch Schütteln mit der azoimidhaltigen Fl. vermischt. Die Umsetzung:  $2N_3H + 2CeO_2 = 3N_2 + H_2O + Ce_2O_3$  erfolgt quantitativ, sie verläuft am schnellsten in neutraler Lsg., ist aber auch bei Zusatz von S. nach einer Minute beendet. Es empfiehlt sich die Verwendung von Ceriammoniumnitrat. Bei Ggw. von Cl-Ionen entwickelt jedoch letzteres Cl; man kann dann Cersulfate verwenden. Die Konzentration des Azoimids spielt keine Rolle. Die *Rk. zwischen  $N_3H$  und  $HNO_2$*  (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1833; C. 1915. II. 1232) wurde quantitativ verfolgt. Die Resultate waren ein vollgültiger Beweis für die Richtigkeit der THIELEschen Rk.:  $N_3H + HNO_2 = N_2 + N_2O + H_2O$ . Die Rk. wurde für die *Best. von  $HNO_2$* , speziell in Form einfacher Nitrite, analytisch verwertet: Die Nitritlsg. wird mit einem bekannten Überschuß Azidlsg. versetzt, die Lsg. angesäuert und der Azidüberschuß mit Cersalz gasanalytisch zurückanalysiert. Die Werte [mit  $Ba(NO_2)_2$ ] sind fast theoretisch. Die Rk. kann auch zum *Nachweis von  $HNO_2$  neben  $HNO_3$*  verwendet werden. Das Azid kann nämlich als ein ideales Mittel zur Reduktion von  $HNO_3$  angesehen werden. Die Reduktion von  $HNO_3$  geht noch in 0,0001-n. Lsg. bei einem geringen Azidüberschuß quantitativ vonstatten.  $HNO_3$  hat auf die Rk. keinen Einfluß. Der Nachweis von  $HNO_2$  neben  $HNO_3$  wird folgendermaßen durchgeführt: Der wie üblich bereitete Sodauszug wird mit einem Überschuß von  $N_3Na$  versetzt und nach einigen Minuten die  $N_3H$  fortgekocht. Die Lsg. muß jetzt geruchlos sein und darf sich nach Neutralisation mit  $FeCl_3$  nicht rot färben. Nun wird die Diphenylaminprobe auf  $HNO_2$  angestellt. B. von  $HNO_3$  während der Analyse findet nicht statt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1963—69. 20/11. [29/9.] 1915. Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.)

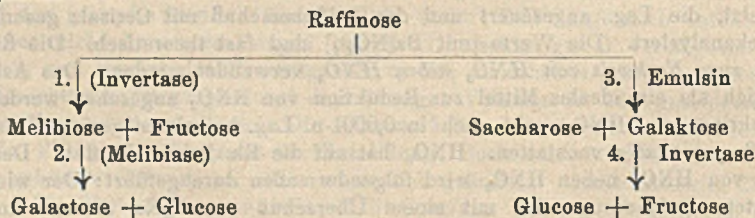
SCHÖNFELD.

H. J. Hamburger, *Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung sehr geringer Kaliummengen*. Für physiologische Unterss. sind die gewichtsanalytischen Verff. zu umständlich und, wenn nicht sehr viel Material zur Verfügung steht, zu ungenau. Es wurde daher die Abscheidung als Kaliumnatriumkobaltinitrit zu einer volumetrischen Methode benutzt. Als sehr wesentlich ergab sich dabei für vollständige Abscheidung des K, daß das Co-Reagens nicht nur in genügender Menge, sondern auch in genügender Konzentration benutzt wird. Auf die Gesamtlöslichkeit sollen etwa 3,9% Co-Salz (Nitrat) kommen. Als Reagens benutzt Vf. eine Mischung von 6 Volumteilen Lsg. A [50 g kristallisiertes  $Co(NO_2)_2 \cdot 6H_2O$  in 100 ccm W. gel. und mit 25 ccm Eg. versetzt] und 10 Volumteilen Lsg. B (50 g  $NaNO_2$  in 100 ccm W.); die Mischung wird vor Gebrauch etwa 5 Stdn. stehen gelassen, bis die Entw. von Gas beendet ist, dann werden 1,5 ccm davon zu 5 ccm der K-hal-

tigen Lsg. bei Zimmertemperatur zugesetzt. Enthält die Lsg. mehr K, als durch diese Menge des Reagens vollständig gefällt werden kann,  $>0,02$  g, so ist mehr von dem Reagens anzuwenden, dann aber auch die K-Lsg. entsprechend zu verdünnen, so daß die Co-Konzentration im Gemisch stets die gleiche ist. Die Mischung von K-Lsg. und Reagens muß unter sanfter Bewegung erfolgen. Das Ganze wird dann etwa 16 Stdn. bei  $37^{\circ}$  gehalten, anfangs unter zeitweiligem, gelindem Schütteln. Dann wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und in trichterförmigen Röhrchen (vgl. Biochem. Ztschr. 1. 263; C. 1906. II. 741) zentrifugiert. Der kalibrierte Teil der Röhrchen enthält 0,04 ccm und ist in 100 Teile geteilt; jeder Teilstrich entspricht 0,0001 g K. Um Verdunstung und Entweichen von Säuredämpfen während der verschiedenen Operationen zu verhindern, können die Röhrchen mit durch Gummiringe abdichtbaren Ebonit- oder Cu-Stöpseln verschlossen werden. Die benutzte Zentrifuge (von RUNNE) hatte eine Tourenzahl von 3000. Diese kann aber auch größer oder kleiner sein, ohne daß das Volumen des Nd. sich ändert; es dauert dann nur kürzer oder länger, bis die Konstanz erreicht ist.

Der Versuchsfehler bei diesem Verf. bleibt unter einem Teilstrich, also unter 0,0001 g K. Anwesenheit großer Na-Mengen ist ohne Einfluß, ebenso die von Ca, Mg und  $\text{SO}_4$ . Dagegen stört  $\text{PO}_4$ , wenn mehr als 0,006 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  zugegen sind. Zu ihrer Entfernung ist ein Gemisch von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{Ca(OH)}_2$  anzuwenden oder vorteilhafter Magnesiamixtur. — Es wird nachdrücklich auf die Vorteile des Zentrifugierens gegenüber dem Filtrieren für Auswaschen von Ndd. hingewiesen. (Biochem. Ztschr. 71. 415—63. 29/10. [30/7.] 1915. Groningen.) SPIEGEL.

C. S. Hudson und T. S. Harding, *Die Bestimmung von Raffinose mittels enzymatischer Hydrolyse*. Verschiedene Enzyme wirken in der folgenden Weise auf Raffinose:



Die zur Raffinosebest. verwendete Lsg. muß — falls nötig — mit Bleiacetat geklärt werden. Die Lsg. muß so verdünnt werden, daß der Gesamtgehalt an Zuckern höchstens 13% beträgt. Die Lsg. muß schwach sauer sein — 1 bis 2 Tropfen Eg. auf 100 ccm Lsg. — unter Vermeidung der Anwesenheit freier Mineralsäure. Zu 95 ccm Zuckerlsg. werden 5 ccm Oberhefe Invertaselsg. u. wenige ccm Toluol gegeben. Das Gemisch bleibt bis zur konstanten Drehung bei Zimmertemp. stehen, für gewöhnlich beträgt die Reaktionsdauer 24 Stdn. Die gesamte Saccharose ist invertiert, und die gesamte Raffinose ist zu Melibiose und Fructose hydrolysiert. Durch weitere Hydrolysierung der Melibiose durch Melibiase wird der Gehalt an diesem Zucker bestimmt. Zu diesem Zwecke werden 95 ccm der hydrolysierten Lsg. mit 5 ccm Unterhefeextrakt hydrolysiert. Die polarimetrischen Bestst. sind bei  $20^{\circ}$  auszuführen. Eine Reihe von Analysen von Raffinosegemischen mit Saccharose und anderen Zuckern sind ausgeführt worden und ist auf die Einzelheiten derselben auf das Original zu verweisen (vgl. HUDSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1566; C. 1914. II. 794). (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2193 bis 2198. September [26/4.] 1915. Washington, United States Dept. of Agriculture, Bureau of Chem. Carbohydrate Lab.) STEINHORST

L. M. Dennis und P. A. van der Meulen, *Die Elektrolyse von Lösungen der seltenen Erden*. Teil II. (Teil I.: Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 131; C. 1915. I. 1281.) Die Zersetzungsspannungen verschiedener neutraler, normaler Salzlgg. der seltenen Erden sind bestimmt. Die Werte liegen nahe beieinander, und zwar in der Nachbarschaft von 2 Volt. Fraktionierte Elektrolyse der Chloridlg. von Yttriumerden ergab eine Konzentration der gefärbten Erden in den ersten Fraktionen, das Yttrium ist in den letzten Fraktionen angereichert. Eine geringe Menge vorhandenen Neodyms erscheint in den letzten Fraktionen. Fraktionierte Elektrolyse einer Nitratlg. der seltenen Erden mittels eines Diaphragmas ergab eine Konzentration der Erden, die analog der der Chloride ist. Das Verhältnis der Hydroxydausfällung der seltenen Erden aus der Nitratlg. geschieht viermal so schnell, wie aus der Chloridlg. Ammoniumsalze sind am Schluß in dem Elektrolyten nicht vorhanden. Fraktionierte Elektrolysen einer Lsg., reich an Erbium, Holmium, Thulium und Yttrium, ergaben in einer Reihe von sechs Fraktionen keine bemerkenswerte Trennung der ersten drei Elemente voneinander, aber eine gute Trennung von dem Yttrium. Bei der fraktionierten Elektrolyse der Lsgg. gewisser Salze der seltenen Erden werden die Hydroxyde der Erden unter den angeführten Bedingungen gemäß der Basizität der Erden ausgefällt. Eine schnelle Anreicherung gewisser Gruppen der Erden wird in kurzen Fraktionsreihen erreicht. In bezug auf die Einzelheiten der Ausführung, sowie auf die Resultate sei auf die zahlreichen Kurven des Originals verwiesen. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1963—76. September [2/7.] 1915. Ithaca, N. Y. Cornell Univ. Dept. of Chem.)

STEINHORST.

William H. Welker, *Ein störender Faktor bei der Barfordschen Reaktion*. Die BARFORDSche Rk. wird zum Nachweis reduzierender Monosaccharide in der biologischen Chemie verwendet. Sehr geringe Mengen von NaCl beeinträchtigen die Rk. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2227—30. September [Juli\*] 1915. Chicago. Hare Chem. Lab., Univ. of Pennsylvania and Lab. of Physiological Chem., Coll. of Medicine, Univ. of Illinois.)

STEINHORST.

B. G. Pearce, *Kritik der Methoden von Bang und von Lewis-Benedict zur Bestimmung des Blutzuckers mit Ratschlägen für eine Abänderung der letzteren*. Die BANGSche Mikromethode (Biochem. Ztschr. 57. 300; C. 1914. I. 191) hat in den Händen des Vfs. keine befriedigenden Resultate ergeben. Dagegen hat sich das Verf. von LEWIS und BENEDICT (Journ. of Biol. Chem. 20. 61; C. 1915. I. 1344) als sehr brauchbar erwiesen. Statt bei Ausführung dieses Verf. das mit Pikrinsäure und Sodalsg. versetzte Filtrat über freier Flamme einzudampfen, empfiehlt es sich, dasselbe im Autoklaven 15—30 Min. lang bei einem Druck von 2,5 kg pro qem zu erhitzen. (Journ. of Biol. Chem. 22. 525—33. Oktober 1915. Cleveland, Ohio. Western Reserve Medical School.)

HENLE.

J. Bodnár, *Abgeänderte Wohlgenuthsche Methode zur Bestimmung der Aktivität der Amylase bei Gegenwart von Alkaloiden*. Das Verf. dient dazu, auch die Einw. von Alkaloiden und ähnlichen Substanzen auf die Amylase der Unterss. zugänglich zu machen. Nach der Einw. wird die Probe durch NaOH alkal. gemacht und das Alkaloid durch das geeignetste Mittel ausgeschüttelt, die wss. Lsg. dann nach Neutralisierung mit HCl der Best. nach WOHLGEMUTH (Biochem. Ztschr. 9. 1; C. 1908. I. 1718) unterzogen. Morphin und Strychnin beeinflussen die Amylase von Erbsensamen nicht, Atropin aber erheblich. Da GOEBEL (Biochem. Zentralblatt 4. 474) gefunden hat, daß die erstgenannten auf die Wirksamkeit der Takadiastase keinen Einfluß ausüben, hält Vf. es für wahrscheinlich, daß die

Diastasen von Erbsen und von *Aspergillus Oryzae* identisch sind. (Fermentforschung I. 347—50. 21/10. [3/8.] 1915. Budapest. Chem. Lab. des Kgl. Ungar. Pflanzenphysiol. u. Phytopathol. Instituts.) SPIEGEL.

George Delwin Allen, *Die Bestimmung der Gallensalze im Harn mit Hilfe der Oberflächenspannungsmethode*. Mit Rücksicht auf die Tatsache, daß die Oberflächenspannung von Lsgg. durch die Ggw. von Gallensalzen, insbesondere von glykocholsaurem Na, beträchtlich herabgesetzt wird, wurde die Oberflächenspannung von sauren und alkal. Lsgg. von glykocholsaurem Na in W., in Harn u. in Salzlsgg. ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) mit Hilfe des TRAUBESchen Stalagmometers bestimmt. Ähnliche Bestst. wurden ausgeführt mit Harnmustern wechselnder Konzentration und mit Harnmustern und wss. Lsgg., welche Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Oxalsäure, Kreatinin, Kreatin, Allantoin, Inosit, Leucin, WITTESches Pepton, Aceton,  $\beta$ -Oxybuttersäure, Milchsäure u. Benzoesäure enthielten. Auf Grund der Unters. wird eine Tabelle aufgestellt, mit deren Hilfe man den ungefähren Gehalt eines Harns an Gallensalzen aus der Oberflächenspannung des zuvor auf eine D. von 1,01 zu verdünnenden Harns ermitteln kann, vorausgesetzt, daß weder Peptonurie, noch Acetonurie vorliegt. (Journ. of Biol. Chem. 22. 505—24. Oktober 1915. Minneapolis. University of Minnesota.) HENLE.

R. Lauffmann, *Der Einfluß der Zerkleinerungsform des Leders auf dessen Untersuchungsergebnisse*. (Vgl. Vf., Collegium 1915. 227; C. 1915. II. 289.) Vf. unterscheidet auf Grund von Verss. bei sämtlichen Bestat., die bei der Lederunters. in Betracht kommen, hinsichtlich der Beeinflussung der Ergebnisse durch die Zerkleinerungsart des Leders zwei Gruppen. Bei der ersten ist die Zerkleinerungsart praktisch ohne Einw. (Best. des Gehaltes an Feuchtigkeit, Fett und N), bei der zweiten ist sie entweder für den Ausfall der Ergebnisse ausschlaggebend [Best. des Gehaltes an auswaschbaren Stoffen und an freien SS. (Vf., Collegium 1915. 292; C. 1915. II. 764), Prüfung auf Zellstoffauszug] oder doch von wesentlicher Bedeutung (Best. der Mineralstoffe und Unters. dieser auf Fe). Es muß also der Zerkleinerungsform des Leders bei dessen Unters. unbedingt Rechnung getragen werden, und es sollte deshalb auch für die Vorbereitung der Lederproben für die Unters. eine bestimmte Vorschrift festgelegt werden. Die Zerkleinerung der Lederproben durch Zerschneiden ist die einwandfreieste Vorbereitung der Lederproben. (Ledertechn. Rundschau Nr. 21, techn. Beilage zu: „Die Lederindustrie“. Deutsche Gerberzeitung, F. A. GÜNTHER 58; Collegium 1915. 366—72. 2/10. 1915. Freiberg i/S. Deutsche Vers.-Anst. f. Lederind.) RÜHLE.

## Technische Chemie.

P. Rohland, *Die Klärung, Reinigung und Desinfektion der städtischen und Fabrikabwässer*. (Vgl. Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 161; C. 1915. II. 290.) Die Emscher- und Kremerbrunnen bewirken nur eine mechanische Klärung der Abwässer, beseitigen jedoch nicht die kolloidgelösten Substanzen. Diese bilden aber das Nahrungssubstrat für die in den städtischen und landwirtschaftlichen Abwässern vorhandenen Mikroorganismen, so daß ein starkes Bakterienwachstum und reichliches Gedeihen der Abwasserpilze die Folge des Zusammentreffens dieser Abwässer ist. — Auf die Schädigungen der aus Beton hergestellten Abwasserleitungen durch saure Abwässer oder solche, die Schwefelverb. enthalten, wird hingewiesen; die Gefahr der Milzbrandübertragung u. die Desinfektion milzbrandsporenhaltiger Abwässer wird erwähnt. Die Klärung und Reinigung organischer Abwässer mit

Hilfe von Kolloidtonen wird empfohlen u. die Wirkungsweise der chemischen Reinigung mittels Aluminium-, Calcium- u. Eisensalzen vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus erklärt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 80. 350—54. 26/10. 1915. Stuttgart.) BORINSKI.

Th. Messerschmidt, *Über die Wirkungsweise von biologischen Abwasserreinigungskörpern.* (Vgl. Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 78. 475; C. 1915. I. 640.) Die Arbeit ist die Fortsetzung einer früheren Studie über die Absorptionstheorie von DUNBAR. Es wurde festgestellt, daß bei einem völlig gereinigten Abwasser die Eiweißkörper so weit zerstört sind, daß sie ihren antigenen Charakter verloren haben. In einem fäulnisfähigen Abwasser ließ sich mittels der Anaphylaxiereaktion auch dann noch Eiweiß nachweisen, wenn die Kochprobe zweifelhaft war. Es wurde ferner die Frage geprüft, ob die im Rohwasser vorhandenen infektionstüchtigen Bakterien im eingearbeiteten Tropfkörper vernichtet werden, und gefunden, daß auch unter den günstigsten Bedingungen eine völlige Sterilisation nicht stattfindet. Eine gewisse Keimverminderung findet statt, und zwar in um so stärkerem Maße, je intensiver die Tätigkeit der nitrifizierenden Bakterien ist. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 80. 447—56. 26/10. 1915. Straßburg i. E. Inst. f. Hyg. u. Bakter. d. Univ.) BORINSKI.

Henry A. Gardner, *Farben zur Verhinderung von elektrolytischen Zersetzungen in Betonbauten.* (Journ. Franklin Inst. 179. 313—36. — C. 1915. II. 445.) GRIMME.

W. Moeller, *Die Depeptisation bei der Lederbildung.* (Vgl. Vf., Collegium 1915. 193; C. 1915. II. 505.) Vf. weist in eingehenden Erörterungen seiner Theorie der Lederbildung die Einwendungen FAHRIONS (Collegium 1915. 332; C. 1915. II. 989) gegen diese zurück. (Collegium 1915. 353—66. 2/10. [23/9.] 1915.) RÜHLE.

## Patente.

Kl. 12i. Nr. 288817 vom 13/6. 1913. [19/11. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 271102; C. 1914. I. 1129.)

Wilhelm Häberlein, Berlin-Grunewald, *Verfahren zur Krystallisation von heißen Salzlösungen.* Es erfolgt die stufenweise Regelung der Kühlflüssigkeit nicht in den Unterabteilungen eines einzigen, durch Querscheidewände unterteilten Trogapp., sondern in mehreren, durch je eine Brücke für den Übertritt der Lauge verbundenen, sonst aber voneinander getrennten Einzeltrögen, zu dem Zweck, die schädliche Wärmeübertragung von einer Krystallisationsstufe zur anderen auszuschließen und die Ruhe der Lauge in jedem Einzeltröge zu sichern, wobei die Zahl der Kühlstufen wie die Dauer des Prozesses verringert u. die Salze gruppenweise mit verschiedenem Prozentgehalt gewonnen werden.

Kl. 12i. Nr. 288901 vom 14/8. 1914. [20/11. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 288817; s. vorst. Ref.)

Wilhelm Häberlein, Berlin-Grunewald, *Verfahren zur Krystallisation von heißen Salzlösungen,* dadurch gekennzeichnet, daß jeder Einzeltröge eine besondere Zufuhrinne für die Kühlflüssigkeit erhält, u. die bei jedem Einzeltröge abfließende Kühlflüssigkeit erst zu geeigneten Vorratsbehältern gelangt, von denen aus die einzelnen Zufuhrinnen bei stufenweise verringerter Kühlwassermenge gespeist werden.

**Kl. 12p. Nr. 288865** vom 29/7. 1914. [19/11. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 287804; C. 1915. II. 1062.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Aminoderivaten der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure**, darin bestehend, daß man Isatin mit Aminoacetophenonen kondensiert. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von Isatin mit *m*-Aminoacetophenon u. mit  $\omega$ -Aminoacetophenon.

**Kl. 12r. Nr. 288702** vom 6/12. 1914. [13/11. 1915].

**Gustav Krickhuhn, Lübeck, Verbindung zweier Destillationsblasen zur Destillation von Teer, Erdölen, bezw. von Ölen und Fetten**, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Destillationsblase sich unmittelbar an die erste anschließt, von den Feuerungsgasen der ersten umspült und in ihrem untersten Teile von einem Abflußrohr für den Destillationsrückstand der ersten Blase durchzogen wird.

**Kl. 22a. Nr. 288837** vom 20/6. 1914. [18/11. 1915].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, Verfahren zur Darstellung grüner substantiver Trisazofarbstoffe**, darin bestehend, daß man die aus 4-Nitro- oder 4-Acidylaminodiazonaphthalin-6- oder -7-sulfosäure und einer Amino-verb. der Benzol- oder Naphthalinreihe erhaltliche 4-Aminoazoverb. diazotiert, mit einer 1-Aminobenzoylamino-8-naphtholsulfosäure vereinigt, die Disazozerb. weiter diazotiert, mit Resorcin kombiniert und gegebenenfalls die Nitrogruppe reduziert, bezw. die Acidylgruppe abspaltet.

**Kl. 22a. Nr. 288838** vom 25/11. 1913. [18/11. 1915].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von walkechten Disazofarbstoffen für Wolle**. Man erhält Wollfarbstoffe, die sich insbesondere durch eine vorzügliche Walkechtheit auszeichnen, wenn man die Äther des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxydiphenylmethan mit 2 Mol. 2-Oxynaphthalin-6-sulfosäure oder 1 Mol. dieser Säure und 1 Mol. 1-Oxynaphthalin-4-sulfosäure oder mit 1 Mol. 2-Oxynaphthalin-6,8-disulfosäure und 1 Mol.  $\beta$ -Naphthol vereinigt.

**Kl. 22a. Nr. 288840** vom 25/10. 1913. [18/11. 1915].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle**, darin bestehend, daß man die Diazoverbb. von Dinitrophenylbenzidin- oder -tolidin-*m,m*-disulfosäure mit Gelbkomponenten, wie Salicylsäure, Methylphenylpyrazolon, Alkylbenzylanilinsulfosäuren, Methylketol, Acetessigaryliden, kuppelt.

**Kl. 26a. Nr. 288767** vom 9/8. 1913. [13/11. 1915].

**Edgard Ciselet und Camille Deguide, Brüssel, Verfahren zum Ausscheiden von Schwefel und Cyan aus den Destillationsgasen von Steinkohlen**, bei welchem die Gase zuerst mit Eisenoxyhydrat behandelt werden, welches aus einer Lsg. von Eisenoxydsulfat oder Eisenchlorid gefällt ist. Die mit Schwefel und Cyan durch wiederholte Regeneration genügend angereicherte M. wird mit Schwefelsäure oder Salzsäure behandelt, welche das Eisenoxyhydrat lösen, wobei Eisenoxydsulfat oder Eisenchlorid wiedergewonnen werden, welche von neuem verwendet werden, während der freie Schwefel und die Ferrocyanüre, welche durch die S. nicht gel. werden, in bekannter Weise voneinander getrennt werden.