Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I. Nr. 3. 19. Januar.

Anorganische Chemie.

H. C. Dickinson und **N. S. Osborne**, *Die spezifische Wärme und die Schmelzwärme von Eis.* Es sind Messungen mittels eines Aneroidcalorimeters (d. h. ohne Anwendung einer bewegten Calorimeterflüssigkeit) ausgeführt worden zur Herst. von Tabellen für die *Gesamtwärme* von *Eis* und *Wasser* im Bereich des *Gefrierpunktes.* Bei der Best. der spez. Wärme S hat sich für Tempp. zwischen —40 und —0,05° in 20°-Cal. bei jeder Temp. Θ die Formel ergeben:

$$S = 0{,}5057 + 0{,}001863\,\Theta - 79{,}75\,\frac{l}{\Theta^2},$$

wobei die Konstante l den Wert des Anfangsgefrierpunktes bedeutet. Für reines Eis nähert sich der Wert der Formel: $S = 0{,}5057 + 0{,}001863\,\Theta$. Die Beststt. der Schmelzwärme ergeben im Mittel 79,75 20°-Calorien für das Gramm. In einer Tabelle zum Gebrauch für die Praxis sind die Gesamtwärmen von Eis u. W. bei Tempp. zwischen —20° F. und +100° F. zusammengestellt. (Journ. Franklin Inst. **179.** 489—91. April 1915.) JUNG.

O. D. von Engeln, *Experimentelle Studien und Beobachtungen über die Struktur des Eises.* Über die Experimente ist bereits berichtet worden (Zeitschrift für Gletscherkunde **9.** 81—139), dieselben bilden die Fortsetzung von TARR u. RICH begonnener Arbeiten (ebenda **6.** 225—49). Es handelte sich darum, einen Einblick in die Struktur u. Bewegung des Gletschereises zu gewinnen. In der Hauptsache wurden freistehende Eiswürfel und in Metall eingeschlossene Eiszylinder unter Druck gebracht, u. die erfolgenden Deformationen u. Umkrystallisationen studiert. Wegen der Resultate muß auf das Original verwiesen werden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **40.** 449—73. Nov. 1915. CORNELL University.) ETZOLD.

F. Raschig, *Oxydation der Stickstoffwasserstoffsäure durch Jod.* (Vgl. SOMMER, PINCAS, S. 35.) *Jod* wirkt auf *Natriumazid* in neutraler oder essigsaurer Lsg. nicht ein; nach Zusatz eines größeren Krystalles $Na_2S_2O_3$ wird das Azid nach der Formel: $2N_3Na + 2J = 3N_2 + 2NaJ$ zers.; durch Messung des N kann *N_3H bestimmt* werden. Die Angabe von SOMMER und PINCAS, daß die aus Jod und Thiosulfat entstehende Tetrathionsäure die Oxydation von N_3H durch J stark beschleunige, ist nicht richtig. Die Tetrathionsäure wirkt nicht als Katalysator, da bei Zugabe von N_3Na zu einem Gemisch von $^1/_{10}$-n. Thiosulfat u. $^1/_{10}$-n. Jodlsg. keine N-Entw. beobachtet wurde. Unter *Katalyse* hat man also nicht nur Beschleunigung von Rkk. zu verstehen, sondern auch Auslösung von solchen, die ohne Katalysator ganz ausbleiben. Statt des Krystalles kann man auch eine Thiosulfatlsg. tropfenweise unter Umrühren zufließen lassen; die katalytische Wrkg. jedes Tropfens hört aber bald auf infolge der B. von Tetrathionat. Das Thiosulfat bildet zunächst nach der Formel: $Na_2S_2O_3 + J_2 = NaJ + NaJS_2O_3$ *Jod-*

natriumthiosulfat, dieses wirkt, z. B. bei Titration von J mit $Na_2S_2O_3$, auf ein zweites Molekül Thiosulfat ein: $NaJS_2O_3 + Na_2S_2O_3 = NaJ + Na_2S_4O_6$. Durch Verss. konnte tatsächlich nachgewiesen werden, daß aus 1 Mol. Thiosulfat und 2 Atomen J zuerst eine Verb. entsteht, die N_3Na unter lebhafter N-Entw. angreift. $NaJS_2O_3$ muß die Eigenschaft haben, sein J an das Na des Azids abzugeben. Der zurückbleibende einwertige Rest NaS_2O_3 würde unter normalen Bedingungen $Na_2S_4O_6$ bilden. Ist aber J im Überschuß vorhanden, so bildet er wieder $NaJS_2O_3$, das dann erneut auf NaN_3 einwirkt. Als Katalysator ist also NaS_2O_3 anzusehen. Ist kein N_3Na vorhanden, so zerfällt $NaJS_2O_3$ in J und $Na_2S_4O_6$. Freie Mineralsäuren verhindern die beschriebene Oxydation des N_3Na. Bei dieser Oxydation bildet sich etwas H_2SO_4, und sobald die Fl. sauer geworden ist, hört die Einw. von J auf Azid auf. Bei Zugabe von Na-Acetat spaltet sich die Azidlösung quantitativ, wodurch eine *Bestimmung von N_3H* ermöglicht wird. Zugabe eines Thiosulfatkrystalles ist dem Zutropfenlassen der Thiosulfatlsg. vorzuziehen. — In gleicher Weise verhalten sich *Azide gegen Brom*. Eine N_3Na-Lsg., mit Na-Acetat und Bromwasser versetzt, hält sich lange Zeit unverändert, aber auf Zusatz eines Thiosulfatkrystalles tritt sofort starke N-Entw. ein. Es muß also die Existenz eines *Bromnatriumthiosulfats* angenommen werden. — Ein Krystall von *Natriumsulfid*, $Na_2S,9H_2O$, löst in einer mit S. versetzten Azidlsg. dieselbe Erscheinung aus wie Thiosulfat. Die Erklärung würde sein, daß zuerst (nach der Formel: $Na_2S + J_2 = NaJ + NaJS$) *Jodnatriumsulfid* entsteht, welches an Azide J abgibt unter B. des als Jodüberträger wirkenden einwertigen Restes NaS. — $SnCl_2$, $FeSO_4$ und arsenige S., sowie Bisulfit und Sulfit besitzen nicht die Fähigkeit, J auf Azide zu übertragen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 2088—92. 11/12. [27/9.] 1915.) SCHÖNFELD.

Otto Ruff, *Antimonpentachlorid und Jod.* (Bearbeitet von **J. Zedner** und **Leopold Hecht**.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4021; C. **1909**. II. 1961 und Ztschr. f. physik. Ch. **90**. 70; C. **1915**. II. 311). Beim Mischen von pulverförmigem *Jod* mit $SbCl_5$ unter Umrühren bei Zimmertemperatur tritt eine von lebhafter Erwärmung begleitete Rk. ein. Beim Mischen von 10 g $SbCl_5$ mit 4,3 g Jod beobachtet man eine maximale Temperaturerhöhung um ca. 15°. Das Gemisch wird während des Umrührens breiartig u. nach ca. 2 Stdn. fest. Es besteht dann aus glänzenden, blauschwarzen Prismen u. aus farblosen Kryställchen des $SbCl_3$. Die Abscheidung des $SbCl_3$ unterbleibt bei Verwendung von weniger als 1,5 g J auf 10 g $SbCl_5$, diejenige der Prismen bei weniger als 0,15 g J auf 10 g $SbCl_5$. Die Reaktionsmasse wurde bei 30—35° und 15 mm Druck in einem Fraktionskölbchen sublimiert. Es schieden sich die blauschwarzen Krystalle ab, die Vorlage enthielt *Monochlorjod* u. etwas *Trichlorjod*. Im Rückstand hinterblieb eine braunrote, von farblosen Krystallen durchsetzte, bei Zimmertemp. erstarrende Fl. Der schwerer flüchtige Teil der dunklen Krystalle hatte die Zus. $SbCl_5, 2JCl$. Der leichter flüchtige Teil dieser Krystalle war nicht einheitlich; er enthielt etwa 36,1% $SbCl_5$, 2JCl, 18,7% $SbCl_5$ u. 43,4% JCl_3 (?). Beim Erhitzen des Rückstandes auf über 60° bei 20 mm Druck bleibt fast reines $SbCl_3$ zurück, während JCl u. Chlorjodverbb. abdestillieren. Verwendet man mehr als 1 g-Atom J auf 1 Mol. $SbCl_5$, z. B. 2 g-Atome, so geht die Reduktion des $SbCl_5$ weiter; es entsteht mehr $SbCl_3$ und Chlorjod und weniger von den dunklen Krystallen; letztere hatten (nach Sublimation) die Zus. $SbCl_5$, 3JCl. Zwecks Sicherstellung der Chlorjodverbb. des $SbCl_5$ wurde das *Temperaturkonzentrationsdiagramm $SbCl_5 + JCl$* untersucht (vgl. im Original). Aus den Schmelz- u. Erstarrungskurven ergibt sich das Vorhandensein von mindestens 2 Verbb.: $SbCl_5, 2JCl$ und $SbCl_5, 3JCl$. Diese Verbb. bilden eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen und sind swl. in $SbCl_5$ oder JCl. Die

beiden Verbb. bilden derbe Prismen oder Nadeln und sind im auffallenden Licht blauschwarz oder dunkelviolett (wie Jod), im durchfallenden rotorange. Sie schm. beide bei ca. 62—63° und geben beim Erhitzen einen Dampf, der mehr JCl als $SbCl_5$ enthält; sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit, rauchen an der Luft; ll. in k. W. mit der Farbe von jodhaltigem HJ, ll. mit brauner Farbe in CCl_4 u. Chlf.; wl. in $SbCl_5$ und JCl. Die Verbb. sind in der $SbCl_5$-Lsg. weitgehend dissoziiert, desgleichen im Schmelzfluß. — Die Rk. $SbCl_5 + J$ kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$SbCl_5 + 2J = SbCl_3 + 2JCl; \quad 2SbCl_5 + 2J = SbCl_5, 2JCl + SbCl_3;$$
$$3SbCl_5 + 4J = SbCl_5, 3JCl + SbCl_3 + JCl.$$

Außer den erwähnten Verbb. enthält das Reaktionsprod. auch Trichlorjod und etwas SbJ_3. Die Schmelzen scheinen auch ein *Antimonchlorjodid* zu enthalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 2068—76. 11/12. [18/11.] 1915. Anorg. u. Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule. Danzig.) SCHÖNFELD.

J. Boes und H. Weyland, *Über Aluminiumlegierungen und ihre Brauchbarkeit für Feldflaschen und Kochgeschirre.* Es sollte ein Beitrag zur Aufklärung des verschiedenen Verhaltens von Al-Blechen chemischen Einflüssen gegenüber gebracht werden. Wie LE CHATELIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 650; C. **1911**. I. 1276) führen Vff. die Zersetzungserscheinungen des Al auf elektrische Ströme zurück. Zu den Verss. dienten Al-Legierungen, die schon seit einer Reihe von Jahren zu den verschiedensten technischen Zwecken, auch besonders im Apparatebau, verwendet worden waren; ihre Zus. war (%):

Al	Cu	Fe	Ni	Mg	Ca	Si
97,49	1,28	0,55	—	—	Spur	0,43
96,98	1,75	0,53	—	—	Spur	0,52
95,60	3,08	0,50	—	—	Spur	0,39
96,66	0,16	1,70	0,97	0,06	—	0,07
—	0,15	1,79	0,93	—	—	0,06
95,81	0,12	2,54	0,48	0,21	—	0,07
—	0,16	2,63	0,42	0,20	—	0,08.

In Berührung mit einer als Elektrolyt wirkenden Fl. werden die verschiedenen Metalle einer solchen Legierung zu Polen einer kurz geschlossenen elektrischen Batterie und müssen sich gemäß der Größe ihres elektrischen Lösungsdruckes auflösen. Der Lösungsvorgang kommt für das einzelne Metall zum Stillstande, wenn der osmotische Druck der Metallsalzlsg. dem Lösungsdrucke des Metalles gleich wird. Eine Grenze würde bald erreicht sein, wenn die gebildeten Metallsalze beständig wären. Da aber meist nur Salze schwacher SS. — CO_2 oder schwache Pflanzensäuren — in Frage kommen, so erleiden sie bald eine hydrolytische Spaltung, die zur Ausfällung der Metalloxyde oder Oxydhydrate führt. Deshalb kommt der Lösungsvorgang theoretisch erst nach völliger Auflösung des Metalles zum Stillstande, wobei natürlich die oftmalige Erneuerung des Elektrolyten Voraussetzung ist. Diese ist aber bei Benutzung der Gefäße als Feldflaschen sichergestellt. Bei Ggw. verschiedener Metalle wird also zuerst das mit dem größten Lösungsdrucke gel., nach dessen Lsg. das mit dem zweitgrößten usw. Die angestellten Verss. entsprachen dieser Darst. Wegen der Einzelheiten der Erörterungen muß auf das Original verwiesen werden. Vff. folgern aus ihren Unterss., daß Al-Legierungen zur Herst. von Feldflaschen und Kochgeschirren gänzlich unbrauchbar sind; für derartige Zwecke sollte ein Al von möglichst hoher technischer Reinheit verwendet werden. Sollte das Fe in technischen Blechen nicht gänzlich aus-

geschlossen werden können, so dürften doch keineswegs Metalle, wie Ni und Cu, darin geduldet werden. Behördlich wird mit Recht für das verwendete Al ein Reingehalt von mindestens 98% vorgeschrieben; diese Forderung dürfte mit dem Fortschreiten der Technik eher noch erhöht werden. Im besonderen müßte noch verlangt werden, daß im Al weder Mg und Metalle von noch größerem Lösungsdrucke als dieses, noch auch solche von geringerem Lösungsdrucke als Fe enthalten wären. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **30**. 300—305. 15/10. [26/8.] 1915.) RÜHLE.

G. K. Burgess und **I. N. Kellberg**, *Elektrischer Widerstand und die kritischen Gebiete des reinen Eisens.* (Auszug.) Die Vff. haben den elektrischen Widerstand reinen Eisens zwischen 0 und 950° bestimmt. (Journ. Franklin Inst. **178**. 634—35. November 1914.) JUNG.

W. I. Baragiola, *Zur Reindarstellung von Uran und anderen Metallen.* Vf. weist im Anschluß an die Mitteilungen von LELY und HAMBURGER (Ztschr. f. anorg. Ch. **87**. 209; C. **1914**. II. 200) darauf hin, daß er bereits 1903 und 1904 als Assistent von W. A. KAHLBAUM Uran in ganz ähnlicher Weise dargestellt habe. — Ferner erwähnt Vf., daß reines *Kupfer*, welches mindestens zehnmal im Vakuum der Hg-Pumpe ganz langsam destilliert worden war, nur noch eine schwach rosa Farbe zeigte. Auch *Gold* hatte nach mehrfacher Dest. im Vakuum etwas von seiner gelben Farbe eingebüßt. KAHLBAUM vermutete, daß reines Cu gleich den anderen Metallen weißgrau sei. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **53**. 477—78. 26/8. 1915. Wädenswil.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

Frank Edwin Weston, *Die Darstellung von Äthylbromid.* Zu der k. Mischung von 1 Mol. absol. A., 5—10% W., 1 Mol. konz. H_2SO_4 und 5% Überschuß an H_2SO_4 gibt man 1 Mol. grob gepulvertes NaBr; dieses Gemisch erhitzt man zunächst im Wasserbade, dann im Sandbade in einem weithalsigen Kolben, der mit einem guten Kühler verbunden ist; das Ende des Kühlers taucht in das in der Vorlage befindliche W. Das Wasserbad wird langsam angeheizt; eine Steigerung der Temp. soll immer nur eintreten, wenn die B. des C_2H_5Br nachläßt. Das Prod. wird von der wss. Schicht getrennt, mit sehr verd. Na_2CO_3 und W. gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und destilliert. Ausbeute 80—90%. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1489—90. Oktober [23/7.] 1915. London. Regent Street. Polytechn. Chem. Abt.) FRANZ.

Hj. Mandal, *Beitrag zur Kenntnis der Äthylaminochromverbindungen.* Es sind nur wenige *Chromiake* und *Kobaltiake* bekannt, die im Komplex *aliphatische Monamine* anstatt NH_3 enthalten. Vf. untersuchte einige *äthylamin*haltige Chromiake. Verbb. der *Chloropurpureo*reihe, u. zwar *Chloropentaäthylaminochromiverbb.* wurden auf folgendem Wege erhalten. Sublimiertes $CrCl_3$ wurde unter starker Kühlung mit wasserfreiem Äthylamin behandelt. Beim Verdunsten der wss. oder alkoh. Lsg. des gebildeten roten Pulvers krystallisierte *Chloropentaäthylaminochromichlorid* aus; rot, ll. in W. Die Rkk. sind denen der Purpureochromoverbb. sehr ähnlich. *Chloroplatinat*, seidenglänzender, chamois gefärbter Nd. *$HgCl_2$*, *Kaliummercuribromid* und *-jodid* geben Ndd. der entsprechenden Doppelverbb. $K_2Cr_2O_7$ fällt das *Bichromat*, goldgelb. *Pikrat*, *Dithionat* und *Phosphormolybdänat* sind swl. Mit $K_4(CN)_6Fe$, $K_3(CN)_6Fe$, H_2SiF_6, $Na_4P_2O_7$, $(NH_4)_2C_2O_4$ wurde kein Nd. erhalten. Durch Fällen der konz. Chloridlsg. mit KJ oder KBr sind das Jodid, bezw. Bromid

dargestellt. Aus dem rohen Reaktionsprod. von $CrCl_3$ und $C_2H_5NH_2$ wurde mit konz H_2SO_4 ein saures *Sulfat* dargestellt; die Lsg. dieses Salzes gibt mit KJ einen Nd. von braunen, metallglänzenden Krystallen. Durch Behandeln des Chlorids mit Ag_2O gelangt man in die den *Roseo*verbb. analoge *Aquopentaäthylaminochromireihe.* Diese Verbb. geben mit $K_3(CN)_6Fe$ ein krystallinisches, unl. Ferricyanid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48.** 2055—57. 11/12. [5/11.] 1915. Lab. d. Univ. Upsala.) SCHÖNFELD.

Carl Neuberg, unter Mitwirkung von **W. Oertel** und **B. Rewald**, *Über die Umwandlung der Zucker in Methylglyoxal.* Zu den früher (vergl. NEUBERG und REWALD, Biochem. Ztschr. **71.** 144; C. **1915.** II. 882) bereits daraufhin untersuchten Zuckern tritt noch das *Dioxyaceton*; 2 g davon wurden mit 100 ccm 10%ig. NH_3 und 6 ccm Phenylhydrazin in der Druckflasche erwärmt. Nach 5 Stunden hatten sich bereits 3,8 g *Methylglyoxalosazon*, $C_{15}H_{16}N_4$, abgeschieden, das nach dem Umkrystallisieren F. 147—148° ergab. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1915.** 607—16. Berlin-Dahlem. Chem. Abt. des Kaiser WILHELM-Inst. für experimentelle Therapie.) RÜHLE.

Karl Lederer, *Darstellung aromatischer Tellurverbindungen.* Der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48.** 1346; C. **1915.** II. 784) hat bei der Einw. von Telluridihalogeniden auf Phenylmagnesiumbromid neben dem Diphenylditellurid das Diphenyltellurid erhalten. In analoger Weise werden die o- und p-Tolylverbb. dargestellt; die entsprechenden Ditelluride werden nur in harziger Form gewonnen. ROHRBAECH (LIEBIGS Ann. **315.** 9; C. **1901.** I. 688) hat ein Anisol- u. Phenetoltellurid durch Reduktion der entsprechenden Chloride mittels Zn in Bzl. dargestellt. Dieselbe Verb. erhielt der Vf. durch Reduktion der Chloride mittels Natriumbisulfid. Die von ROHRBAECH reduzierten Chloride wurden von RUST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30.** 2828; C. **98.** I. 124) durch Einw. von Tellurtetrachlorid auf Anisol, bezw. Phenetol erhalten und von ROHRBAECH als p-Verbb. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot TeCl_2$, bezw. $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot TeCl_2$ formuliert. Nach der Ansicht des Vfs. entstehen bei der Einw. von $TeCl_4$ auf Phenetol das Di-p-phenetyltelluroniumdichlorid und auf Anisol die entsprechende Anisylverb. ROHRBAECH erhielt beim Erhitzen des Dichlorids der Phenetylverb. im Rohr auf 200° neben Tellur ein bei 212—215° sd. Öl; denselben Siedepunkt besitzt das p-Chlorphenetol. Bei der Einw. von Telluridibromid auf p-Anisylmagnesiumbromid erhielt der Vf. eine ganz andere Verb.; die von ROHRBAECH u. RUST dargestellten Verbb. sind keine p-substituierten Derivate; höchst wahrscheinlich sind sie Methylenverbb. von der Form $(C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2)_2TeCl_2$. Kocht man nämlich die von ROHRBAECH dargestellte Telluridverb. mit CH_3J und führt das erhaltene Jodid in das Pikrat über, so erhält man eine Telluroniumverb., die neben dem Anisolradikal zwei Methylgruppen enthält. Die von dem Vf. kürzlich beschriebenen $HgCl_2$- und $HgBr_2$-Doppelsalze des Di-p-anisyltellurids waren Derivate des von ROHRBAECH dargestellten Tellurids; es handelt sich hier demnach nicht um p-Anisylverbb. — *Di-p-tolyltellurid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2Te$. Aus p-Tolylmagnesiumbromid in Ä. mittels $TeBr_2$ oder TeJ_2 neben dem entsprechenden Ditellurid. Zur Reinigung führt man das rohe Tellurid in das Dibromid über und reduziert letzteres in W. mittels Natriumsulfit. F. 69—70°, $Kp._{18}$ 211—212°. — *Di-o-tolyltellurid.* Aus o-Tolylmagnesiumbromid in Ä. mittels $TeBr_2$ oder $TeCl_2$ neben dem entsprechenden Ditellurid. Die Isolierung u. Reinigung erfolgt über das Dibromid. F. 37—38°; $Kp._{15}$ 202—203°. — *Dianisoltellurid.* Man erwärmt $TeCl_4$ mit Anisol auf dem Wasserbade, löst das Reaktionsprod. in NaOH und reduziert nach der Entfernung des überschüssigen Anisols mit Natriumhydrosulfit. Dunkelrote, metallglänzende Nadeln aus PAe., F. 50°. — *Diphenetoltellurid.* Man erhitzt $TeCl_4$ mit Phenetol auf dem Wasserbade, löst das Reaktionsprod. in NaOH und reduziert

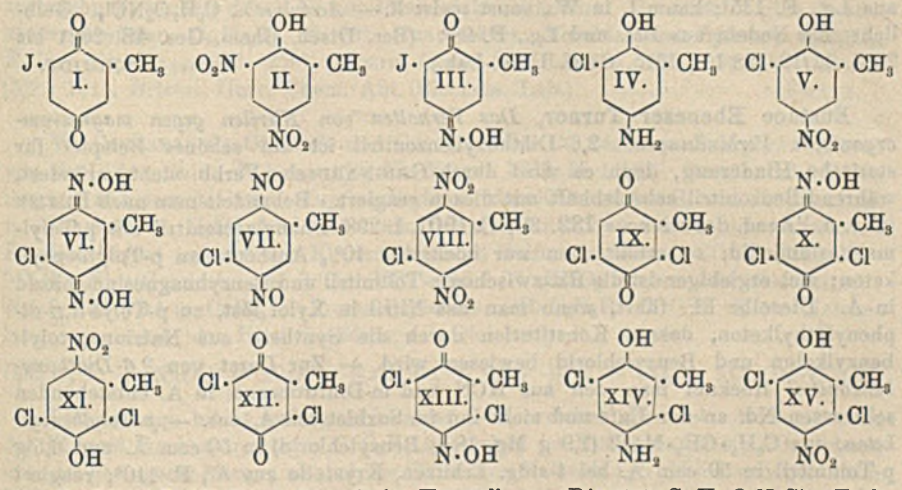
nach Entfernung des überschüssigen Phenetols mit Natriumhydrosulfit. Orangegelbe Blättchen aus A., F. 64°. — Kocht man das Dianisoltellurid mit CH_3J und setzt das Reaktionsprod. in wss. Lsg. mit Pikrinsäure um, so erhält man ein Pikrat $C_7H_8O \cdot Te(CH_3)_2$, $C_6H_3O_7N_3$, das sich aus A. in gelben, bei 126—127° schmelzenden Krystallen abscheidet. In dieser Verb. dürfte ein *Anisoldimethyltelluroniumpikrat* vorliegen. Die Abspaltung eines Anisolradikals spricht dafür, daß das Tellur aliphatisch gebunden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 2049—55. 11/12. [11/10.] 1915. Brüssel.) SCHMIDT.

Frédéric **Reverdin**, *Nitrierung des Diäthyl-m-phenetidins.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 278—82. 20/5. 1915. — C. **1915**. II. 1185.) DÜSTERBEHN.

F. **Kehrmann**, *Zur Stereochemie der Chinonoxime. VII. Über die Monoxime der 3-Halogentoluchinone.* (Mit F. **Mußmann** und C. **Facchinetti**.) (Fortsetzung von LIEBIGS Ann. **310**. 89; C. **1900**. I. 253) KEHRMANN und MUSZMANN haben das Monoxim des 3-Jodtoluchinons (I.) durch Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat auf das Chinon in A. dargestellt und durch Überführung in das Dinitro-o-kresol (II.) nachgewiesen, daß ihm die Formel III. zukommt. Es konnte weder ein Dioxim dargestellt werden, noch ließen sich raumisomere Formen beobachten. In analoger Weise lassen sich das 3-Chlortoluchinon und das 3-Bromtoluchinon in Oxime überführen. Auch hier entstehen ausschließlich die begünstigten Monoxime (entsprechend Formel III.); die Acetylderivate der letzteren existieren in je zwei, wahrscheinlich raumisomeren Formen, von welchen jeweils das eine, als äußerst labil, nicht in reinem Zustande erhalten werden kann. Eine Oximierung des zweiten Chinonsauerstoffs gelingt nicht.

3-Chlortoluchinon (entsprechend Formel I.). Man läßt auf o-Kresol in Eg. die für die B. von Dichlorkresol berechnete Menge Cl einwirken und oxydiert das erhaltene Dichlorkresol in Eg. mit einer Lsg. von $Na_2Cr_2O_7$ in 60%ig. Essigsäure. — *3-Chlortoluchinonoxim.* $C_7H_6O_2NCl$ (entsprechend Formel III.). Aus dem Chinon in A. mittels salzsauren Hydroxylamins in W. auf dem Wasserbade. Hellgelbe Blättchen aus A.; wl. in W. und sd. Lg., ll. in A., Bzl., Eg.; l. in verd. Laugen mit grünlichgelber Farbe. — *Acetylderivat*, $C_9H_8O_3NCl$. Aus dem Oxim mittels Essigsäureanhydrid und Na-Acetat. Es wird beim Umkrystallisieren aus Lg. in zwei Formen erhalten, nämlich hellgelben Nadeln vom F. 72° und bernsteingelben Prismen vom F. 62°. Nur die ersten lassen sich in reinem Zustande gewinnen und scheinen demnach die stabilere Modifikation zu sein. — *Aminochlorkresol* (IV.). Aus dem Oxim in A. mittels $SnCl_2$ + konz. HCl. Fast farblose Nadeln (aus Bzl.), F. 137°; l. in W., A., Ä., bräunt sich an der Luft. — *HCl-Salz.* Farblose Blätter. — *Nitrochlorkresol*, $C_7H_6O_3NCl$ (V.). Aus dem Oxim mittels verd. HNO_3 (D. 1,1). Hellgelbe Prismen aus Lg., F. 122°; kaum l. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Eg., Lg.; l. in verd. Laugen. — *3-Bromtoluchinon.* Aus Dibrom-o-kresol analog dem Chlortoluchinon. Orangegelbe Nadeln aus A.; F. 93,5°. — *3-Bromtoluchinonmonoxim.* Gelbe Blätter aus Bzl. Durch Acetylieren entstehen zwei *Acetylderivate*, von welchen das allein einheitlich zu erhaltende stabilere bei 74°, das andere noch unreine bei 71° schmilzt. — *Aminobromkresol*, C_7H_8ONBr (entsprechend Formel IV.). Bei der Reduktion des Oxims mittels $SnCl_2$ + HCl. Fast farblose Nadeln aus Bzl., F. 142°. — $C_7H_8ONBr \cdot HCl$. Farblose Nadeln, ll. in W. — *Acetylderivat.* Farblose Nadeln aus Bzl., F. 165°. — *Nitrobromkresol*, $C_7H_4O_3NBr$ (entsprechend Formel V.). Aus dem Oxim mit verd. HNO_3 (D. 1,1) oder aus dem p-Nitro-o-kresol in Eg. mittels Br. Citronengelbe Prismen aus Lg., F. 120,5°; ll. in organischen Solvenzien; ll. in verd. Laugen. — *Dinitro-o-kresol* (II.). Aus dem Bromtoluchinonoxim mittels HNO_3 (D. 1,2) auf dem Wasserbade.

VIII. Über das Dioxim des 4-Chlortoluchinons und die Monoxime des 4,6-Dichlortoluchinons und des 3,6-Dichlortoluchinons (Mit **Giuseppe Silva** und **Cornelius Kèleti.**) Im Anschluß an die Unterss. von KEHRMANN, RUST und TICHVINSKY (LIEBIGS Ann. **303.** 1; C. **98.** II. 1262) wird das 4-Chlortoluchinondioxim und die Einw. von Hydroxylamin auf das 4,6-Dichlortoluchinon untersucht, sowie in Fortführung der oben beschriebenen Arbeiten von FACCHINETTI das 3-Chlortoluchinon durch Anlagerung von HCl in das 3,6-Dichlortoluchinon übergeführt u. dessen Oximierung studiert. Als gemeinsames Resultat aller bisherigen Arbeiten ist hervorzuheben, daß sich ganz allgemein die Oximierungsregel der Chinone bestätigt hat. Ein neuer Fall von Raumisomerie wurde nicht aufgefunden. — *4-Chlortoluchinondioxim* (VI.). Aus den beiden Modifikationen des 4-Chlortoluchinons in sd. A. mit salzsaurem Hydroxylamin unter zeitweiser Neutralisation der entstehenden HCl durch Soda. Hellgelbe Krystallkörner aus Alkohol und Essigsäure, bräunt und zers. sich gegen 240°; unl. in W.; l. in NaOH mit rötlichgelber Farbe.



— *Na-Salz.* Goldgelbe, prismatische Krystalle. — *Diacetat,* $C_{11}H_{11}O_4N_2Cl$. Farblose Prismen aus Eg., zersetzt sich bei etwa 185° nach vorhergegangener Braunfärbung. — *Diaminochlortoluol,* $C_7H_9N_2Cl$. Aus dem Dioxim mittels $SnCl_2$, HCl u. Alkohol. — *Dichlorhydrat,* $C_7H_9N_2Cl \cdot 2HCl$. Fast farblose Krystalle. — *Diacetat,* $C_{11}H_{13}O_2N_2Cl$. Farblose Nadeln aus A. — *Dinitrosochlortoluol* (VII.). Aus dem Oxim in verd. alkal. Lsg. mittels einer alkal. Ferricyankaliumlsg. Citronengelbes Pulver; zers. sich gegen 163—165°; unl. in W., unl. in Laugen; läßt sich nicht ohne Zers. umkrystallisieren; geht durch Reduktionsmittel zunächst in das Dioxim und dann in das Diamin über. — *Dinitrochlorkresol* (VIII.). Beim Erwärmen der Dinitrosoverb. mit konz. HNO_3. Gelbe Prismen aus Lg., F. 107°. — *4,6-Dichlortoluchinon* (IX.). Man führt das 4-Chlortoluchinon mittels HCl in das Dichlortoluhydrochinon über und oxydiert dieses in 50%ig. Essigsäure mit $Na_2Cr_2O_7$. Bei dieser Reaktionsfolge entstehen als Nebenprodd. die entsprechenden Trichlorderivate. Goldgelbe, blätterige Krystalle aus A., swl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Eg. — *4,6-Dichlortoluchinonoxim* (X.). Aus dem Chinon in A. mittels salzsauren Hydroxylamins in wenig W. auf dem Wasserbade. Hellgelbe Nadeln. — *Benzoylderivat,* $C_{14}H_9O_3NCl_2$. Krystalle aus A., F. 154°. — *Dichlornitro-m-kresol* (XI.). Aus dem Oxim mittels verd. HNO_3 (D. 1,1) auf dem Wasserbade. Hellgelbe Nadeln aus Lg., F. 128°; zers. sich bei wenig höherer Temp. — Bei der Reduktion des Oxims mit $SnCl_2$ + HCl entsteht 4,6-Dichlorhydrotoluchinon. — *3,6-Dichlortoluchinon* (XII.).

Aus 3-Chlortoluchinon analog dem 4,6-Dichlortoluchinon neben etwas Trichlorderivat. Goldgelbe Prismen mit Krystallalkohol aus A., F. 67°. Aus der heiß gesättigten alkoh. Lsg. dieser Prismen krystallisieren alkoholfreie, luftbeständige Blätter, die bei 76° schm. und bei längerem Verweilen in der Mutterlauge verschwinden, um durch Prismen ersetzt zu werden; wl. in W., sll. in A., Eg., Bzl. — *3,6-Dichlortoluhydrochinon*, $C_7H_6O_2Cl_2$. Aus dem Chinon in A. mittels SO_2. Nadeln, F. 85°. — *Diacetat*, $C_{11}H_{10}O_4Cl_2$. Prismen oder Nadeln aus A., F. 110,5°. — *3,6-Dichlortoluchinonoxim* (XIII.). Aus dem Chinon mittels salzsaurer Hydroxylamins in wss.-alkoh. Lsg. in Ggw. von Soda. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 135°; zers. sich gleich nach dem Schmelzen; kaum l. in W., ll. in A., Ä., Bzl., wl. in Lg. — *Acetylverb.*, $C_9H_7O_3NCl_2$. Rhombische (JERSCHOFF) Prismen aus Bzl., F. 85°. — *Dichloraminokresol* (XIV.). Aus dem Oxim in A. mittels $SnCl_2$ + konz. HCl. Nadeln aus Bzl., F. 128°. — *Diacetylverb.* Nadeln, F. 129°; ll. — *Dichlornitrokresol* (XV.). Aus dem Oxim mittels verd. HNO_3 (D. 1,1). Hellgelbe Krystalle aus Lg., F. 135°; kaum l. in W., sonst meist ll. — *Acetylverb.*, $C_9H_7O_4NCl_2$. Gelblichweiße Nadeln aus Bzl. und Lg., F. 98°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 2021 bis 2035. 11/12. [28/10.] 1915. Genf. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Eustace Ebenezer Turner, *Das Verhalten von Nitrilen gegen magnesiumorganische Verbindungen.* 2,6-Diäthoxybenzonitril ist ein schönes Beispiel für sterische Hinderung, denn es wird durch GRIGNARDsche Verbb. nicht verändert, während Benzonitril sehr lebhaft mit diesen reagiert. Behandelt man nach BLAISE (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 38; C. **1901**. I. 298) Phenylacetonitril mit p-Tolylmagnesiumjodid, so erhält man nur höchstens 10% Ausbeute an p-Tolylbenzylketon; viel ergiebiger ist die Rk. zwischen p-Tolunitril und Benzylmagnesiumchlorid in Ä. Dieselbe Rk. führt, wenn man das Nitril in Xylol löst, zu p-Tolyl-α,β-diphenyläthylketon, dessen Konstitution durch die Synthese aus Natrium-p-tolylbenzylketon und Benzylchlorid bewiesen wird. — Zur Darst. von *2,6-Diäthoxybenzonitril* trocknet man den aus KCN und m-Dinitrobenzol in A. entstehenden schwarzen Nd. an der Luft und zieht ihn im Soxhlet mit Ä. aus. — *p-Tolylbenzylketon*, aus $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$ (1,9 g Mg, 18 g Benzylchlorid) in 50 ccm Ä. und 6,5 g p-Tolunitril in 50 ccm Ä. bei 4-stdg. Erhitzen, Krystalle aus A., F. 110°; reagiert nicht mit Phenylhydrazin; *Oxim*, F. 124°. — *Verb.* $C_{29}H_{28}N_2$, aus 2 g p-Tolylbenzylketon in A. und 2 g Semicarbazidhydrochlorid in W. bei 3-stdg. Erhitzen auf 180°, gelbe Nadeln aus A., F. 181°, wl., unl. in verd. SS., reagiert nicht mit Br in Chlf.; bei Zusatz von W. zur gelben Lsg. in H_2SO_4 tritt Entfärbung und B. von p-Tolylbenzylketon ein. — *p-Tolyl-α,β-diphenyläthylketon*, $C_{22}H_{20}O$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aus $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$ in Ä. und p-Tolunitril in Xylol bei 6—7-stdg. Erhitzen oder aus 0,23 g Na in 10 ccm A., 2,1 g p-Tolylbenzylketon und 1,27 g Benzylchlorid bei 1-stdg. Erhitzen, farblose Nadeln aus A., F. 90°, unl. in W., l. in organischen Fll., unl. in SS., Alkalien, gibt keine Ketonderivate, entfärbt weder Br, noch $KMnO_4$. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1459 bis 1464. Oktober [27/7.] 1915. London. Univ. GOLDSMITHS College.) FRANZ.

Douglas Arthur Clibbens und **Maximilian Nierenstein**, *Die Einwirkung von Diazomethan auf einige aromatische Säurechloride.* Aromatische Säurechloride geben mit Diazomethan Chlormethylketone; aus o-Acetoxyacylchloriden wurden Cumaranone erhalten, die durch Abspaltung von Acetylchlorid aus den nicht zu isolierenden o-Acetoxychlormethylketonen entstehen. — *ω-Chloracetophenon*, C_8H_7OCl, aus je 1 Mol. Benzoylchlorid und Diazomethan in Ä., Blättchen aus PAe., F. 58 bis 59°, Kp.$_{14}$ 139—141°. — *ω-Bromacetophenon*, C_8H_7OBr, aus Benzoylbromid und Diazomethan in Ä., Nadeln aus PAe., F. 51°, Kp.$_{18}$ 135°. — *Benzylchlormethyl-*

keton, $C_9H_9OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$, aus Phenylacetylchlorid und Diazomethan, Nadeln aus Chlf., F. 72—73°, Kp.$_{17}$ 159—161°. — *β-Phenyläthylchlormethylketon*, $C_{10}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$, aus Phenylpropionylchlorid, Nadeln aus Bzl., F. 84—85°, Kp.$_{11-12}$ 153—156°. — *Anisylchlormethylketon*, $C_9H_9O_2Cl = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$, aus Anisylchlorid, Nadeln aus A., F. 104—105°, Kp.$_{16-18}$ 179 bis 181°. — *Cumaranon*, $C_8H_6O_2$, aus o-Acetoxybenzoylchlorid, Nadeln aus A., F. 101 bis 102°, Kp.$_{15-17}$ 152—154°. — *2-Acetoxy-4-methoxybenzoesäure*, Würfel aus A., F. 145—147°, gibt beim Erwärmen mit PCl_5 *2-Acetoxy-4-methoxybenzoylchlorid*, $C_{10}H_9O_4Cl$, Nadeln aus PAe., F. 81—82°, Kp.$_{10-12}$ 35—40°, das mit Diazomethan *3-Methoxycumaranon*, $C_9H_8O_3$, farblose Nadeln aus A., F. 125°, Kp.$_{11-12}$ 182—184°, liefert. — *β-Resorcylsäure* stellt man durch dauerndes Einleiten von CO_2 in die erhitzte Lsg. von $NaHCO_3$ und Resorcin dar, Krystalle aus W., F. 216—217° (CO_2-Entw.).

Mit **Arthur Geake.** Triphenylcarbinol, Benzhydrol, Benzylalkohol und Benzoylcarbinol werden durch Diazomethan nicht verändert. Benzilsäure gibt *Benzilsäuremethylester*, $C_{15}H_{14}O_3$, F. 76°, Mandelsäure *Mandelsäuremethylester*, $C_9H_{10}O_3$, F. 51—53°, Kp.$_{762}$ 257—259°. (Journ. Chem. Soc. London **107.** 1491—94. Oktober [3/9.] 1915. Bristol. Univ. Chem. Abt. Biochem. Lab.) FRANZ.

W. Oechsner de Coninck und **Gérard**, *Über die basischen Salicylate.* (Forts. von Bull. Soc. Chim. de France [4] **17.** 232; C. **1915.** II. 1100.) Gewöhnliche HNO_3 reagiert mit dem *basischen Kupfersalicylat* in der Kälte unter B. von Kupfernitrat u. Salicylsäure. H_2SO_4 bildet mit dem wasserfreien oder wasserhaltigen basischen Kupfersalicylat wasserfreies Kupfersulfat und Sulfosalicylsäure, $COOH \cdot C_6H_3(OH) \cdot SO_3H$. Ein Gemisch von 3 Tln. HBr und 1 Tl. HNO_3 verwandelt das basische Kupfersalicylat in $CuBr_2$ u. Bromsalicylsäure, $OH \cdot C_6H_3Br \cdot COOH$. Konz. Natronlauge reagiert in der Hitze im Sinne der Gleichung:

$$C_7H_4O_3Cu + NaOH + 10O = NaHCO_3 + CuO + C + CO_2 + 2COOH \cdot COOH.$$

Lithionlauge bildet anfangs schwarzes CuO, welches aber beim Konzentrieren der Fl. und Kochen in blaues CuO_2H_2 übergeht; im Filtrat findet sich Oxalsäure, aber in geringerer Menge, als bei der Einw. von Natronlauge. Wird weniger konz. Lithionlauge verwendet, so entsteht neben Oxalsäure auch Ameisensäure:

$$C_7H_4O_3Cu + LiOH + H_2O + 12O =$$
$$LiHCO_3 + CuO_2H_2 + COOH \cdot COOH + H \cdot COOH + 3CO_2.$$

15 ccm Ä. zers. 0,6910 g *neutrales Kupfersalicylat*, $(C_7H_5O_3)_2Cu \cdot 4H_2O$, in $^1/_4$ Stde. bei 15,4° zu etwa 33%. — *Basisches Bleibromsalicylat* zerfällt beim Befeuchten mit W. und vorsichtigem Glühen in Bromphenol und Bleicarbonat. — *Normales Magnesiumsalicylat*, $(C_7H_5O_3)_2Mg \cdot 4H_2O$, geht beim Erhitzen auf dem Wasserbade in das Monohydrat über; bei der trocknen Dest. zers. sich dieses Salz in MgO u. Salicylsäure, ohne ein basisches Salz zu bilden. — *Normales Wismutsalicylat*, $(C_7H_5O_3)_3Bi_2O_3$, zers. sich, wenn es in trockenem Zustande der Dest. unterworfen wird, unter teilweiser Verkohlung in CO_2 und Phenol, ohne ein basisches Salz zu bilden. Die Zers. beginnt bei 150°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17.** 282—85. 20/5. [7/6.] 1915. Montpellier. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

Frederick Daniel Chattaway und **Ernest Vonderwahl**, *Polymorphe Phthalylhalogensubstituiertephenyl- und -tolylhydrazide* (vgl. Journ. Chem. Soc. London **99.** 2260; C. **1912.** I. 573). Der Krystallhabitus der beschriebenen Hydrazide hängt von der Zahl und der Stellung eingetretener Halogenatome, nicht von der Natur des Halogens ab; drei Hydrazide sind polymorph. — *Phthalyl-o-chlorphenylhydrazid*,

$C_{14}H_9O_2N_2Cl = C_6H_4<(CO)_2>N \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$, aus Phthalsäureanhydrid u. o-Chlorphenylhydrazin in A. beim Eindampfen der Lsg. und kurzen Erhitzen auf 100°, gelbliche Tafeln aus A., F. 221°, wl. in sd. Toluol, Eg. — *Phthalyl-o-bromphenylhydrazid*, $C_{14}H_9O_2N_2Br$, gelbliche Tafeln aus A., F. 212°, wl. in sd. Toluol, Eg. — *Phthalyl-o-jodphenylhydrazid*, $C_{14}H_9O_2N_2J$, gelbliche, haarähnliche Nadeln oder hellgelbe, rhombische Tafeln aus Toluol, F. 144—145°, ll. in sd. Eg., Toluol, A. — *Phthalyl-m-chlorphenylhydrazid*, $C_{14}H_9O_2N_2Cl$, gelbliche, haarähnliche Prismen aus A., F. 180°. — *Phthalyl-m-bromphenylhydrazid*, $C_{14}H_9O_2N_2Br$, gelbliche, feine Prismen aus A., F. 208°. — *Phthalyl-m-jodphenylhydrazid*, $C_{14}H_9O_2N_2J$, feine, gelbe Prismen aus A., F. 232°; die m-Verbb. sind swl. in A., wl. in sd. Eg., Toluol. — *Phthalyl-p-jodphenylhydrazid*, $C_{14}H_9O_2N_2J$, hellgelbe Prismen aus A., F. 193,5°, wl. in sd. A., Eg., Toluol. — *Phthalyl-2,6-dibromphenylhydrazid*, $C_{14}H_8O_2N_2Br_2$, gelbliche, mkr. Prismen aus Toluol, F. 203°, die sich unter Toluol in farblose, sechsseitige, rhombische Tafeln verwandeln, die bei 190° wieder in die gelbe Form übergehen, wl. in sd. A., l. in sd. Eg., Toluol; die Lsgg. sind hellgelb. — *Phthalyl-3,5-dibromphenylhydrazid*, $C_{14}H_8O_2N_2Br_2$, gelbliche, haarfeine Prismen aus A., F. 268°, swl. in sd. A., wl. in sd. Toluol, Eg. — *Phthalyl-3,4-dibromphenylhydrazid*, $C_{14}H_8O_2N_2Br_2$, kleine, gelbliche Nadeln aus A., F. 206°, wl. in sd. A., l. in sd. Toluol, Eg. — *Phthalyl-2,4-dichlorphenylhydrazid*, $C_{14}H_8O_2N_2Cl_2$, gelbliche, haarfeine Prismen aus A., F. 206°. — *Phthalyl-2,4-dibromphenylhydrazid*, $C_{14}H_8O_2N_2Br_2$, gelbliche, haarfeine Prismen aus A., F. 224°. — *Phthalyl-2-chlor-4-bromphenylhydrazid*, $C_{14}H_8O_2N_2ClBr$, gelbliche, haarfeine Prismen aus A., F. 210°. — *Phthalyl-4-chlor-2-bromphenylhydrazid*, $C_{14}H_8O_2N_2ClBr$, gelbliche, haarfeine Prismen aus A., F. 211°; die 2,4-Verbb. sind wl. in sd. A., zl. in sd. Eg., Toluol.

2,4,6-Tribromphenylhydrazin, aus diazotiertem 2,4,6-Tribromanilin in 1 Tl. konz. H_2SO_4 u. 7 Tln. Eg. beim Eingießen in eine Lsg. von $SnCl_2$ in konz. HCl, weiße Nadeln aus PAe., F. 146°, oxydiert sich an der Luft leicht zu 1,3,5-Tribrombenzol. — *Phthalyl-2,4,6-tribromphenylhydrazid*, $C_{14}H_7O_2N_2Br_3$, fast farblose, kurze Prismen aus A., F. 205°. — *Phthalyl-2,4,6-trichlorphenylhydrazid*, $C_{14}H_7O_2N_2Cl_3$, fast farblose, kurze Prismen aus A., F. 191°. — *Phthalyl-2,6-dichlor-4-bromphenylhydrazid*, $C_{14}H_7O_2N_2Cl_2Br$, gelbliche, dicke, rhombische Tafeln aus A., F. 188°. — *Phthalyl-2,4-dichlor-6-bromphenylhydrazid*, $C_{14}H_7O_2N_2Cl_2Br$, gelbliche, dicke Prismen aus A., F. 193°. — *Phthalyl-4-chlor-2,6-dibromphenylhydrazid*, $C_{14}H_7O_2N_2ClBr_2$, gelbliche, dicke Prismen aus A., F. 217°. — *Phthalyl-6-chlor-2,4-dibromphenylhydrazid*, $C_{14}H_7O_2N_2ClBr_2$, gelbliche, dicke Tafeln aus A., F. 195°; die Trihalogenverbb. sind swl. in sd. A., wl. in sd. Eg., Toluol. — *Phthalyl-3,5-dibrom-o-tolylhydrazid*, $C_{15}H_{10}O_2N_2Br_2$, farblose, feine Prismen aus A., F. 236°, swl. in sd. A., wl. in sd. Toluol, Eg. — *Phthalyl-3,5-dibrom-p-tolylhydrazid*, $C_{15}H_{10}O_2N_2Br_2$, gelbliche, lange Nadeln aus Eg., F. 196°, die sich unter Eg. in kurze Prismen verwandeln. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1503—9. Okt. [1/10.] 1915. Oxford. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

Karl Steiner, *Einige Chlorierungsversuche mit Antimonpentachlorid.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie **36**. 269; C. **1915**. II. 192.) Es wurde die Einw. von $SbCl_5$ auf Benzophenon, Benzil und 1,2-Naphthochinon, sowie das Verhalten des $SbCl_5$ bei Ggw. eines Verdünnungsmittels (Tetrachloräthan) untersucht. — Die Einw. von *$SbCl_5$* auf *Benzophenon* ergab *Hexachlorbenzol* u. *Perchlorbenzophenon*, $C_{13}OCl_{10}$, farblose Nädelchen, F. 318°, ferner geringe Mengen *Perchlorbenzoesäure*, $C_7HO_2Cl_5$, F. 201°. — *Benzil* liefert mit $SbCl_5$ eine blaue Lsg, die in Rot übergeht. Die Reaktionsprodd. enthielten geringe Menge S., vermutlich Perchlorbenzoesäure, und Perchlorbenzol. — *1,2-Naphthochinon* liefert mit $SbCl_5$ *Tetrachlorphthalsäure* und *Perchlornaphthochinon.* — Bei der Einw. von $SbCl_5$ auf *organische SS.* wird CO_2 abgespalten. *Benzoesäure* liefert mit $SbCl_5$ chlorierte Benzoesäuren u. viel Perchlor-

benzol. Auch Benzoylchlorid liefert die gleichen Prodd.; Pentachlorbenzoesäure konnte nicht isoliert werden. — *Phthalsäure* liefert chlorierte Benzoesäuren und Hexachlorbenzol, aber keine Tetrachlorphthalsäure. — *Benzoylbenzoesäure* liefert mit $SbCl_5$ hauptsächlich *Perchlorbenzoylbenzoesäure* und *1,2,3,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon*, sowie *Tetrachlorphthalsäure* und Hexachlorbenzol. — Die energische Einw. von $SbCl_5$ läßt sich durch die Ggw. eines Verdünnungsmittels (*Tetrachloräthan*) bedeutend abschwächen. *Anthrachinon* liefert mit $SbCl_5$, verd. mit Tetrachloräthan, nach 8—10 Stdn. in der Hitze, hauptsächlich *1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon*. (Monatshefte f. Chemie **36**. 825—29. 4/11. [1/7.] 1915. Chem. Lab. Dtsch. Univ. Prag.)
SCHÖNFELD.

Henry Wren und **Charles James Still**, *Untersuchungen in der Diphenylbernsteinsäurereihe.* Teil II. *Einige Derivate der optisch-aktiven Diphenylbernsteinsäuren.* (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London **107**. 444; C. **1915**. II. 128.) *d-Diphenylbernsteinsaures Barium*, $Ba \cdot C_{16}H_{12}O_4$, Prismen mit $5H_2O$ aus W., bei 7° löst sich 1 Tl wasserfreies Salz in 330 Tln. W. — *d-Diphenylbernsteinsäuremethylester*, $C_{18}H_{18}O_4$, mit Methylalkohol und H_2SO_4 dargestellt, Tafeln aus Methylalkohol, F. 165—166°, ll. in Aceton, Chlf., l. in Ä., CS_2, swl. in k. Methylalkohol, $[\alpha]_D^{16,2} = +341,9°$ (c = 1,0820 in Aceton), $[\alpha]_D^{15,8} = +376,8°$ (c = 1,0615 in Chlf.), beim Kochen mit wss. KOH erfolgt teilweise Racemisierung. — *l-Diphenylbernsteinsäuremethylester*, $C_{18}H_{18}O_4$, F. 165—166°, $[\alpha]_D^{15,6} = -342,1°$ (c = 1,3505 in Aceton), $[\alpha]_D^{14,2} = -365,3°$ (c = 1,6095 in Essigester), $[\alpha]_D^{13,6} = -431,8°$ (c = 1,3315 in CCl_4). — *d,l-Diphenylbernsteinsäuremethylester*, $C_{18}H_{18}O_4$, rhombische Tafeln aus Methylalkohol, F. 173,5—174°, ll. in Chlf., l. in Aceton, Bzl., zl. in sd. A., wl. in sd. Ä. — *Mesodiphenylbernsteinsäuremethylester*, $C_{18}H_{18}O_4$, Nadeln aus A., F. 218,5—219,5°, ll. in Chlf., sd. Bzl., zl. in Aceton, wl. in sd. A., Ä., swl. in PAe. — Die B. der Äthylester erfolgt viel schwieriger und bleibt unvollständig. — *l-Diphenylbernsteinsäureäthylester*, $C_{20}H_{22}O_4$, rechtwinklige Tafeln aus A., F. 104—105°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., sd. A., zl. in PAe., $[\alpha]_D^{15,4} = -279,7°$ (c = 1,4265 in Aceton), $[\alpha]_D^{16} = -357,4°$ (c = 1,5795 in CCl_4). — *d-Diphenylbernsteinsäureäthylester*, $C_{20}H_{22}O_4$, F. 104—105°, $[\alpha]_D^{18,6} = +305,5°$ (c = 2,057 in Chlf.); bei der Hydrolyse mit sd., wss.-alkoh. KOH tritt teilweise Racemisierung und B. kleiner Mengen Mesosäure ein. — Na-Salz des *sauren d-Diphenylbernsteinsäureäthylesters*, $Na \cdot C_{18}H_{17}O_4$, Blättchen mit $4H_2O$ aus W., zers. sich bei 170°, swl. in k. W. — *Saurer l-Diphenylbernsteinsäureäthylester*, $C_{18}H_{18}O_4$, weißes Pulver aus PAe., F. 113,5—114,5°, sll. in Aceton, ll. in A., $[\alpha]_D^{16,5} = -328,7°$ (c = 1,4496 in Aceton), $[\alpha]_D^{16,8} = -315,6°$ (c = 0,5292 in A.), $[\alpha]_D^{13} = -386,4°$ (c = 0,6392 in CCl_4). — *l-Diphenylbernsteinsäureanhydrid*, $C_{16}H_{12}O_3$, aus der S. und Acetylchlorid bei 30°, Prismen aus PAe. + Bzl., F. 105,5—105,6° nach vorherigem Erweichen, ll. in Bzl., Chlf., Ä., wl. in A., sd. PAe., $[\alpha]_D^{17,4} = -287,7°$ (c = 1,6284 in Bzl.), $[\alpha]_D^{20,4} = -247,6°$ (c = 1,2985 in CCl_4); bei Einw. von W. oder A. erfolgt teilweise Racemisierung. — *d-Diphenylbernsteinsäureanhydrid*, $C_{16}H_{12}O_3$, aus der S. und Acetylchlorid bei 30° oder $SOCl_2$ bei 60°, F. 105,5—106,5° nach vorherigem Erweichen, $[\alpha]_D^{16,5} = +286,2°$ (c = 1,2210 in Bzl.), $[\alpha]_D^{20,2} = +246,0°$ (c = 1,3965 in Chlf.); bei Einw. von W. erfolgt teilweise Racemisierung unter B. einer kleinen Menge Mesosäure. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1449—59. Okt. [6/8.] 1915. Belfast. Munic. Techn. Inst.)
FRANZ.

K. v. Auwers, **R. Hinterseber** und **W. Treppmann**, *Über einfache hydroaromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Ketone.* Die in vorliegender Arbeit behandelten Verbb. sind größtenteils bereits bekannt. Ihre physikalischen Eigenschaften und besonders ihr optisches Verhalten wird an möglichst reinen Präparaten bestimmt. Die Arbeit beschränkt sich auf die Stammkörper u. ihre Methyl-

derivate. Über die Körper mit gem-Dimethylgruppen ist bereits berichtet worden (LIEBIGS Ann. **409**. 149; C. **1915**. II. 822). Die Zusammenstellung der theoretischen Ergebnisse findet sich im folgenden Ref. Es wurden meist Proben verschiedener Darst. oder Herkunft untersucht. Bei den gesättigten KW-stoffen und den Ketonen waren die untersuchten Präparate wohl sicher vollkommen rein. Bei den meisten ungesättigten KW-stoffen besteht die Möglichkeit, daß ihnen geringe Mengen isomerer Verbb. beigemengt waren, da es hier gewöhnlich kein Mittel gibt, die unbedingte Reinheit festzustellen. Bei den Alkoholen ist eine Trennung stereoisomerer Modifikationen nur möglich, wenn die Verbb. in festem Zustande vorliegen. Schon bei ziemlich einfach gebauten Verbb. liegen die Verhältnisse in dieser Beziehung sehr verwickelt, und es scheint oft von Zufälligkeiten bei der Darst. abzuhängen, in welchem Mengenverhältnis die einzelnen Modifikationen nebeneinander entstehen. Über die F.F. hydroaromatischer Alkohole finden sich daher die widersprechendsten Angaben in der Literatur. Dazu kommt, daß diese Carbinole vielfach stark hygroskopisch sind, und schon geringe Mengen von Feuchtigkeit das Erstarren verhindern können. Im allgemeinen stimmen aber die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Präparate trotzdem gut überein. Entweder sind also die Beimengungen in den flüssigen Präparaten nur sehr geringfügig, oder die isomeren Formen besitzen nahezu identische Konstanten. Zur Darst. von ungesättigten KW-stoffen aus diesen Carbinolen eignet sich im allgemeinen Phosphorpentoxyd für die sekundären und Kaliumbisulfat für die tertiären Alkohole am besten, doch wirkt Kaliumbisulfat zuweilen polymerisierend.

Experimenteller Teil. *Cyclohexan*, C_6H_{12}. Kp.$_{749}$ 80,0—80,2°, D.$^{11,2}_4$ 0,7869. $n_D^{10,85}$ = 1,43119. $E\Sigma$ für α = —0,05, für $\beta-\alpha$ = ±0%, für $\gamma-\alpha$ = —3%. *Cyclohexen*, C_6H_{10}. Kp.$_{760}$ 83—83,5°. D.$^{15,6}_4$ 0,8143. $n_D^{15,1}$ = 1,44921. $E\Sigma$ für α = —0,24, für $\beta-\alpha$ = —4%, für $\gamma-\alpha$ = —4%. — *Methencyclohexan*, C_7H_{12}. Kp.$_{756}$ 102,5°. D.$^{17,6}_4$ 0,8036. $n_D^{17,8}$ = 1,45092. $E\Sigma$ für α = +0,34, für $\beta-\alpha$ = +7%, für $\gamma-\alpha$ = +6%. — *1,3-Dimethylcyclohexylbromid-5*, $C_8H_{15}Br$. Aus 1,3-Dimethylcyclohexanol-5 mit Phosphortribromid. Kp.$_{31}$ 92—94°. D.$^{18,0}_4$ 1,2076. $n_D^{18,2}$ = 1,48321. $E\Sigma$ für α = +0,31, für $\beta-\alpha$ = +9%, für $\gamma-\alpha$ = +6%. — *1,3-Dimethylcyclohexan*, C_8H_{16}. Aus vorstehender Verb. mit Zinkstaub und sd. A. Kp. 118—120°. D.$^{21,8}_4$ 0,7701. $n_D^{22,0}$ = 1,42398. $E\Sigma$ für α = +0,18, für $\beta-\alpha$ = +7%, für $\gamma-\alpha$ = +3%. — *1,2-Dimethylcyclohexen-1*, C_8H_{14}. D.$^{18,7}_4$ 0,8315. $n_D^{18,5}$ = 1,46178. $E\Sigma$ für α = 0,07, für $\beta-\alpha$ = +3%, für $\gamma-\alpha$ = +3%. — *1,3-Dimethylcyclohexen-3*, C_8H_{14}. Aus 1,3-Dimethylcyclohexanol-3 u. P_2O_5. Kp.$_{760}$ 124—126°. D.$^{22,6}_4$ 0,7998. $n_D^{22,4}$ = 1,44533. $E\Sigma$ für α = +0,16, für $\beta-\alpha$ = +3%, für $\gamma-\alpha$ = +3%. — *1,3-Dimethylcyclohexen-5*, C_8H_{14}. Aus 1,3-Dimethylcyclohexanol-5 u. P_2O_5. Kp.$_{746}$ 126—127°. D.$^{15,6}_4$ 0,8009. $n_D^{15,6}$ = 1,44603. $E\Sigma$ für α = +0,16, für $\beta-\alpha$ = +2%, für $\gamma-\alpha$ = +2%. — *1,4-Dimethylcyclohexen-1*, C_8H_{14}. Aus 1,4-Dimethylcyclohexanol-1 u. P_2O_5. Kp.$_{751}$ 124—126°, D.$^{22,4}_4$ 0,7985. $n_D^{22,0}$ = 1,44372. $E\Sigma$ für α = +0,12, für $\beta-\alpha$ = +2%, für $\gamma-\alpha$ = +2%. — *Äthencyclohexan*, C_8H_{14} = C_6H_{10} : CH·CH_3. Aus α-Cyclohexenylpropionsäure-1 durch langsame Dest. Kp.$_{766}$ 136—136,4°. D.$^{17,3}_4$ 0,8239. $n_D^{17,6}$ = 1,46389. $E\Sigma$ für α = 0,35, für $\beta-\alpha$ = +9%, für $\gamma-\alpha$ = +10%. — *1,3,5-Trimethylcyclohexen*, C_9H_{16}. Aus 1,3,5-Trimethylcyclohexanol-5 mit P_2O_5. Kp. 140,5—142°. D.$^{18,3}_4$ 0,8025. $n_D^{18,5}$ = 1,44909. $E\Sigma$ für α = +0,27, für $\beta-\alpha$ = +7%, für $\gamma-\alpha$ = +5%. — *1,3,5-Trimethylcyclohexylchlorid-1*, $C_9H_{17}Cl$. Aus vorstehender Verb. mit HCl in Eg. Farbloses Öl. Kp.$_{20}$ 68—69°. D.$^{15,5}_4$ 0,9217. $n_D^{15,2}$ = 1,45455. $E\Sigma$ für α = +0,47, für $\beta-\alpha$ = +6%, für $\gamma-\alpha$ = +5%. — *1,3,5-Trimethylcyclohexylbromid-1*, $C_9H_{17}Br$. Analog dargestellt. Farbloses Öl. Kp.$_{23}$ 95 bis 98°. D.$^{11,2}_4$ 1,1748. $n_D^{11,1}$ = 1,48280. $E\Sigma$ für α = +0,28, für $\beta-\alpha$ = +10% (?), für $\gamma-\alpha$ +5%. — *1,3-Dimethyl-5-methenylcyclohexan*, C_9H_{16} = C_6H_8

$(CH_3)_2^{1,3}(:CH_2)^5$. Aus 1,3-Dimethylcyclohexylidenessigsäure-5 beim Erhitzen im CO_2-Strom auf 220°. Farblose, leicht bewegliche Fl. von lauchartigem Geruch. Kp.$_{744}$ 135—136°. D.$^{14,1}_4$ 0,7922. $n_D^{14,6}$ = 1,44628. $E\Sigma$ für α = +0,57, für $\beta-\alpha$ = +8%, für $\gamma-\alpha$ = +9%. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat 1,3-Dimethylcyclohexanon-5.

Cyclohexanol, $C_6H_{12}O$. F. 23°. D.$^{36,6}_4$ 0,9376. $n_D^{37,0}$ = 1,46055. $E\Sigma$ für α = +0,07, für $\beta-\alpha$ ±0%, für $\gamma-\alpha$ = —1%. — *1-Methylcyclohexanol-1*, $C_7H_{14}O$. Aus Cyclohexanon und Magnesiummethyljodid. F. 24—25°. Kp.$_{10}$ 56,5°. D.$^{24,9}_4$ 0,9249. $n_D^{24,65}$ = 1,45874. $E\Sigma$ für α = —0,14, für $\beta-\alpha$ und für $\gamma-\alpha$ = ±0%. — *1-Methylcyclohexanol-2*, $C_7H_{14}O$. Durch katalytische Reduktion von o-Kresol. Kp. 167,4—167,6°. D.$^{18,4}_4$ 0,9333. $n_D^{18,4}$ = 1,46585. $E\Sigma$ für α = ±0,00, für $\beta-\alpha$ = +2%, für $\gamma-\alpha$ = +1%. — *1-Methylcyclohexanol-3*, $C_7H_{14}O$. Zwei verschieden behandelte Präparate weichen erheblich voneinander ab. I.: D.$^{24,4}_4$ 0,9152. $n_D^{24,4}$ = 1,45734. II.: Kp.$_{14}$ 76—78°. D.$^{24,6}_4$ 0,9179. $n_D^{24,3}$ = 1,45444. $E\Sigma$ (im Mittel) für α = —0,02, für $\beta-\alpha$ = +4%, für $\gamma-\alpha$ = +2%. — *1-Methylcyclohexanol-4*, $C_7H_{14}O$. I. D.$^{20,7}_4$ 0,9175. $n_D^{20,7}$ = 1,45833. II. Kp.$_{12}$ 74,7—75,2°. D.$^{22,5}_4$ 0,9183. $n_D^{22,5}$ = 1,45594. $E\Sigma$ (im Mittel) für α = +0,01, für $\beta-\alpha$ = +4%, für $\gamma-\alpha$ = +2%. — *1,3-Dimethylcyclohexanol-3*, $C_8H_{16}O$. Kp.$_{21}$ 79—81°. D.$^{22,9}_4$ 0,9028. $n_D^{22,9}$ = 1,45414. $E\Sigma$ für α = —0,02, für $\beta-\alpha$ = +4%, für $\gamma-\alpha$ = +1%. — *1,4-Dimethylcyclohexanol-4*, $C_8H_{16}O$. Fl. Kp.$_{12}$ 70 bis 72°. D.$^{23,9}_4$ 0,9060. $n_D^{23,9}$ = 1,45534. $E\Sigma$ für α = —0,05, für $\beta-\alpha$ = +5%, für $\gamma-\alpha$ = +2%. — *1,3-Dimethylcyclohexanol-5*, $C_8H_{16}O$. Nadeln aus PAe. F. 36—38°. D.$^{38,9}_4$ 0,8806. $n_D^{38,4}$ = 1,44700. $E\Sigma$ für α = +0,21, für $\beta-\alpha$ = +5%, für $\gamma-\alpha$ = +2%. — *Acetylverb.*, $C_{10}H_{18}O_2$. Kp.$_{11}$ 84—85°. D.$^{20}_4$ 0,9279. $n_D^{20,3}$ = 1,43758. $E\Sigma$ für α = +0,15, für $\beta-\alpha$ = +3%, für $\gamma-\alpha$ = +1%. — *1,3,5-Trimethylcyclohexanol-5*, $C_9H_{18}O$. Kp.$_{15}$ 83—85°. D.$^{24,7}_4$ 0,8861. $n_D^{24,7}$ = 1,45115. $E\Sigma$ für α = +0,13, für $\beta-\alpha$ = +5%, für $\gamma-\alpha$ = +2%.

Cyclopentanon, C_5H_8O. Kp. 130—130,4°. D.$^{18,2}_4$ 0,9509. $n_D^{17,8}$ = 1,43757. $E\Sigma$ für α = +0,11, für $\beta-\alpha$ = +3%, für $\gamma-\alpha$ = ±0%. — *Cyclohexanon*, $C_6H_{10}O$. Kp. 156,6—156,8°. D.$^{15,6}_4$ 0,9501. $n_D^{15,3}$ = 1,45261. $E\Sigma$ für α = +0,18. für $\beta-\alpha$ = +2%, für $\gamma-\alpha$ = +1%. — *Cycloheptanon*, $C_7H_{12}O$. D.$^{21,5}_4$ 0,9498. $n_D^{21,9}$ = 1,46027. $E\Sigma$ für α = +0,03, für $\beta-\alpha$ = ±0%, für $\gamma-\alpha$ = —1%. — *1-Methylcyclohexanon-2*, $C_7H_{12}O$, Kp.$_{740}$ 167°. D.$^{15,1}_4$ 0,9296. $n_D^{14,6}$ = 1,45049. $E\Sigma$ für α = 0,09, für $\beta-\alpha$ = ±0%, für $\gamma-\alpha$ = —1%. — *1-Methylcyclohexanon-3*, $C_7H_{12}O$. Kp.$_{15}$ 60—60,2°. D.$^{25,15}_4$ 0,9139. $n_D^{25,15}$ = 1,44313. $E\Sigma$ für α = +0,18, für $\beta-\alpha$ = +2%, für $\gamma-\alpha$ = ±0%. — *1-Methylcyclohexanon-4*, $C_7H_{12}O$. Kp.$_{13,5}$ 55,8—56,4°. D.$^{24,4}_4$ 0,9119. $n_D^{24,4}$ = 1,44322. $E\Sigma$ für α = +0,24, für $\beta-\alpha$ = +2%, für $\gamma-\alpha$ = +2%. — *1,3-Dimethylcyclohexanon-5*, $C_8H_{14}O$. Kp.$_{12}$ 70—72°. D.$^{24,5}_4$ 0,8916. $n_D^{24,5}$ = 1,44102. $E\Sigma$ für α = +0,33, für $\beta-\alpha$ = +5%, für $\gamma-\alpha$ = +4%. — *Semicarbazon.* F. je nach der Schnelligkeit des Erhitzens 188—191°. (LIEBIGS Ann. **410**. 257—87. 19/11. [1/6.] 1915. Greifswald u. Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. v. Auwers, *Über Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften isomerer und homologer, hydroaromatischer Verbindungen.* Während sich auf spektrochemischem Wege die Lage von Doppelbindungen und die Zugehörigkeit von Substanzen zu bestimmten Körperklassen in manchen Fällen mit Sicherheit bestimmen läßt, sind die Ansichten weniger geklärt darüber, ob die Spektrochemie auch dazu dienen kann, feinere Unterschiede in der Konstitution isomerer gesättigter und ungesättigter Verbb. festzustellen und insbesondere über die Verteilung von Seitenketten im Molekül etwas auszusagen. Vf. hat schon seit längerer Zeit festzustellen gesucht, wie weit die Stellung von Methylgruppen zu-

einander oder zu anderen Substituenten oder zu einer Doppelbindung einen erkennbaren Einfluß auf die Molrefraktion und -dispersion auszuüben vermag. Wie die Verhältnisse in dieser Beziehung bei den aromatischen Aldehyden, Ketonen und Säureestern liegen, ist vor kurzem (LIEBIGS Ann. **408**. 214; C. **1915**. I. 936) dargelegt worden. Von größerer praktischer Bedeutung würde es sein, wenn sich bei gesättigten und einfach ungesättigten hydroaromatischen Substanzen solche Beziehungen zwischen ihren physikalischen Konstanten und ihrer Struktur nachweisen ließen, die Anhaltspunkte für die Ermittlung ihrer Konstitution liefern könnten, denn die einwandfreie Entscheidung von Strukturproblemen ist auf diesem Gebiete oft sehr schwierig oder unmöglich. Dazu mußte das bereits vorhandene Beobachtungsmaterial gesichtet und durch neue Beststt. ergänzt werden. Das neue Material ist in der vorstehenden und in einigen früheren Arbeiten (LIEBIGS Ann. **401**. 303; C. **1914**. I. 243) veröffentlicht worden. Die Unters. beschränkt sich auf hydroaromatische Körper mit einem Sechsring und behandelt lediglich *Cyclohexan*, *Cyclohexen*, *Cyclohexanol*, *Cyclohexanon* u. deren *Methylderivate*. Für jede Körperklasse ist zunächst das gesamte benutzte Material in einer Tabelle zusammengestellt. In einer zweiten Tabelle finden sich dann die wahrscheinlichsten Werte. Die Wiedergabe und ausführliche Diskussion des umfangreichen Materials ist im Referat unmöglich.

Die allgemeinen Ergebnisse sind kurz die folgenden: Was zunächst die Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften isomerer hydroaromatischer Verbb. betrifft, so haben sich folgende Gesetzmäßigkeiten ergeben: Der Kp. sinkt bei den gesättigten Alkoholen und Ketonen mit der Annäherung von Methyl an die Hydroxyl- oder Ketogruppe, steigt dagegen in den einfach ungesättigten KW-stoffen mit dem Herantreten von Methyl an die Doppelbindung. Diesen Haupteinflüssen gegenüber spielt die gegenseitige Stellung der Methylgruppen zueinander eine untergeordnete Rolle. Bei den gesättigten KW-stoffen sind bisher bestimmte Regelmäßigkeiten nicht mit Sicherheit zu erkennen. Die D. steigt allgemein in allen vier Körperklassen mit dem Zusammenrücken der Methylgruppen im Mol. und mit deren Annäherung an eine Doppelbindung oder Hydroxyl- oder Carbonylgruppe. Wo beide Einflüsse zusammentreffen, findet man die höchsten Werte, umgekehrt die niedrigsten, wo beide fehlen. Die gleichen Beziehungen bestehen im großen und ganzen auch zwischen Konstitution und Brechungsvermögen, doch sind sie nicht so scharf ausgeprägt. Die Molrefraktion isomerer Körper aller vier Klassen ist um so größer, je weiter die Seitenketten voneinander und von den charakteristischen Stellen des Moleküls entfernt sind. Daher besitzen die symmetrisch gebauten Isomeren zum größten Teil ausgesprochene Exaltationen des spezifischen Brechungsvermögens, während die entgegengesetzt gebauten Isomeren entweder völlig normales Brechungsvermögen oder gar Depressionen aufweisen. Die Moldispersion ist bei allen gesättigten und endocyclisch ungesättigten Verbb. normal und daher bei den Isomeren innerhalb der Fehlergrenzen gleich. In schroffem Gegensatz zu den gegebenen Regeln stehen die Eigenschaften des *1,1-Dimethylcyclohexanols-4* u. des entsprechenden *Ketons*, denn beide Substanzen haben zwar der Regel entsprechende hohe Kpp., aber auch ganz auffallend große D. und großen Brechungsindex, während mittlere oder niedrige Werte zu erwarten wären. Ob allgemein Verbb. mit einem p-ständigen gem-Dialkyl eine derartige Sonderstellung einnehmen, bleibt noch zu untersuchen. Methenderivate besitzen niedrigeren Kp. und geringere D. als die Isomeren mit endocyclischer Doppelbindung, dagegen ungefähr gleichen Brechungsexponenten. Im übrigen gelten für sie dieselben Gesetzmäßigkeiten wie für die gewöhnlichen Cyclohexene. Sie können daher regelmäßig an der stärkeren Exaltation der spezifischen Refraktion erkannt werden; auch ihre Moldispersion wird voraussichtlich stets er-

höht sein. Die vorstehenden Regeln gelten in erster Linie für einfach und zweifach methylierte Verbindungen.

Die Beziehungen zwischen den Eigenschaften homologer Verbb. werden natürlich gleichfalls durch die Ähnlichkeit oder Unähnlichkeit ihres Baues beeinflußt, zum Teil ebenso wie bei den acyclischen Substanzen, zum Teil anders. Zu Vergleichen in dieser Richtung reicht das Material noch nicht aus. Vorläufig läßt sich folgendes sagen. Bei den *Cyclohexanen* und *Cyclohexenen* bewirkt der Eintritt von Methyl regelmäßig eine Erhöhung des Kp., wenn auch bei sehr ungleichartig gebauten Homologen die Kpp. fast zusammenfallen können, und die Möglichkeit, daß unter Umständen das höhere Homologe niedriger siedet, nicht völlig ausgeschlossen erscheint. Bei den *Cyclohexanolen* u. *Cyclohexanonen* kommt dies häufig vor. Daß die D. sauerstoffhaltiger Substanzen mit der Zahl der eingetretenen Methylgruppen in der Regel sinkt, ist verständlich und findet sich auch bei den hydroaromatischen Alkoholen und Ketonen bestätigt. Jedoch können die Besonderheiten des molekularen Baues diese Regelmäßigkeit aufheben. Auch bei Cyclohexenen erniedrigen im allgemeinen Methylgruppen die D., wenn die zu vergleichenden Verbb. analog gebaut sind. Dagegen findet man bei Homologen von unähnlicher Struktur nicht selten in ausgesprochenem Maße das Gegenteil. Bei den gesättigten KW-stoffen sind die Unterschiede in der D. der Homologen nur gering. Erniedrigung der D. durch Seitenketten scheint auch hier die Regel zu sein, doch wird dieser Einfluß leicht durch Nachbarstellung der Substituenten aufgehoben. Hinsichtlich der Brechungsindices homologer Körper lassen sich keine Regeln aufstellen; hier überwiegen die konstitutiven Einflüsse völlig.

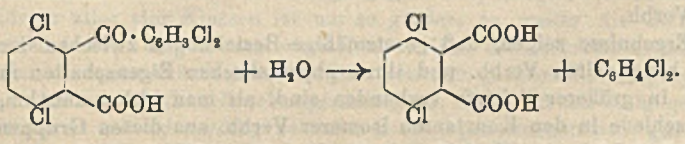
Die Beziehungen, die zwischen den Konstanten entsprechend gebauter Angehöriger der vier hier behandelten Körperklassen bestehen, sind kurz die folgenden. Die Kpp. gesättigter, hydroaromatischer KW-stoffe liegen niedriger als die der analogen Cyclohexene; dagegen sieden die wasserstoffreicheren Alkohole höher als die wasserstoffärmeren Ketone. Derselbe Unterschied besteht hinsichtlich der D.; sie ist bei den Cyclohexenen größer als bei den Cyclohexanen, dagegen bei den Ketonen (mit einer Ausnahme) kleiner als bei den Alkoholen. Die Brechungsindices wachsen beim Übergang vom gesättigten zum ungesättigten KW-stoff und nehmen ab bei der Umwandlung der Alkohole in die zugehörigen Ketone. Zufuhr oder Wegnahme von Wasserstoff verändert somit alle drei Konstanten bei den sauerstofffreien Körpern in der entgegengesetzten Weise wie bei den sauerstoffhaltigen Verbb.

Die Ergebnisse zeigen, daß gesetzmäßige Beziehungen zwischen der Struktur der hier behandelten Verbb. und ihren physikalischen Eigenschaften in größerer Zahl und in größerer Schärfe vorhanden sind, als man bisher annahm, und daß die Unterschiede in den Konstanten isomerer Verbb. aus diesen Gruppen oft weit erheblicher sind als die Unsicherheit der Best. dieser Konstanten. Damit ist die Möglichkeit ihrer Verwendung für die Zwecke der Strukturbest. gegeben. (LIEBIGS Ann. **410**. 287—336. 19/11. [1/6.] 1915. Greifswald und Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Oswald Digby Roberts, *Das flüchtige Öl von Cymbopogon sennaarensis, Chiov.* Bei der Dest. des Grases mit Dampf erhält man ein äth. Öl mit $D.^{15}_{15}$ 0,9422, $\alpha_D^{23} = +29^0 38'$, SZ. 4,2, EZ. 14,5, nach der Acetylierung EZ. 62,1 in 1,2% Ausbeute. Dem Öl entzieht verd. Na_2CO_3 ein Gemisch von *Octylsäure* und *Decylsäure*, sowie *Essigsäure*. Hierauf nimmt wss. Natriumsulfit etwa 45% des Öles auf. Aus der Sulfitlsg. macht verd. NaOH fast nur *Δ^1-Menthenon*, $C_{10}H_{16}O$, Kp. 235—237°, $D.^{15}$ 0,9387, $\alpha_D^{23} = 1^0 44'$, frei; $KMnO_4$ oxydiert zu *α*-Oxy-*α*-methyl-*α'*-isopropyladipinsäure, wenig Diosphenol und einer S., F. 126—127°; Na u. A. reduzieren zu

Menthol; *Bisnitroso-Δ^1-menthenon*, $C_{20}H_{30}O_4N_2$, weiße Krystalle, F. 96—97° (Zers.), unl. in PAe., wl. in Ä., ll. in A., Chlf. Phenole sind nur zu 0,2% im Öl vorhanden. — Nach dem Kochen des Restes des Öles mit alkoh. KOH erhält man noch weitere Octyl- u. Decylsäure und wahrscheinlich etwas Palmitinsäure; die SS. machen zusammen 2% aus. Das bleibende Öl wird fraktioniert destilliert. Die erste Fraktion (13%) besteht aus Terpenen, darunter d-Limonen und wahrscheinlich Pinen; die zweite Fraktion enthält einen über den sauren Phthalsäureester isolierten, sekundären, nach Rosen riechenden Alkohol (3%), die dritte einen *Sesquiterpenalkohol* (25%), $C_{15}H_{26}O$, farblose, zähe Fl., Kp. 280—285°, Kp.$_{21}$ 170—175°, D.$^{15}_{15}$ 0,9544, $\alpha_D^{24} = +10°48'$, der bei der Dest. über P_2O_5 und Na unter vermindertem Druck ein *Sesquiterpen*, $C_{15}H_{24}$, farblose Fl., Kp.$_{27}$ 150—155°, D.$^{15}_{15}$ 0,9114, $\alpha_D^{23} = +24°24'$, liefert. Der Rückstand (11,8%) der Dest. besteht wahrscheinlich aus Sesquiterpenen. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1465—70. Okt. [10/8.] 1915. Imperial Inst. Wissensch. und techn. Unters.-Abt.) FRANZ.

Alice Hofmann, *Zur Kenntnis der substituierten Benzoylbenzoesäuren.* Darst. von *p-Dichlorbenzoyldichlorbenzoesäure;* 3,6 g Dichlorphthalsäureanhydrid werden mit 250 g Dichlorbenzol auf ca. 180° bis zur Lsg. erhitzt und nach Zusatz von 50 g $AlCl_3$ 2 Stdn. auf 200° erhitzt. Nach Dest. mit Wasserdampf und Abgießen der sauren wss. Lsg. wird das Prod. unter Zusatz von Soda mehrmals mit Wasserdampf ausgekocht. Die S. wird durch Ansäuern der Sodaextrakte gefällt; glänzende Nadeln aus Eg., F. 205—207°; unl. in W., fast unl. in Bzl., swl. in Chlf., ll. in h. Eg. und A., sll. in Aceton. Na-Salz; unl. in konz. überschüssiger Sodalsg. — *1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon*, erhalten durch ½-stünd. Erhitzen von Dichlorbenzoyldichlorbenzoesäure mit konz. H_2SO_4 auf 140° u. darauffolgendes kurzes Erhitzen auf 180°; glänzende, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 342° (unkorr.). Bei der *Anthrachinon*bldg. aus *Tetrachlorbenzoylbenzoesäure* wurde beim Erhitzen auf 180—200° *Dichlorbenzol*geruch beobachtet; es schied sich ferner ein nadelförmiges Sublimat vom F. 180° aus. Beim Vers. mit *Hexachlorbenzoylbenzoesäure* trat ebenfalls der Geruch von Dichlorbenzol und ein Sublimat vom F. 245—248° (*Tetrachlorphthalsäureanhydrid*) auf. Das Sublimat bei der Kondensation der Tetrachlorbenzoylbenzoesäure ist wahrscheinlich mit *3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid* identisch. Die Rkk. sind auf eine durch das W. der H_2SO_4 bedingte Spaltung (s. folgende Formel) zurückzuführen:



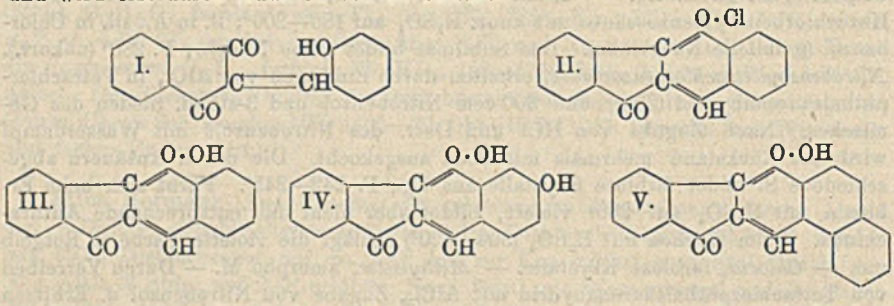
Pseudomethylester der Tetrachlorbenzoylbenzoesäure, erhalten durch Erhitzen des *Chlorids* (aus der S. und Thionylchlorid) mit CH_3OH; F. 145—148° aus Chlf. Aus der Mutterlauge wurden Krystalle vom F. 131—134° (aus CH_3OH) erhalten. Beim Erhitzen der S. mit CH_3OH in Ggw. von H_2SO_4 bildet sich der normale *Methylester*, F. 172°, aus CH_3OH (wl.). Beide Ester und die S. sind farblos l. in H_2SO_4, l. in rauchender H_2SO_4 mit roter Farbe. Der Pseudoester wird durch Erhitzen mit CH_3OH und H_2SO_4 in den Normalester übergeführt. — *Pentachlorbenzoylbenzoesäure*, erhalten durch Erhitzen von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit Chlorbenzol auf 140° unter Zusatz von $AlCl_3$; Krystalle aus Eg., F. 162—165°. Der Pseudoester bildet keine Krystalle. — *n-Methylester;* B. durch Kochen der S. mit CH_3OH in Ggw. von H_2SO_4; amorphe M. aus Eg. — *Pentachloranthrachinon*, erhalten durch Erhitzen von Pentachlorbenzoylbenzoesäure mit H_2SO_4 auf 140°; F. 192° aus Eg. — Bei der Kondensation von *Tetrachlorphthalsäureanhydrid* mit *Dichlorbenzol*

mittels $AlCl_3$ bei 220° bildet sich *Hexachlorbenzoylbenzoesäure*; farbloses, krystallinisches Pulver aus A. (ll.), F. 237—238°; glänzende, harte Krystalle aus CH_3OH (weniger gut l.), F. 238—239°. — *Chlorid*, aus der S. mit Thionylchlorid; farblose Krystalle (aus Eg.), F. 181—184°. — *Pseudomethylester*, erhalten durch Stehenlassen des Chlorids in Chlf.-Lsg. mit CH_3OH; gelbliche Krystalle aus Eg. (wl.); F. 180 bis 182°. — *n.-Methylester*, B. analog aus der S. mit CH_3OH und H_2SO_4; amorphe M. (durch Verreiben der nach Verdampfen der Chlf.- oder Acetonrückstände mit CH_3OH); zll. in h. Eg. — *Hexachloranthrachinon*, erhalten durch Erhitzen von Hexachlorbenzoylbenzoesäure mit konz. H_2SO_4 auf 180—200°; ll. in A., sll. in Chlorbenzol (gelbliche Nädelchen). Das Sublimat bildet gelbe Nadeln; F. 280° (unkorr.). *Nitrobenzoyltetrachlorbenzoesäure*, erhalten durch Eintragen von $AlCl_3$ in Tetrachlorphthalsäureanhydrid (20 g) und 300 ccm Nitrobenzol und 3-stünd. Sieden des Gemisches. Nach Zugabe von HCl und Dest. des Nitrobenzols mit Wasserdampf wird der Rückstand mehrmals mit Soda ausgekocht. Die durch Ansäuern abgeschiedene S. bildet farblose Krystalle aus Eg., F. 242—245°. Färbt sich beim Erhitzen mit H_2SO_4 auf 260° violett, bildet aber nicht das entsprechende Anthrachinon. Beim Kochen mit H_2SO_4 (300—320°) schlägt die violette Farbe in Rotgelb um. — *Chlorid*, farblose Krystalle. — *Methylester*, amorphe M. — Durch Verreiben von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit $AlCl_3$, Zugabe von Nitrobenzol u. Erhitzen bis zum Auftreten einer heftigen Rk. wurde eine sehr geringe Menge eines in Alkali l. Kondensationsprod. erhalten. — Die Kondensation von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit Nitro-2,4-dichlorbenzol lieferte ein in Alkali unl. Harz. — Das Kondensationsprod. von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit o-Chlornitrobenzol mit Hilfe von $AlCl_3$ konnte nicht gefaßt werden.

Tetrabromphthalsäure, erhalten durch Zugabe von Br zur Phthalsäure in 50%ig. Anhydridschwefelsäure bei 60° und darauffolgendes Erhitzen auf 200°; hellgelbe Krystalle, F. 268°. — *Tetrabrombenzoylbenzoesäure*, erhalten durch Einw. von $AlCl_3$ auf *Tetrabromphthalsäureanhydrid* (F. 270°) und Bzl. auf dem Wasserbade; F. 230 bis 232° (aus Eg.); farblos. — *n. Tetrabrombenzoylbenzoesäuremethylester*, erhalten durch längeres Kochen der S. in CH_3OH; weiße, glänzende Plättchen; swl. in CH_3OH; F. 108—111°. Wird Benzoyltetrabrombenzoesäure länger als einige Minuten mit H_2SO_4 auf die zur Anthrachinonbildung notwendige Temp. erhitzt, so erhält man ein in W. l. Prod., das sich verküpen läßt und offenbar *Bromanthrachinonsulfosäure* ist. Daneben erfolgt teilweiser Ersatz von Br durch OH, da das Prod. in Lauge mit blauvioletter Farbe l. ist. — *Tetrabromanthrachinon*, erhalten durch kurzes Erhitzen von Benzoyltetrabrombenzoesäure mit 13% SO_3 enthaltender H_2SO_4 auf 200°; orangerote Nadeln aus Lg., F. 200—202°. — *Pentabrombenzoylbenzoesäure*, erhalten durch Kondensation von Tetrabromphthalsäureanhydrid mit Brombenzol und $AlCl_3$; Krystalle aus Eg., F. 228—230°. — *n. Methylester*, weiße Krystalle; der F. ist unscharf. — *Pseudomethylester;* F. 178—183°, amorph. — *Pentabromanthrachinon*, erhalten durch Erhitzen von Pentabrombenzoylbenzoesäure mit H_2SO_4 auf 140°; F. 230—240°. — *Hexabrombenzoylbenzoesäure*, B. analog aus Tetrabromphthalsäureanhydrid und Dibrombenzol + $AlCl_3$ bei 120—140°; weiße Krystalle; F. 218—219° (aus Eg.). — *Hexabromanthrachinon*, B. durch Erhitzen der S. mit H_2SO_4 auf 180°; F. 280—285°. — *Tetrabrombenzoyldichlorbenzoesäure*, erhalten durch Kondensation von Tetrabromphthalsäureanhydrid mit Dichlorbenzol und $AlCl_3$; F. 240—245° (aus Eg., darauf aus Ameisensäure + Eg.). — Die bei der Kondensation von *Tetrajodphthalsäureanhydrid* mit Bzl. und $AlCl_3$ auf dem Wasserbade erhaltene *Tetrajodbenzoylbenzoesäure* bildet winzige gelbe Kryställchen aus Chlf., F. 230—231°. Beim Erhitzen der S. mit konz. H_2SO_4 auf 180° wird J abgespalten. (Monatshefte f. Chemie **36**. 805—24. 4/11. [1/7.] 1915. Chem. Lab. Deutsche Univ. Prag.)

SCHÖNFELD.

Sosale Garalapury Sastry und **Brojendra Nath Ghosh**, *Kondensation aromatischer Oxyaldehyde mit Diketohydrinden.* (Vgl. PERKIN, ROBINSON, TURNER, Journ. Chem. Soc. London **93.** 1085; C. **1908.** II. 606.) Diketohydrinden und Salicylaldehyd kondensieren sich in Ggw. von Alkali zum Keton I., das durch HCl in des Ketoindenopyranolanhydrohydrochlorid (II.) verwandelt wird. Die Farbe dieser Verbb. beruht auf o-chinoider Konstitution in der Molekel, doch liegt diese nicht im Benzolkern von II., denn das Acetylderivat von I. ist ebenfalls gefärbt und wird erst durch Addition von Br entfärbt.



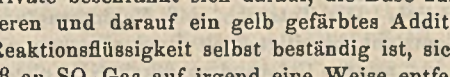
Experimentelles. *2'-Oxy-1,3-diketo-2-benzalhydrinden* (I.) gibt kein Derivat mit Phenylhydrazin in Eg. — *2'-Acetoxy-1,3-diketo-2-benzalhydrindendibromid*, $C_{18}H_{12}O_4Br_2$, mit Br in Chlf. dargestellt, gelbliche Nadeln aus Eg., F. 122°. — *4'-Keto-2,3-indeno-1,4-benzopyranolanhydrohydrochlorid*, $C_{16}H_9O_2Cl$ (II.), aus 3 g Salicylaldehyd und 3,5 g Diketohydrinden in Methylalkohol bei 3-stdg. Einleiten von HCl, orangerote Prismen mit $1H_2O$, die über H_2SO_4 braun werden, verkohlt oberhalb 320°; entsteht ebenso aus 2'-Oxy-1,3-diketo-2-benzalhydrinden. — *4'-Keto-2,3-indeno-1,4-benzopyranol*, $C_{16}H_{10}O_3$ (III.), aus dem Anhydrohydrochlorid in A. u. Natriumacetat in W., braune Nadeln mit $^1/_2H_2O$ aus A., verkohlt in der Hitze; wird durch Erhitzen mit 10%ig. NaOH zu I. aufgespalten. — *2',4'-Dioxy-1,3-diketo-2-benzalhydrinden*, $C_{16}H_{10}O_4$, aus 2 g Resorcylaldehyd und 2 g Diketohydrinden in A. in Ggw. von 3 g KOH in 5 ccm W. oder aus 7-Oxy-4'-keto-2,3-indeno-1,4-benzopyranolanhydrohydrochlorid in A. bei 1-stdg. Kochen mit 7%ig. wss. NaOH, braune Prismen mit $1H_2O$ aus A., verkohlt beim Erhitzen, fast unl. in Bzl., Ä., Chlf., PAe., wl. in A., Eg.; die alkal. Lsg. ist rot. — *Acetylderivat*, $C_{20}H_{14}O_6$, braune Prismen mit $^1/_2H_2O$ aus Eg., F. 235° (Zers.) nach einem Farbenwechsel bei 210°; *Dibromid*, $C_{20}H_{14}O_6Br_2$, mit Br in Eg. dargestellt, bräunliche Nadeln aus Eg., schm. nicht bis 320°. — *7-Oxy-4'-keto-2,3-indeno-1,4-benzopyranolanhydrohydrochlorid*, $C_{16}H_9O_3Cl$, aus Resorcylaldehyd und Diketohydrinden oder aus 2',4'-Dioxy-1,3-diketo-2-benzalhydrinden in Methylalkohol beim Einleiten von HCl, hellrote Prismen mit $3^1/_2H_2O$ aus Eg. + HCl, zers. sich in der Hitze; die alkal. Lsg. ist rotviolett. — *7-Oxy-4'-keto-2,3-indeno-1,4-benzopyranol*, $C_{16}H_{10}O_4$ (IV.), aus dem Anhydrochlorid in A. und wss. Natriumacetat, dunkelbrauner Nd. mit $4H_2O$ aus A. — *2'-Oxy-1,3-diketo-2-naphthalhydrinden*, $C_{20}H_{12}O_3$, aus 3,5 g 2-Naphthol-1-aldehyd u. 3 g Diketohydrinden in A. und 3 g KOH in 5 ccm W., dunkelrote Tafeln aus Eg., F. 298° (Zers.), wl. in A.; $FeCl_3$ färbt die braune, alkoh. Lsg. rot. — *4'-Keto-2,3-indeno-1,4-naphthapyranolanhydrohydrochlorid*, $C_{20}H_{11}O_2Cl$, aus 2-Naphthol-1-aldehyd u. Diketohydrinden in Methylalkohol beim Einleiten von HCl, dunkelbraune Prismen aus Eg. + HCl, schrumpft bei 110° und zers. sich bei 130—150°, l. in A., Bzl., unl. in W., PAe. — *4'-Keto-2,3-indeno-1,4-naphthapyranol*, $C_{20}H_{12}O_3$ (V.), braune Prismen mit $1H_2O$ aus A., F. 125° (Zers.), l. in Bzl., A., Eg., wl. in PAe., unl. in W. (Journ. Chem. Soc. London **107.** 1442—49. Okt. [2/7.] 1915. London. Univ. College. Organ. Chem. Lab.)

FRANZ.

Håkan Sandqvist, *Eine anisotrope Wasserlösung.* Die Wasserlsgg. der *10-Bromphenanthren-3- oder 10-sulfosäure* (vgl. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **5.** 17; C. **1915.** I. 675) werden bei für jede Konzentration charakteristischen Tempp. trübe oder hellen sich auf. Diese Tempp. wurden in einem BECKMANNschen Gefrierpunktserniedrigungsapp. bestimmt. Die Beststt. des Klär-, bezw. Trübungspunktes differieren um höchstens 0,04°. Diese Übereinstimmung zeigte, daß keinerlei Übersättigung vorhanden ist. Die Natur der trübenden Phase wurde mit Hilfe des Polarisationsmikroskops untersucht (durch THE SVEDBERG). Es wurde festgestellt, daß die trübe Lsg. *anisotrop* war. Sowohl aus den optischen Eigenschaften wie aus der Existenz von kritischen Punkten folgt das Vorhandensein von fl. Krystallen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48.** 2054—55. 11/12. [22/11.] 1915. Upsala. Univ.-Lab.)
SCHÖNFELD.

K. Hess, *Nachtrag zu der Abhandlung: K. Hess, F. Merck und Cl. Uibrig, Über die Einwirkung von Aldehyden auf Hydramine der Pyrrolidin- und Piperidinreihe. (II. Mitteilung über eine neue Oxydationsmethode.)* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48.** 1886; C. **1915.** II. 1251.) Der Vf. ergänzt die genannte Abhandlung durch den experimentellen Nachweis des Formaldehyds, der bei der Spaltung einiger tertiärer Aminoketone, speziell des *1-α-N-Methylpiperidyläthan-2-als*, entsteht, mit Hilfe von Phenylhydrazin. Das *Methylenphenylhydrazin* (*α-Derivat*) schm. bei 156,5°. Der von WALKER (Journ. Chem. Soc. London **69.** 1282; C. **96.** II. 665) angegebene unscharfe F. 146—155° konnte nicht beobachtet werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48.** 2067—68. 17/12. [15/11.] 1915. Freiburg i. B. Chem. Inst. d. Naturwissensch.-mathem. Fakultät d. Univ.)
SCHMIDT.

Max Polonovski und **Charles Nitzberg**, *Untersuchung über die Alkaloide der Calabarbohne. — III. Einwirkung von SO_2 auf das Eserin, das Geneserin und ihre Derivate.* (Forts. von Bull. Soc. Chim. de France [4] **17.** 244; C. **1915.** II. 1108.) Einw. von SO_2 auf Eserin und seine Derivate. Die Einw. der SO_2 auf das Eserin und seine Derivate beschränkt sich darauf, die Base zunächst unter B. des Sulfits zu neutralisieren und darauf ein gelb gefärbtes Additionsprod. zu bilden, welches nur in der Reaktionsflüssigkeit selbst beständig ist, sich aber wieder zers., sobald der Überschuß an SO_2-Gas auf irgend eine Weise entfernt wird. — Einw. von SO_2 auf Geneserin u. seine Derivate. Das Geneserin wird durch SO_2 in Chloroformlsg. zum Teil zu Eserin reduziert, zum Teil in Eserinmonosulfosäure verwandelt:



$$C_{15}H_{21}O_2N_3 + H_2SO_3 = C_{15}H_{21}O_2N_3 + H_2SO_4;$$
$$C_{15}H_{21}O_2N_3 + SO_2 = C_{15}H_{20}(SO_3H)O_2N_3.$$

In analoger Weise verläuft die Rk. beim Geneserolin u. Geneserethol. Wahrscheinlich entsteht noch ein drittes, gleichfalls S-haltiges Reaktionsprod. von unbekanntem Drehungsvermögen. — *Eserinmonosulfosäure*, $C_{15}H_{20}(SO_3H)O_2N_3$, farblose Prismen von schwach saurer Rk., F. 174°, $[\alpha]_D = -426°$ (in W.), ll. in sd. W., zl. in k. W. und A. Ausbeute 15—20%. Beim Einleiten von SO_2 in die wss. Lsg. dieser Sulfosäure steigt das $[\alpha]_D$ auf —140°, um beim Verjagen der SO_2 wieder auf —426° zu fallen. — *Eserolinmonosulfosäure*, $C_{13}H_{17}(SO_3H)ON_2 + 2H_2O$, Krystalle aus W., F. 235°, $[\alpha]_D = -100°$, bildet ein krystallinisches Ba-Salz. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17.** 290—97. 5/6. 1915.)
DÜSTERBEHN.

L. Spiegel, *Weitere Mitteilungen über das Yohimbin. III. Die Zusammensetzung des Yohimbins und seine Beziehungen zur Yohimboasäure. Mesoyohimbin, ein neues Yohimbehealkaloid.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38.** 2825; C. **1905.** II. 1498.) Auf Grund seiner früheren Unterss. hat der Vf. der *Yohimboasäure* die

Formel $C_{20}H_{26}O_4N_2$, bezw. $C_{20}H_{24}O_3N_2 + H_2O$ und dem *Yohimbin* die Formel $C_{22}H_{28}O_3N_2$ erteilt, während FOURNEAU und FIORE (Bull. Soc. Chim. de France [4] **9**. 1037; C. **1912**. I. 356) für letzteres die Formel $C_{21}H_{26}O_3N_2$ aufstellen. Daß dem Yohimbin die von dem Vf. aufgestellte Formel zukommt, und daß es sich von der Yohimboasäure durch 2 C unterscheidet, wird durch die Auffindung eines Zwischengliedes von der Zus. $C_{21}H_{26}O_3N_2$ bewiesen, das *Mesoyohimbin* genannt wird. Diese bei 247—248° schm. Base ist bei der Aufarbeitung größerer Mengen Yohimbin aus den Mutterlaugen isoliert worden. Sie ist zweifellos der einfache Methylester des Yohimbins, wenn es auch bisher nicht gelang, sie durch Veresterung aus Yohimboasäure darzustellen, noch sie mittels Methylalkohol und HCl in Yohimbin überzuführen. Dagegen läßt sie sich aus Yohimbin durch unvollkommene Verseifung gewinnen. — Die Abweichungen der früheren analytischen Ergebnisse des Vfs. von denjenigen FOURNEAUs und FIORES können nicht, wie dies von den genannten Autoren geschieht, durch die Annahme erklärt werden, daß die Yohimbinpräparate des Vfs. ein Hydrat enthielten. Hiermit stehen die tatsächlichen Befunde nicht im Einklang. Da nun FOURNEAU und FIORE abweichend von der Reinigungsvorschrift des Vfs. das Yohimbin aus absol. A. umkrystallisierten, nachdem sie das zu seiner Gewinnung dienende Chlorhydrat noch mehrmals aus verd.-alkoh. HCl umkrystallisiert hatten, so scheint bei dieser Krystallisation die B. kleiner Mengen Mesoyohimbin aus Yohimbin möglich. Die Krystallisation aus absol. A. bedeutet aber geradezu eine Anreicherung an jenem. Der Vf. hat in einem ihm zur Verfügung stehenden FOURNEAUschen Präparat von Yohimbinsulfat tatsächlich neben dieser Base auch andere Basen, unter diesen sicher Mesoyohimbin, nachweisen können. Der Umstand, daß der Vf. stets 50%ig. A. als Reinigungsmittel für das Yohimbin verwendet hat, ließ ihn diese Base frei von Mesoyohimbin gewinnen. BARGER und FIELD (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1025; C. **1915**. II. 793) bestätigen für das Yohimbin die Zus. $C_{22}H_{28}O_3N_2$, erteilen aber der Yohimboasäure die Formel $C_{21}H_{26}O_3N_2$. Die Einheitlichkeit des sauren Ba-Salzes, auf dessen Analyse die genannten Autoren ihre Yohimboasäureformel stützen, scheint fraglich. Die Tatsache, daß Yohimboasäure bei der Verseifung des Mesoyohimbins entsteht, beseitigt auch die Auffassung von BARGER u. FIELD.

Yohimbin, das aus seinem Chlorhydrat durch NH_3 abgeschieden und wiederholt aus 50%ig. A. umkrystallisiert wird, bis der F. konstant (234,5°) ist, und die Mutterlaugen die Ggw. von Mesoyohimbin nicht mehr erkennen lassen, zeigt die Zus. $C_{22}H_{28}O_3N_2$. — *Mesoyohimbin*, $C_{21}H_{26}O_3N_2$. Aus den beim Umkrystallisieren von mesoyohimbinhaltigem Yohimbin erhaltenen Mutterlaugen durch systematische Aufarbeitung, worüber näheres im Original einzusehen ist, oder neben Yohimboasäure beim Erhitzen von Yohimbin in A. mit $^1/_2$ Mol. KOH. Nadeln aus Bzl. oder absol. A., F. 247°; verhält sich im allgemeinen wie Yohimbin; ist in absol. A. und Bzl. schwerer, in wss. A. leichter l.; l. in konz. H_2SO_4 fast ohne Färbung. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich auf Zugabe eines Bichromatkryställchens blaugrün. Ist rechtsdrehend. Wirkt physiologisch in der gleichen Richtung wie Yohimbin, aber etwas schwächer. — *Chlorhydrat*. Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 2077—83. 11/12. [22/11.] 1915. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

L. Spiegel, *Weitere Mitteilungen über das Yohimbin. IV. Die angebliche Identität von Yohimbin und Quebrachin.* (Vgl. das vorhergehende Ref.) Nach FOURNEAU und PAGE (Bull. d. Sciences Pharmacol. **21**. 7; C. **1914**. I. 986), sowie nach EWINS (Journ. Chem. Soc. London **105**. 2738; C. **1915**. I. 321) ist das *Yohimbin* mit dem *Quebrachin* von HESSE (LIEBIGS Ann. **211**. 249; C. **82**. 392) identisch. In einer kritischen Besprechung der Ergebnisse der genannten Autoren kommt der Vf. zu folgendem Schluß: Es scheint bewiesen zu sein, daß in manchen Rinden

von Quebracho blanco Alkaloide der Yohimbingruppe, darunter allem Anschein nach auch Yohimbin selbst, vorkommen. Ob das Quebrachin mit Yohimbin identisch ist, läßt sich nicht ohne weiteres bejahen. Die Beschreibung, die HESSE von dem Quebrachin gibt, weist, auch abgesehen von der ein wenig abweichenden Elementarzusammensetzung, bei mancher Übereinstimmung mit Yohimbin, doch in bezug auf F., Drehungsvermögen und Rkk. immerhin solche Verschiedenheiten auf, daß das HESSEsche Alkaloid keinesfalls reines Yohimbin, sondern nur ein Gemisch von verwandten Basen, unter denen wohl Yohimbin gewesen sein kann, darstellt. Für das Alkaloid wird zweckmäßig der Name Yohimbin beibehalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 84—87. 11/12. [22/11.] 1915. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Physiologische Chemie.

Ernest George Hill und **Annoda Prasad Sirkar**, *Die Rinde der Wurzel von Calotropis gigantea.* Aus dem eingeengten alkoh. Auszug der Wurzel von Calotropis gigantea scheidet sich ein Öl und ein weißer, fester Stoff ab, der mit dem *Madaralban* von WARDEN und WADDEL identisch ist; der Rückstand der alkoh. Lsg. kann durch Ä. von noch vorhandenem Öl befreit und durch Auskochen mit W. in eine kleine Menge eines l., gelben, bitteren Stoffes und eine große Menge eines guttaperchaähnlichen Stoffes zerlegt werden. Das Öl ist ein Gemisch. Der weiße Stoff kann durch Krystallisation aus A. in zwei Teile zerlegt werden, die sich als Isovaleriansäureester zweier neuen, phytosterinähnlichen Alkohole erweisen. — *Isovaleriansäuremudarylester*, $C_{35}H_{56}O_3 = C_{30}H_{47}O \cdot CO_2 \cdot C_4H_9$, weiße Warzen aus A., F. 140°, $[\alpha]_D^{23} = +128°$ in Ä., liefert beim Kochen mit alkoh. KOH Isovaleriansäure und *Mudarin*, $C_{30}H_{48}O_2$, sechsseitige Tafeln aus A. + Ä., F. 176°, wl. in A., ll. in Ä. — *Acetylmudarin*, $C_{32}H_{50}O_3$, durch Kochen mit Acetanhydrid u. Natriumacetat dargestellt, Nadeln aus A. + Ä., F. 195—196°. — *Mudarsäure*, aus Mudarin und CrO_3 in Eg., F. 225°, sll. in A.; $Ag \cdot C_{30}H_{45}O_3$, grünlicher, amorpher Nd. — *Isovaleriansäureakundarylester*, $C_{43}H_{70}O_3 = C_{38}H_{61}O \cdot CO_2 \cdot C_4H_9$, Nadeln aus A., F. 210°, $[\alpha]_D^{23} = +119°$ in Ä., liefert beim Kochen mit alkoh. KOH Isovaleriansäure und *Akundarin*, $C_{38}H_{62}O_2$, Nadeln aus A. + Ä., F. 215°, zl. in h. A., ll. in Ä. — *Acetylakundarin*, $C_{40}H_{64}O_3$, Nadeln aus A. + Ä., F. 222°. — *Akundarsäure*, aus Akundarin und CrO_3 in Eg.; $Ag \cdot C_{38}H_{59}O_3$, grünlicher, amorpher Nd. — Der harzige Stoff ist ll. in A., Chlf., Bzl., verd. Alkali, swl. in h. W., unl. in Ä., verd. SS., u. hat nach mehrfachem Umfällen die Zus. $C_{34}H_{47}O_{12}N$; entwickelt beim Kochen mit konz. wss. KOH NH_3. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1437—42. Okt. [23/6.] 1915. Allahabad. Muir College.) FRANZ.

Paul Trendelenburg, *Über die Adrenalinkonzentration im Säugetierblut.* Nach Verss. gemeinsam mit **S. Yagi**. Die Hypothese der Hormonwrkg. des Adrenalins kann nur aufrecht erhalten werden, wenn die unter normalen oder gestörten Bedingungen im Blute auftretenden Adrenalinkonzentrationen die Schwelle der an den einzelnen Organsystemen wirksamen Adrenalinkonzentrationen übertreffen. Die vom Vf. zur Prüfung dieser Frage ausgeführten Adrenalinbestst. erfolgten mit der Froschdurchströmungsmethode (TRENDELENBURG, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **63**. 161; C. **1910**. II. 1674), mit welcher sich bei Verwendung sehr empfindlicher Gefäßpräparate ganz kleine Adrenalinmengen (1 : 1 bis 1 : 2 Milliarden) nachweisen lassen. Zur Best. wurde das Blut sofort nach der Entnahme mit der gleichen Menge 4%ig. Citratlsg. gemischt und weiterhin mit 0,2%ig. Citrat-Ringerlsg. verdünnt; der Citratzusatz bezweckte Gerinnungshemmung.

Beim Stehen bilden sich im Blute sehr rasch gefäßverengende, auf das Frosch-

präparat wirkende und so Adrenalin vortäuschende Stoffe. Diese gefäßverengenden Stoffe sind im ungeronnenen Plasma ebenso enthalten wie im Serum. Brauchbare Werte können also nur erzielt werden, wenn das frisch entnommene Carotisblut sofort geprüft wird. In diesen Fällen erwies es sich meist unwirksam. Nur an extrem empfindlichen Präparaten zeigte sich eine Wirksamkeit, welche ungefähr der einer Adrenalinlsg. von 1 : 1 bis 1 : 2 Milliarden gleichkam.

Die so ermittelte Adrenalinkonzentration stimmt ungefähr mit der Konzentration überein, welche sich berechnet, wenn das von den Nebennieren sezernierte Adrenalin (pro Stunde und pro Minute 0,00015—0,0002 mg pro kg Tier) mit 160—200 ccm Blut verdünnt wird, ein Verhältnis, das sich tatsächlich experimentell bestätigen ließ. Es ist daher wahrscheinlich, daß die an den empfindlichen Froschgefäßpräparaten erzeugte Gefäßverengerung auf die Ggw. von Adrenalin im Blut zurückzuführen ist. Die Menge ist jedoch so klein und liegt so weit unter dem für Blutdruck und Darm geltenden Schwellenwert, daß es ausgeschlossen erscheint, daß das aus den Nebennieren abgegebene Adrenalin im normalen Organismus zur Dauererregung seiner Organe verwendet wird. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **79**. 154—89. 2/11. 1915. Freiburg i. B. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Ferdinand Flury, *Über das Aplysiengift.* Die seit Jahrtausenden behauptete Giftigkeit der Aplysien (Seehasen) ist auf eine im milchweißen Sekret der Aplysia depilans nachweisbare terpenartige Substanz zurückzuführen. Das Sekret besteht aus 94,9% W., 5,1% Trockensubstanz, 0,29% in Ä. l. Bestandteile, 1,40% organische Substanzen, 3,70% Salze, wovon 2,47% NaCl. Das Sekret ist für kleine Seetiere (Cölenteraten, Würmer, Echinodermen, Mollusken, Arthropoden, Fische), sowie für Frösche stark giftig (Lähmungserscheinungen, Tod). Die Substanz gehört zu den Nerven- und Muskelgiften und lähmt auch den Herzmuskel von Aplysien und Fröschen. Nach Applikation auf die Schleimhäute von Warmblütern verursacht das Sekret lokale Reizung. Das wirksame Prinzip des Sekretes ist mit Wasserdampf flüchtig, in Ä. l. und läßt sich so isolieren. Es riecht terpenartig, schmeckt unangenehm bitter und besitzt die charakteristische pharmakologische Wrkg. des Aplysiensekretes.

Das violettrote Sekret der „Operculumdrüsen" von Aplysia limacina erwies sich als ungiftig. Zus.: 94,80% W., 5,2% Trockenrückstand, 1,6% organische Substanzen, 3,6% Salze, wovon 2,92% NaCl. Mit NH_3 verfärbt es sich schmutzig weinrot, mit Na_2CO_3-Lsg. bläulichviolett, mit NaOH blau. Aus den alkal. Fll. setzen sich nach einiger Zeit gefärbte Ndd. ab. Mit Essigsäure dichroitische, blauviolette, mit konz. H_2SO_4 bläuliche Färbung. Mit konz. HNO_3 wird das Sekret rot, dann orange, schließlich farblos. In A. und Ä. ist der violette Farbstoff l., mit $(NH_4)_2SO_4$ aussalzbar. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **79**. 250—63. 2/11. 1915. Würzburg. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Hermann Wieland, *Pharmakologische Untersuchungen am Atemzentrum.* Als „Schwellenwert der Kohlensäure" wird die CO_2-Spannung des Blutes bezeichnet, bei welcher das Atemzentrum eben noch gereizt wird, d. h. einerseits Apnoe auftritt, andererseits die ersten Atembewegungen einsetzen. Die vom Vf. angewandte Methode bestimmt diesen Schwellenwert an Tauben durch Ermittlung des CO_2-Gehaltes der Alveolarluft. Bei der unvergifteten Taube liegt der Schwellenwert der CO_2 unterhalb 2%. Durch *Urethan* (1—1,5 g pro kg Taube) und *Chloralhydrat* (ca. 0,5 g pro kg) wird die Erregbarkeit des Atemzentrums herabgesetzt, der Schwellenwert steigt. Durch *Campherol*, *Coriamyrthin* und *Lobelin* wird der Schwellenwert wieder herabgesetzt. Dies geschieht anscheinend nicht durch eine Steigerung der Reizbarkeit, sondern durch direkte Erregung des Atemzentrums.

(Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **79**. 95—117. 2/11. 1915. Straßburg. Lab. für exper. Pharm.) GUGGENHEIM.

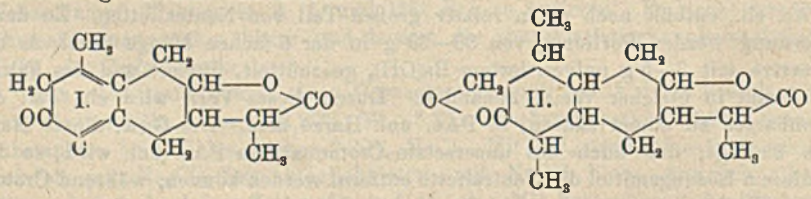
W. Denis, *Der Einfluß von Salicylaten auf die Ausscheidung von Harnsäure und anderen Abfallprodukten aus dem Blute.* Na-Salicylat und Aspirin vermögen den Gehalt des Blutes an Nichtprotein-N in Fällen, wo er über die Norm erhöht ist, beträchtlich herabzusetzen. Nach Aussetzen der Behandlung steigt er alsbald wieder an. Demgemäß ist die vermehrte Harnsäureausscheidung nach Salicylaten auf einen verminderten Schwellenwert der Niere zurückzuführen, der höchstwahrscheinlich auch für andere Stoffwechselabfallprodd. gelten dürfte. (J. Pharm. Therap. **7**. 255—62. Oktober [17/5] 1915. Boston. Biochem. Labb. des Massachusetts General Hospital u. der HARVARD Medical School.) SPIEGEL.

R. Boehm, *Über Crotonharz (mit einem Anhang über Euphorbiumharz).* Das Crotonöl ist ein Gemisch aus ca. 10% Crotonharz, freie Fettsäuren u. Neutralfett. Die pharmakologisch wirksame Substanz ist das *Crotonharz* (Crotonresin vgl. DUNSTAN u. BOOLE, Pharm. Journ. u. Transactions **55**. [1895] 5). Zu seiner Isolierung wird das Rohöl mit der 4-fachen Menge CH_3OH extrahiert. Aus dem Rückstand des CH_3OH-Extraktes (dickes Öl, ca. 19—25% des Rohöls) werden in 10%iger absol., alkoholischer Lsg. die freien Fettsäuren durch portionenweise Zugabe von gepulvertem $Ba(OH)_2$ als Ba-Salze ausgefällt. Die Abtrennung der Fettsäuren erfolgt auch, wenn man 50 g Extrakt mit 70 ccm 10%ig. wss. K_2CO_3 und 15 ccm W. und 250 ccm PAe. und 50 ccm A. schüttelt, wobei die Fettsäuren in die wss. Lsg. übergehen. Der Rückstand des A. im ersteren, des PAe. im letzteren Falle ist ein Gemisch von Crotonharz und verseifbaren Fetten. Ein Teil der Neutralfette wird durch Lipasen (entfettete Ricinus- oder Chelidoniumsamen) gespalten und die so entstandenen freien Fettsäuren nach den gleichen Methoden wie die ursprünglich vorhandenen abgetrennt. Das so erhaltene, dickflüssige Öl, in PAe. sll., enthält noch einen relativ großen Teil von Neutralfetten. Zu deren Entfernung werden Portionen von 30—50 g in der 5-fachen Menge absol. A. mit sukzessive mit 3—5 g pulverisiertem $Ba(OH)_2$ geschüttelt, filtriert und das Filtrat noch 2-mal in gleicher Weise behandelt. Durch dieses Verf. wird ein Teil des Crotonharzes zu einem sauren, in PAe. unl. Harze zers. Die Ggw. dieser Harzsäure bedingt, daß auch das unzersetzte Crotonharz in PAe. unl. wird, so daß mit diesem Lösungsmittel die Neutralfette entfernt werden können, während Crotonharz u. Harzsäure ungel. zurückbleiben. Aus der äth. Lsg. dieses Gemenges läßt sich die braunrote Harzsäure mit 1%ig. Na_2CO_3 herauswaschen. Der Rückstand des Ä. ist reines Crotonharz.

Crotonharz, $C_{36}H_{54}O_9$ (?), ist ein fast farbloses Pulver, F. unscharf, erweicht zwischen 80—90°, Geschmack bitter, dann scharf und brennend. In W. etwas l., in den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme des PAe. und Lg., sll. in fetten Ölen, in der Wärme l. Aus verd. alkoh. Lsg. entsteht mit W. eine homogene, mastixähnliche Suspension. Mit Alkalien erfolgt, namentlich beim Erwärmen, Lsg. unter Rotbraunfärbung u. Zers. Mit alkoh. HCl Rosenrot- dann Dunkelrotfärbung, mit alkoh. H_2SO_4 Grünfärbung. Jodzahl 76,98, $[\alpha]_D^{20}$ (l = 20 cm, Lösungsmittel = Chlf.) = +63,23°. Andere Präparate zeigten kleinere Werte. Durch 12-stünd. Einwirkung 30%ig. wss. KOH erfolgt vollständige Hydrolyse, wobei ca. 35% des Ausgangsmaterials als mit Wasserdampf flüchtige und nichtflüchtige Fettsäuren (Ameisen- und Essigsäure, Isobuttersäure, Tiglinsäure) abgespalten werden. Daneben entstehen feste, harzähnliche Prodd. von Phenolcharakter teilweise l. in h. W., l. in Alkalien. Bei Reduktion nach PAAL entsteht ein Prod. mit bedeutend geringer Jodzahl (12,5). Dieses war pharmakologisch unwirksam.

An Fröschen wirkt 0,02 mg Crotonharz in den Lymphsack injiziert tödlich, am isolierten Froschherzen wird diastolischer Stillstand erzeugt. Am Kaninchen beträgt die letale Dosis 5 mg bei subcutaner, 0,5 mg bei intravenöser Eingabe, Ca-Lactat war ohne Einfluß auf den Verlauf der Vergiftung. Von Katzen wird subcutan einverleibtes Herz nicht resorbiert, intravenöse Injektion erzeugt ähnliche Symptome wie beim Kaninchen. — Ein durch Lösungsmittel von unwirksamen Stoffen (Euphorbon, amorphe Harze) gereinigtes *Euphorbiumharz* wird wie Crotonharz durch Na-Alkoholat rotbraun gefärbt. Die pharmakologische Wirkung an Fröschen ist ähnlich der Crotonharzwirkung, die letale Dosis (0,016 g pro 60 g) ist jedoch bedeutend höher. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **79**. 138—53. 2/11. 1915. Leipzig. Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Paul Trendelenburg, *Über die Wirkung des Santonins und seiner Derivate auf die Wurmmuskulatur, und Bemerkungen zur Wirkung des Oleum Chenopodii.* Die Wrkg. des Santonins auf Würmer ist peripherer Natur und läßt sich an der in froschisotoner Ringerlsg. isolierten Ringmuskulatur von Regenwürmern studieren und graphisch registrieren. Das Santonin versetzt die in einem relativen Ruhezustand befindliche Muskulatur in einen dauernden Erregungszustand (Tonuszunahme und Zuckungen). Die Wrkg. ist reversibel, wenn die santoninhaltige Ringerlsg. (1 : 5000) durch reine Ringerlsg. ersetzt wird. Die Wirkungsstärke ist proportional der Giftkonzentration. Der Mechanismus der Santoninwrkg. gleicht demnach im Prinzip dem der Narkotica, mit dem Unterschied, daß die Änderung der motorischen Tätigkeit nicht nach der negativen lähmenden, sondern nach der positiven erregenden Richtung verläuft. In ähnlicher Weise zeigt sich die Wrkg. des Santonins an der isolierten Blutegelmuskulatur, weniger leicht an der Muskulatur von Ascaris. Die tonussteigernde Wrkg. gewisser Alkaloide — *Nicotin*, *Arecolin*, *Pilocarpin* und *Physostigmin* — ist sowohl in ihrer Intensität wie Qualität von der Santoninwrkg. deutlich verschieden.



Zum Studium der *Abhängigkeit der Santoninwrkg. von der Konstitution* wurden *Santonin* (I.) und einige Derivate — *Santoninsäure*, *Chromosantonin*, *Santoninoxim*, *Desmotroposantonin*, *α-Santonan*, *δ-Oxysantonin*, *Mono-* u. *Dichlorsantonin*, *α-Tetrahydrosantonilid* (II.) (WEDEKIND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2483; C. **1914**. II. 1051) — an der isolierten Regenwurmmuskulatur, am isolierten Froschherz (Lähmung) u. an Mäusen und Kaninchen (krampferregende Wrkg.) geprüft. Hierbei zeigten sich die wurmmuskelerregende und die Froschherzwrkg. in völliger Abhängigkeit von dem Bestehen der Lactongruppe; sie waren bei sämtlichen Derivaten des Santonins, soweit sie Lactone sind, vorhanden. Das Na-Salz der Santoninsäure ist unwirksam. Ebenso schwindet auch die bei anderen Lactonen (*Pilocarpin*, *Cumarin*) vorhandene wurmmuskelerregende Wrkg. bei der Überführung in die zugehörige Oxysäure. Die krampferregende Wrkg. auf Säugetiere wird dagegen nicht von der Lactongruppe verursacht und läßt sich durch verschiedene Eingriffe am Naphthalinkern des Santonins unabhängig von der Stärke der Wurmwirkung abschwächen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **79**. 190—217. 2/11. 1915. Freiburg i. B. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Helene Börner, *Ursache der Steigerung der Adrenalinwirkung auf den Kaninchenblutdruck durch Hypophysenextrakte.* Die von KEPINOW (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **67**. 247; C. **1912**. I. 1728) entdeckte Eigenschaft der Hypophysenextrakte, die Wrkg. des Adrenalins erheblich zu steigern, läßt sich ohne Annahme einer Sensibilisierung der Adrenalinangriffspunkte am Gefäßsystem durch Hypophysenextrakt erklären. Da nämlich die Hypophysenextrakte das Schlagvolumen des Herzens und die Schlagfrequenz stark vermindern, sinkt das Minutenschlagvolumen bis auf die Hälfte oder $^1/_3$. Dadurch wird bewirkt, daß das in den Kreislauf injizierte Adrenalin von einem 2—3 mal kleineren Blutquantum aufgenommen wird als bei normalen Kreislaufsverhältnissen, so daß die Adrenalinkonzentration vergrößert wird, und damit der blutdrucksteigernde Effekt sowohl hinsichtlich der Höhe als der Dauer nach verstärkt erscheint. Die Zunahme der Adrenalinkonzentration konnte mittels der Froschgefäßmethode durch Messungen der im Carotisblut nach Injektionen von Adrenalin auftretenden Adrenalinmengen unmittelbar nachgewiesen werden. Für diese Erklärung der „Sensibilisierung" spricht ferner der Umstand, daß sie dieselben Maximalwerte erreicht, wie sie in umgekehrter Proportion für die Blutumlaufszeiten gelten. Sowohl die Steigerung der Adrenalinwrkg. wie die Herzstörung geht spontan nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stde. vorüber, und sie ist bei einer Reinjektion viel schwächer. Schließlich wird die Wirksamkeitssteigerung für Adrenalin auch bei einigen anderen Kreislaufsgiften — β-Imidazolyläthylamin, Aposcopolamin, Nicotin — beobachtet, und sie fehlt am Katzenblutdruck, da das Katzenherz durch Hypophysensubstanzen nicht gelähmt wird. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **79**. 218—49. 2/11. 1915. Freiburg i. B. Pharmakol. Inst d. Univ.) GUGGENHEIM.

Medizinische Chemie.

Wolfgang Weichardt, *Über die unspezifische Therapie von Infektionskrankheiten.* Von verschiedenen Autoren ist berichtet worden, daß Typhus und andere Infektionskrankheiten nicht nur von den spezifischen Impfstoffen, sondern auch durch Impfstoffe anderer Bakterienarten, sowie durch gewisse chemische Substanzen (Histamin, Deuteroalbumose von MERCK) günstig beeinflußt wurden. Die Mißerfolge, die mit dieser unspezifischen Therapie von anderer Seite erzielt wurden, führt WEICHARDT auf dieselben Ursachen zurück, welche das Wesen der von ihm als Protoplasmaaktivierung bezeichneten Rk. bilden. Er hat beobachtet, daß es gelingt, durch Kochsalzinjektion bei günstiger Dosierung Leistungssteigerungen hervorzurufen, und nimmt an, daß bei den erwähnten Mißerfolgen die Aktivierung nicht getroffen wurde. Nur eine bestimmte Dosis, die im richtigen Verhältnis zum Individuum u. jeweiligen Krankheitszustand steht, führt zu gesteigerter Leistungsfähigkeit. Zu große Dosen bewirken verminderte Leistungen, bei zu kleinen wird gar keine Wirkung erzielt. (Münch. med. Wchschr. **62**. 1525—26. 9/11. 1915. Erlangen. Hyg. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Otto Hess, *Spezifische Pneumoniebehandlung mit Optochin (Äthylhydrocuprein).* Das Optochin hat bei menschlicher Pneumonie eine günstige spezifische Wirkung gezeigt. Die besten Erfolge sind bei frühzeitig einsetzender Optochinbehandlung zu erwarten. Eine fraktionierte Dosierung in Form von 6-mal 0,2 g Optochin. hydrochl. höchstens 6-mal 0,25 g wird empfohlen. 1,5 g als Tagesdosis soll nicht überschritten werden. (Münch. med. Wchschr. **62**. 1528—32. 9/11. 1915. Coblenz. Festungslazarett.) BORINSKI.

Erich Leschke, *Die Dosierung des Optochins und seine Anwendung bei Pneumonie und anderen Pneumokokkeninfektionen.* Die mittels der Optochinbehandlung

bei verschiedenen Pneumokokkenerkrankungen gewonnenen Ergebnisse werden besprochen. Zur Vermeidung der häufig beobachteten vorübergehenden Schwächung des Sehvermögens ist eine kontinuierliche, gleichmäßige Resorption des Optochins von größter Bedeutung. Um diese zu erreichen, empfiehlt sich die Verabreichung kleiner Einzeldosen und die Anwendung der schwerlöslichen Verbb. (Optochinbase und Optochinsalicylsäureester) statt des leichtlöslichen, salzsauren Optochins. Die Darreichungsart bei den verschiedenen Pneumokokkenerkrankungen wird angegeben. (Dtsch. med. Wochenschr. **41.** 1359—63. 11/11. 1915. Berlin. II. Med. Univ.-Klinik d. Charité.) BORINSKI.

Ernst Nathan, *Über das angebliche Vorkommen einer positiven Wassermannschen Reaktion beim Pemphigus.* Im Gegensatz zu den Angaben von HESSE (Wien. klin. Wchschr. **28.** 62) fiel in 12 Fällen von Pemphigus vulgaris, bezw. vegetans die WASSERMANNsche Rk. stets einwandfrei negativ aus. (Berl. klin. Wchschr. **52.** 1183—84. 15/11. 1915. Frankfurt a/M. Dermatolog. Univ.-Klinik.) BORINSKI.

L. Dünner, *Die Agglutination bei Ruhr und ruhrartigen Erkrankungen.* Bei Verwendung des KRUSE-SHIGAschen Stammes ist ausschließlich eine grobklumpige Agglutination bei einer Verdünnung von 1 : 50 und mehr als für Ruhr spezifisch zu betrachten. Eine feinkörnige Agglutination des Dysenteriebacillus ist, auch wenn sie in höherer Verdünnung auftritt u. vollständig ist, diagnostisch nicht verwertbar. (Berl. klin. Wchschr. **52.** 1184—85. 15/11. 1915. Berlin. I. mediz. Abt. u. bakter. Lab. d. städt. Krankenhauses Moabit.) BORINSKI.

Agrikulturchemie.

Wilhelm Völtz und **H. Jantzon**, *Die Konservierung der Kartoffeln durch wilde Säuerung und durch Reinzuchtsäuerung.* Für die wilde Säuerung roher geriebener und geschnitzelter Kartoffeln kommen nur wasserundurchlässige Gruben in Betracht, weil die Nährstoffverluste sehr groß sind, wenn Zellsaft versickert. Unter günstigen Bedingungen betragen die Nährstoffverluste 5—10%. Bei der Einsäuerung von gedämpften Kartoffeln in Erdmieten betragen die Rohprotein- und Nährstoffverluste ca. 15—20%, bei der Einbringung in gemauerte Gruben 5—10%. Das Gelingen der wilden Säuerung ist vielfach vom Zufall abhängig. Zwecks Reinzuchtsäuerung wurde mit den Kaltsäurepilzen Bac. cucumeris fermentati oder Bac. lactis acidi oder mit dem Warmsäurepilz Bac. Delbrücki, bezw. mit Mischkulturen gearbeitet. Die Reinzuchtsäuerung gelingt im Herbst u. Frühjahr. Bei rohen Kartoffeln betragen die Nährstoffverluste 5—10%, bei gedämpften Kartoffeln bis 5%. Hinsichtlich der produzierten Milch- und Fettmenge waren die durch Reinzuchtsäuerung konservierten rohen und gedämpften Kartoffeln am wertvollsten. (Landw. Jahrbb. **48.** 493—534. 26/10. 1915. Ernährungphysiol. Abt. Inst. f. Gärungsgewerbe Berlin.) SCHÖNFELD.

Wilhelm Völtz und **Walter Dietrich**, *Die Verwertung roher, gedämpfter und durch Reinzuchtsäuerung konservierter roher und gedämpfter Kartoffeln für die Milchleistung.* (Vgl. vorst. Ref. und Ztschr. f. Spiritusindustrie **37.** 449; C. **1914.** II. 1282.) An Kühen angestellte *Fütterungs*verss. ergaben folgendes. Gedämpfte und eingesäuerte rohe Kartoffeln hatten keine große Wrkg. auf den Milchertrag. Eingesäuerte, gedämpfte Kartoffeln steigerten den Milchertrag. Die höchsten Milcherträge wurden durch rohe Kartoffeln erzielt. Der Fettgehalt und der Trockensubstanzgehalt wurden durch sämtliche Kartoffelpräparate gesteigert. Die größten

Quantitäten an protein- u. fettfreier Trockensubstanz wurden durch rohe Kartoffeln, zweitens durch eingesäuerte, gedämpfte, drittens durch gedämpfte Kartoffeln erzielt. (Landw. Jahrbb. 48. 535—69. 26/10. 1915.) SCHÖNFELD

A. Freiherr von Nostitz, *Desinfektionsversuche auf Moorboden.* Es wurde untersucht, ob sich auf Hochmoor durch Desinfektion eine Ernteteigerung erreichen lassen würde. Als Desinfektionsmittel kamen *Carbolineum, Chlorkalk* und $KMnO_4$ in Betracht. Die Ergebnisse werden vom Vf. folgendermaßen zusammengefaßt. Die Behandlung des Bodens mit Desinfektionsmitteln, besonders mit einem geeigneten Carbolineum hatte eine bedeutende Steigerung des Ernteertrages zur Folge. Die mit Carbolineum erzielten Ergebnisse waren um so günstiger, je früher von der Saat es angewandt wurde. Ein an leichtflüchtigen Bestandteilen reiches Carbolineum war zur Bodendesinfektion um ein vielfaches geeigneter, als ein an diesen Bestandteilen armes. Das Carbolineum beeinflußte in erster Linie den *Bakterien-* u. *Nematodengehalt* des Bodens. (Landw. Jahrbb. 48 587—606. 26/10. 1915. Techn. Hochschule München.) SCHÖNFELD.

A. Stutzer und W. Haupt, *Die Verdaulichkeit der Kiefernadeln.* Verss. an Hammeln ergaben, daß Kiefernadeln als Futtermittel nicht verwendbar sind. Die Verdaulichkeitskoeffizienten von Wiesenheu u. Kiefernnadeln werden durch folgende Zahlen ausgedrückt: Organ. Substanz: Heu 56,0, Nadeln 24,3; Rohprotein 50,5 und —14,9; Rohfaser 52,3 und 25,7; N-freie Extraktstoffe 59,3 und 17,8. Das Protein der Kiefernnadeln war nicht unr unverdaulich, sondern verminderte die Verdaulichkeit der im übrigen Futter enthaltenen Proteinstoffe. Durch Behandeln mit A. konnte die Verdaulichkeit der Nadeln etwas erhöht werden; die Minusverdaulichkeit der Proteine betrug aber noch 5%. Mit abgefallenen Nadeln erhielten Vff. noch schlechtere Ergebnisse. (Landw. Jahrbb. 48. 571—85. 26/10. 1915.) SCHÖNFELD.

Mineralogische und geologische Chemie.

L. Mrazec und D. Rotman, *Beiträge zur Petrographie von Ägypten und der Sinaihalbinsel. I. Granitische Gesteine der Insel Shadwan.* Vff. geben eine kurze Beschreibung von der Tektonik der an das Rote Meer grenzenden Länder u. berichten dann über die Granitgesteine der Insel Shadwan. Der mittelkörnige biotitarme Granit hat Schlieren von Tonalit, quarzführendem Diorit und Dioritporphyrit (Quarzglimmerporphyrit). Bei der großen Frische der Gesteine werden die mikrolithischen, weißen Glimmer, der Epidot der Plagioklase u. die Chloritisierung des Biotits als bereits während der Verfestigung des Magmas entstanden aufgefaßt. (Bull. d. l. Section scientifique d. l'Acad. Roumaine 4. 71—81. 15/7. 1915. Bukarest.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Ein neues Alkaligranitgestein, Eukolit enthaltend.* In einer Schlucht östlich vom Dorf Ampasibitika auf Madagaskar werden Hornsteine und krystalline Kalke von bis über 1 m mächtigen Gängen durchsetzt, deren vorwiegend feinkörniges, fast mikrogranitisches Gestein aus reichlichem Quarz, Alkalifeldspäten, Ägirin u. Riebeckit besteht. Dazu kommen noch kleine, gelbe Pyrochloroktaeder u. aus Quarz und Zirkon bestehende Pseudomorphosen nach einem vollständig verschwundenen Mineral. Das letztere wurde in anderen unregelmäßig gebänderten Gängen aufgefunden, besitzt gelbbraune oder Rosafarbe, D. 2,97 und gehört nach seinen optischen Eigenschaften zur Eudialyt-Eukolitgruppe. Seine Lsg. in HCl enthielt nach PISANI 40,0 SiO_2, 16,4 ZrO_2, 22,5 $(Ce,La,Di)_2O_3$, 5,6 FeO, 0,1 MnO, 6,1 CaO, 6,6 Na_2O, der Rest $(Cl,F,H_2O?)$ ließ sich nicht bestimmen. Demnach liegt ein

Cereukolit vor, der sich von den seither bekannten durch seinen geringen Gehalt an SiO_2, CaO, Na_2O und durch seinen Reichtum an Cererden unterscheidet. — Damit ist ein Eukolit zum ersten Male in einem Granit nachgewiesen worden, bis jetzt glaubte man, die Mineralien dieser Gruppe seien auf die Nephelinsyenite beschränkt. Nach 4 Bauschanalysen verschiedener Varietäten der eukolitführenden Gesteine (PISANI Analytiker) ist der Rockallit das einzige vergleichbare Gestein, derselbe ist viel ärmer an Kalk, führt aber auch nebeneinander Zirkon und Cererden. Vf. hält für den neuen Typus die Bezeichnung *Fasibitikit* für angebracht. Dieses Gestein vervollständigt die Reihe der Lujavrite. Es sind das Nephelinsyenite, welche teils sehr reich, teils arm oder frei von Nephelin sind u. mineralogisch durch ihren Reichtum an Ägirinnadeln, sowie durch die Ggw. von Eudialyt gekennzeichnet sind. Bis jetzt waren nur Lujavrite bekannt, in denen wegen der Armut an Kieselsäure Feldspäte fehlen, an deren Stelle vielmehr Nephelin tritt. Der Fasibitikit bildet das entgegengesetzte Ende der Reihe; indem er trotz seines Kieselsäureüberschusses (Quarz statt Nephelin) die anderen mineralogischen und strukturellen Eigentümlichkeiten der Lujavrite festhält. Die analysierten Fasibitikite enthielten ausschließlich oder hauptsächlich Albit, es liegen aber auch solche vor, die wesentlich Natronorthoklas enthalten u. sich darin den Groruditen nähern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 253—58. [6/9.* 1915.].) ETZOLD.

Adolf Utendörfer, *Beiträge zur Petrographie des Hühnberggesteins zwischen Schmalkalden und Friedrichroda.* Das Gestein ist ein *Diabas* (*Olivindiabas*, *Mesodiabas* der preußischen Karten). Sein intrusiver Charakter wird durch das Fehlen von Tuffen und durch die wahrscheinlich 25 m weit reichende Metamorphose der hangenden Sedimente bewiesen. Die Gemengteile werden eingehend beschrieben, es sind Feldspat (Plagioklas der Labrador-Bytownitreihe und Orthoklas), *Augit* (Analyse unten), der chemisch dem des Gabbros der Baste und des Ettersberges sehr nahe steht, Hornblende meist in Verwachsung mit dem Pyroxen und lokal in Epidot umgewandelt, Titan- und Magneteisen, Schwefelkies, Biotit, Apatit, Zirkon, Quarz in mikropegmatitischer Verwachsung mit dem Feldspat und aus dem Nebengestein herrührend, schließlich als Zwischenmasse Glas, das meist anisotrop geworden ist. Die Ausscheidungsfolge ist Plagioklas, Olivin, Augit. Zum Schluß werden die Varietäten unter Beifügung von Analysen (Steinbruch im Kleinen Schmiebach, im Mittleren Hühnberg) besprochen.

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O bis 110°	H_2O bis 1300°	CO_2
50,82	1,23	2,64	0,12	9,69	14,81	18,80	0,29	0,35	0,10	0,49	0,30.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1915**. 623—33. 1/11.; 642—53. 15/11. 1915. Schmalkalden.) ETZOLD.

Ed. Donath, *Zur Genesis des Erdöles.* Ausführlichere Unterss. des *Raibler Fischschiefers* und des darin vorkommenden Öles stützen die ENGLER-HÖFERschen Theorien über die *Entstehung des Erdöles.* Das in dem Schiefer vermutete Cholesterin (vgl. Petroleum **8**. 1493; C. **1913**. II. 1613) konnte nachgewiesen werden; ebenso ergab sich ein Gehalt an Fettsäuren oder fettsäureähnlichen Substanzen. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **18**. 171—75. 15/10. 1915. Chem. technol. Lab. d. Dtsch. techn. Hochschule. Brünn.) JUNG.

Analytische Chemie.

R. S. Mc Bride und **J. D. Edwards**, *Die Bleiacetatprobe auf Schwefelwasserstoff im Gas.* Es sind die günstigsten Bedingungen für die Unters. von *Gas* auf

seinen *H_2S-Gehalt* mittels der *Bleiacetatprobe* ausgearbeitet worden. Die Unterss. erstreckten sich auf die Papiersorte, Stärke der Bleiacetatlsg., Feuchtigkeit des Gases, Schnelligkeit des Gasstromes und die verwendete Apparatur. Auf Grund der gefundenen Resultate wird eine 5%ige Bleiacetatlsg. empfohlen, u. das Papier soll feucht verwendet werden. Obgleich die Gasfeuchtigkeit auf das Versuchsresultat von Einfluß ist, ist bei Verwendung feuchten Papieres u. kurzer Versuchsperioden das Ergebnis so gut wie unabhängig von dem Feuchtigkeitsgehalt des Gases. Jedenfalls ist es unpraktisch, das Gas zu trocknen oder bis zu einem bestimmten Feuchtigkeitsgehalt zu sättigen. Der übliche Gasstrom von 5 Kubikfuß pro Stunde hat sich als am günstigsten erwiesen. Die Versuchsdauer ist für die Empfindlichkeit der Probe wichtig. Ein Vers., bei welchem das Gas das Papier direkt berührt, ist empfindlicher als andere Versuchsanordnungen. Bei Einhaltung bestimmter Bedingungen hat die entstandene Färbung quantitativen Charakter. (Journ. Franklin Inst. **178**. 639—42. Nov. 1914.) JUNG.

F. Emich, *Die Mikrochemie.* Fortschritte in den Jahren 1913 u. 1914. (Chem.-Ztg. **39**. 789—92. 20/10. und 838—40. 3/11. 1915.) JUNG.

A. L. Day, R. B. Sosman und J. C. Hostetter, *Die Bestimmung der Dichte von Mineralien und Gesteinen bei hohen Temperaturen.* Vff. zeigen zunächst, daß die vorhandenen Angaben über die Volumänderung beim Schmelzen sich erheblich widersprechen. Um zu besseren Resultaten zu gelangen, nahmen Vff. Wägungen der verdrängten Fl. von bekannter D. vor. Von ausschlaggebender Bedeutung ist dabei das Material der Apparate (Graphit, der sich in reduzierender Atmosphäre nicht ändert, Marquardtporzellan, das unter 1600° nicht merkbar erweicht, und Alundum, [Al_2O_3], das bei etwa 2050° schm., aber sehr porös ist. Reine Magnesia ist auch verwendbar, aber wenig haltbar). Die an die Fl. zu stellenden Ansprüche (hohen Kp., niedrigen F., zwischen beiden geringe Flüchtigkeit, hohe D., keine chemische Rk. mit Graphit, kein Angriffsvermögen auf die zu prüfenden Mineralien) erfüllen Ag u. Sn am besten. Die zu prüfende Substanz (leichter als das Metall) wurde unter einen umgestülpten Graphittiegel gebracht. Die Messung bestand in der Best. des Gewichts, das notwendig war, um den Tiegel und die Substanz bis zu einer gegebenen Höhe am Stiele des Tiegels unterzutauchen. Die Einzelheiten über die Apparatur sind im Original nachzulesen. Es war möglich, das Volumen von Metallen u. festen und fl. Silicaten von 250—1600° zu bestimmen. Die grundlegende Konstante ist der Ausdehnungskoeffizient des Graphits (DAY u. SOSMAN, Journ. of Ind. and Engin. Chem. **4**. 490; C. **1912**. II. 1894), die Volumina von Sn, Pb und dem Sn, Pb-Eutektikum im fl. Zustande bei verschiedenen Tempp. werden in einer Tabelle gegeben. Die Volummessungen am Quarz bis 1600° zeigen eine Volumdilatation, die mit Annäherung an den Umwandlungspunkt 575° rapid ansteigt. Bei etwa 1300° erscheint eine zweite, unter diesen Bedingungen irreversible Dilatation infolge der B. von Cristobalit. Granit besitzt eine ähnliche Kurve, oberhalb 575° unterliegt er einer bleibenden Dilatation infolge der auflockernden Wrkg. der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten seiner Mineralien und des Entweichens von Gasen. Das Volumen des Diabasglases wurde bis zu 1250° bestimmt und mit den bekannten Werten von BARUS verglichen (U. St. Geol. Surv. Bull. **103**. 25). Widersprüche in dessen Beobachtungen beruhen auf Krystallisationen während der Abkühlung. Der Diabas dehnt sich bei der Verflüssigung beträchtlich aus. Der Volumunterschied zwischen dem krystallinen u. dem glasigen (flüssigen) Diabas bei 1150° (Schmelzbeginn des krystallinen Gesteins) beträgt etwa 10,9% des Volumens des Glases oder 12% des Volumens des krystallinen Gesteins bei dieser Temp. Bei 0° beträgt diese Differenz 7,7% des Gesteinsvolumens. Ein Ver-

gleich der spezifischen Volumina von Quarzit u. Feldspatsandstein einerseits und dem fl. Diabas anderseits bei der gleichen Temp. zeigt, daß der Diabas dichter ist; Schollen und Bruchstücke von Sandstein werden daher in letzterem emporzuschwimmen streben [vgl. Sandsteineinschlüsse im Palisadendiabas (SOSMAN und MERWIN, Journ. of the Washington Acad. of Sciences **3**. 389; C. **1914**. I. 1013)]. Die flüchtigen Komponenten, von denen der Diabas jetzt frei ist, scheinen seine Intrusionstemp. wesentlich geändert zu haben und machen es gegenwärtig unmöglich, die Frage nach dem relativen Volumen unter den ursprünglichen Bedingungen der Intrusion vollkommen zu lösen. Zunächst werden nicht natürliche Gesteine, sondern gasfreie, im Laboratorium dargestellte Silicate mit bezug auf die Volumänderungen bei hohen Tempp. zu studieren sein. (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband **40**. 119—62. Geophysikal. Lab. Washington. Sep. v. Vff.) ETZOLD.

Fritz Sommer und **Heinrich Pincas**, *Reaktionen der Stickstoffwasserstoffsäure. Berichtigung.* In der auf Seite 35 referierten Abhandlung muß es heißen: Der wie üblich bereitete Sodaauszug wird mit einem kleinen Überschuß von N_3Na versetzt, mit H_2SO_4 oder Essigsäure schwach angesäuert und nach einigen Minuten der Rest der *Stickstoffwasserstoffsäure* fortgekocht usw. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. Ges. **48**. 2096. 11/12. [30/11.] 1915. Berlin.) SCHÖNFELD.

W. Stüber und **A. Burger**, *Über die quantitative Bestimmung von Formaldehyd in eisenhaltigen Formalinlösungen.* Das von G. LOCKEMANN (Gesundheitsingenieur **38**. 25; C. **1915**. I. 1229) angegebene Verf. zur Best. von Formaldehyd in eisenhaltigen Lsgg. führte bei der Nachprüfung zu unrichtigen Ergebnissen. (Gesundheitsingenieur **38**. 537. 20/11. 1915. Berlin. Chem. Abt. d. Medizinalamtes d. Stadt Berlin.) BORINSKI.

H. J. F. de Vries, *Untersuchungen über die Bestimmung des Stärkemehlgehaltes von Kartoffeln.* Während 3 Jahren wurde in einer großen Anzahl *Kartoffelproben* die *D.* und der wahre *Stärkegehalt* bestimmt. Folgende Methoden wurden genau beschrieben und nachgeprüft: 1. *Best. der D. von Kartoffeln mit der Reimannschen Wage.* 2. *Best. der D. nach Stohmann.* 3. *Best. des wahren Stärkegehaltes nach der polarimetrischen HCl-Methode von Ewers* (Ztschr. f. öffentl. Ch. **15**. 8; C. **1909**. I. 691). Ferner gelangte die *Methode von Baumert-Bode* (Ztschr. f. angew. Ch. **1900**. 1074; C. **1900**. II. 1134) *zur Bestimmung der Stärke* zur Untersuchung. Die Ergebnisse sind in mehreren Tabellen zusammengestellt. Aus der Unters. ergeben sich folgende Schlüsse: Bei der Best. der D. von Kartoffeln ist die Wage von PAROW oder REIMANN der Methode von STOHMANN vorzuziehen. Den genauesten Wert für den wahren Stärkegehalt von reinem Kartoffelstärkemehl liefert die indirekte Analyse: 100 — (Flüchtigkeit bei 120° + Asche + Zellstoff + Ätherextrakt + Eiweißstoffe + eventuelle Pentosane). Bei der indirekten Analyse ist nur der Teil des gefundenen Pentosangehaltes in Betracht zu ziehen, der nach Abziehen des scheinbaren Pentosangehaltes zurückbleibt, welchen man findet in einer der Stärkemehlmenge äquivalenten Dextrosemenge. Die Methode von BAUMERT und BODE liefert bei reiner Kartoffelstärke niedrigere Werte als die indirekte Analyse. Mit vorangehender Verkleisterung wurden nach BAUMERT u. BODE in Kartoffelstärke manchmal höhere Werte gefunden, in getrockneten Kartoffeln aber manchmal weniger als ohne Verkleisterung. Bei der Methode von BAUMERT-BODE empfiehlt es sich, die im Autoklaven erhaltenen Lsgg. mit Dampf zu behandeln, statt auf freier Flamme zu erhitzen; Trocknen des Stärkemehls bei 130—135° ist dem Trocknen unter Durchsaugen von Luft vorzuziehen. Das von EWERS angegebene spezifische Drehungsvermögen von Kartoffelstärke = 195,4° wurde in 2 Fällen

(Konz. 2,5 auf 100 ccm) bestätigt. Beim Auflösen der Stärke nach BAUMERT-BODE und EWERS findet auch Zers. statt; es bilden sich FEHLINGsche Lsg. reduzierende Stoffe. Da nach den Unterss. von WATERMAN (vgl. Chemisch Weekblad **12**. 48; C. **1915**. I. 761) beim Trocknen von Kartoffeln bei tieferen Tempp. Saccharon aus Stärke gebildet wird, so gebraucht man für die Best. der Stärke am besten frische, zu einem Brei geraspelte Kartoffeln. Die Methode von EWERS liefert, angewendet auf 10 g frischen Kartoffelbrei nach Absaugen des Fruchtwassers, richtige Werte, wenn man den Wert für $\alpha_D = 195{,}4^0$ annimmt. Die Berechnung des Stärkegehaltes nach den Tabellen von BEHREND, MÄRCKER, MORGEN liefert um 0,5% niedrigere Werte, als die Methode von BEHRENS, bezw. die von BAUMERT-BODE. Beim Mahlen der Kartoffeln mit der Mühle von DREEFS geht ein Teil der Stärke in l. Stärke über. Der wahre Stärkegehalt von Kartoffeln mit gleicher D. kann in weiten Grenzen differieren. Der Best. der Stärke mittels der D. ist also kein wissenschaftlicher Wert zuzusprechen. Nur die chemische Analyse ergibt den wahren Stärkegehalt. An Stelle der Tabelle von BEHREND, MÄRCKER u. MORGEN empfiehlt sich die Verwendung der neuen GRONINGschen *Tabelle zur Best. des wahren Stärkegehaltes und der Dichte* (s. im Original), welche auf Grund der Unters. des Vfs. ausgearbeitet wurde. Die Angaben dieser Tabelle gelten für Kartoffeln mit 15—20% Stärke. Auch diese Tabelle ist nur für die Praxis geeignet u. nicht für wissenschaftliche Unterss. (Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstation **1915**. 82 Seiten. Groningen. Sep. v. Vf.) SCHÖNFELD.

Keller, *Beitrag zur Untersuchung von Kakao.* (Vorläufige Mitteilung.) Das sicherste Mittel zur Erkennung eines Schalengehaltes ist meistens das Mikroskop; am charakteristischsten sind die großen Spiralgefäße der Schalen. Sind die Schalen in sehr fein gemahlenem Zustande beigemengt, so ist der mkr. Nachweis schwierig. In diesem Falle ist das FILSINGERsche oder ein anderes Schlämmverf. nicht zu empfehlen, sondern die KÖNIGsche Rohfaserbest. mit folgender Abänderung auszuführen. Nach dem Kochen mit Glycerinschwefelsäure wird die unter 100° abgekühlte Fl. mit h. W. auf etwa 1500 ccm verd. und über Nacht beiseite gestellt. Dann wird abgesaugt und der Bodensatz nacheinander mit h. W., h. A. und Ä. ausgewaschen. Einen Kakao mit mehr als 13% Rohfaser bezeichnet Vf. als verfälscht, einen solchen mit 11—13% als verdächtig, bezw. minderwertig. — Zum Schluß weist Vf. darauf hin, daß reines Kakaofett fast weiß, das Fett der Schalen aber intensiv gelb bis bräunlichgelb ist, und daß sich bereits ein Zusatz von 2% Schalen durch die gelbliche Farbe des Ätherextraktes bemerkbar macht. Eine annähernd quantitative colorimetrische Best. des Schalengehaltes auf diesem Wege erscheint möglich. (Apoth.-Ztg. **30**. 560—61. 6/10. 1915.) DÜSTERBEHN.

G. Wenger, *Ein Beitrag zur Bestimmung des Fettgehaltes im Käse.* Bei der Fettbest. ist das Extraktionsmittel von grundsätzlicher Bedeutung, worauf bereits ALLEMANN (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **4**. 253; C. **1913**. II. 1337) und BRODRICK-PITTARD (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **29**. 112; C. **1915**. I. 710) aufmerksam machen. Vf. hat nach dem abgeänderten Extraktionsverf. nach ALLEMANN (l. c.) gearbeitet; es wurden 1—5 g Käse in dem ALLEMANNschen Glaseinsatz abgewogen u. durch Erhitzen mit 20 ccm 20—25%ig. HCl im sd. Wasserbade aufgeschlossen. Dann wurde die Extraktion in Gang gesetzt, wobei meist eine Dauer von $2^1/_2$—3 Stdn. genügte. An Extraktionsmitteln wurden verwendet Ä., PAe., ein Gemisch gleicher Teile Ä. u. PAe., sowie ein solches Gemisch nach Zugabe von 10 ccm A. Außerdem wurde noch derart verfahren, daß in einem etwa 60 ccm fassenden Erlenmeyerkölbchen 2—4 g Käse mit 10 ccm 25%ig. HCl durch Erwärmen aufgeschlossen wurden, und daß dann die Lsg. in einem Stand-

zylinder 4-mal je mit 50 ccm des Extraktionsmittels ausgeschüttelt wurde. Die an 3 Käsen ausgeführten Vergleichsverss. ergaben die Überlegenheit des abgeänderten Verf. von ALLEMANN unter Verwendung von Ä. als Extraktionsmittel. (XXVIII. Jahresbericht d. Bernischen Molkereischule Rütti-Zollikofen; Milchwirtschaftl. Zentralblatt **44**. 324—30. 1/11. 1915.) RÜHLE.

P. Köthner, *Über den Sterilisationswert von Katacid und die Bakterienfällung durch Eisenhydroxyd.* Zur Prüfung der Katacidtabletten (Zus. pro Tablette: 0,45 g H_2O_2, 0,625 g Citronensäure, 0,025 g Katalase) war von H. STRAUSS (Med. Klinik **1915**. 3—8) ein Verf. beschrieben worden, nach welchem je 1 l des infizierten und dann mit Katacid desinfiziertem W. mit 10 ccm einer 10%ig. Lsg. von $Na_2CO_3 + 10H_2O$ und mit 10 ccm 20%ig. $FeCl_3$ gefällt wird und aus dem Nd. Drygalskiplatten gestrichen werden. Vf. weist nach, daß diese Methode einerseits irreführend, andererseits zur Prüfung von Katacidtabletten überhaupt nicht verwendbar ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **79**. 118—37. 2/11. 1915. Marburg. Pharmakol. u. Hygien. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

M. Tsurumi, *Versuche zur praktischen Verwertung der Amboceptorablenkung.* WASSERMANN und BRUCK hatten gezeigt, daß das Phänomen der Komplementbindung nicht nur mit korpuskulären Bakterien, sondern auch mit gel. Bakterienstoffen gelingt. WEIL hat dann nachgewiesen, daß zwischen der Avidität des Amboceptors einerseits zu dem gel. Antigen und anderseits zu dem aus Bakterien bestehenden Antigen eine Differenz besteht, indem die Bakterien eine größere Avidität besitzen. Es sollte experimentell nachgeprüft werden, ob sich aus diesem verschiedenen Verhalten eine Methode zur Identifizierung voneinander nahestehenden Bakterien aufbauen läßt. — Es wird eine Arbeitsweise beschrieben, mittels der es gelang, Stämme von Paratyphus A u. Paratyphus B in jedem Fall zu unterscheiden. Der Unterschied bestand darin, daß der Zusatz des homologen Stammes, also von Typhus zu einem Gemisch von Typhusextrakt und Typhusserum, den Amboceptor herausnimmt, so daß bei nachträglichem Zusatz von Komplement keine Komplementbindung mehr eintritt. Bei Zusatz eines Stammes, der nicht echter Typhus war, wurde der Amboceptor nicht aus der Mischung abgelenkt. Es wurde somit nachgewiesen, daß nachträglich zugesetzte heterologe Bakterien soviel weniger Amboceptor entziehen als der homologe Stamm, daß dieses Verf. diagnostisch zu verwerten ist. (Berl. klin. Wchschr. **52**. 1142. 1/11. 1915. Berlin-Dahlem Kaiser WILHELM-Inst. f. experim. Biologie.) BORINSKI.

B. M. Margosches und Alfred Lang, *Unterschiede in der Beschleunigung der Kjeldahlisation von Kohle und Koks.* (Ergänzung zu dem Ref. C. **1915**. II. 1029.) Verss. über die *Kjeldahlisationsdauer* von *Koksen* mit Quecksilberoxyd, Kupferoxyd und Kaliumsulfat bestätigten die bereits bekannten Erfahrungen. Die Wrkg. von mit Metalloxyden imprägnierten Asbestproben war eine recht günstige, in den meisten Fällen wurde die Kjeldahlisation auf die Hälfte der Zeit herabgedrückt, es scheint jedoch, daß das Verhalten je nach der Härte des Kokses ein verschiedenes ist. Bei Anwendung von mit *Wolframsäure* imprägniertem Asbest wird bei *harten Koksen* die Dauer auf nur wenige Stunden herabgesetzt, bei Koksen geringer Härte ist die Kjeldahlisationsdauer mit WO_3-Asbest höher als bei Anwendung von Quecksilberoxyd. Die Wolframsäure scheint bei der Kjeldahlisation von Koksen die Rolle eines ephemeren Katalysators zu spielen. Vergleichende Verss. mit *Kohlen* und ihren *Verkokungsprodd.* zeigten, daß die Kjeldahlisationsdauer bei Kohlen durch Quecksilberoxyd, bei Koksen durch Wolframsäure herabgesetzt wird, entsprechende Ergebnisse wurde bei der Kjehldahlisation von Saccharose, Cellulose, Casein und deren Verkokungsprodd. erzielt.

Die Wolframsäure allein oder unter Mitanwendung von Quecksilberoxyd scheint demnach in bezug auf die Kjeldahlisationsdauer von Koksen, insbesondere harten Koksen, eine spezifisch günstige Wrkg. auszuüben, wobei die Härte und auch die Höhe der Verkokungstemp. des Verkokungsprod. maßgebend sind. In chemischer Hinsicht scheint das Verhalten der Wolframsäure im Zusammenhang mit der Bindung der C-At. im Mol. zu stehen, während es von der Höhe des prozentuellen C-Gehaltes der betreffenden Substanz unabhängig ist. (Chem.-Ztg. **39**. 673—75. 8/9. 1915. Lab. f. chem. Technol. I. d. Dtsch. Techn. Hochschule. Brünn.) JUNG.

Technische Chemie.

A. A. Klein und **A. J. Phillips**, *Die Hydratbildung des Portlandzements.* Der Vf. hat verschiedene *Calciumaluminate*, *Calciumsilicate*, bei verschiedenen Tempp. gebrannten *Kalk* verschiedener Korngröße und einige *Zemente* auf ihre *Hydratbildung* untersucht. Aus den Ergebnissen schließt er, daß beim Erhärten des Zementes zuerst innerhalb weniger Stunden die Aluminate unter B. von amorphem Tricalciumaluminat und teilweise von amorphem Aluminiumhydrat reagieren. Nach 24 Stdn. beginnt das Tricalciumsilicat, W. zu binden. Vom 7.—28. Tage krystallisiert das amorphe Aluminat, u. das β-ortho-Silicat bildet Hydrat. Die Eisenverbb. bilden keine Hydrate. Wenn ein Zement die Heißwasserprobe nicht hält, ist das auf die B. von Kalkhydratkrystallen beim Vorhandensein von feinem und hochgebranntem Kalk zurückzuführen. (Journ. Franklin Inst. **178**. 635—39. Nov. 1914.) JUNG.

Vl. Staněk, *Über die Zusammensetzung einiger böhmischen Melassen der letzten Jahre.* Die Dürre des Jahres 1911 und die anhaltenden Ndd. des Jahres 1912 konnten nicht ohne Einfluß auf die Zus. der Rübenwurzel und der Zuckerfabrikssäfte sein und mußten auch in der Beschaffenheit der Melassen zum Ausdruck kommen. Vf. hat deshalb 13 Melassen der Jahre 1911 und 1912 eingehend analysiert. Die Ergebnisse lassen in der Tat erhebliche Unterschiede in der Zus. erkennen; zum Vergleich werden auch 3 Melassen aus den Jahren 1908 und 1910 hinzugezogen, sowie je eine Zucker- und Spiritusfabriksschlempe. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **40**. 51—57. Nov. 1915. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜHLE.

Daude, *Entzuckerung von Melasse durch Fällung oder Ausscheidung von Zuckerkalk.* (Vgl. Vf., Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1915**. 139; C. **1915**. I. 860.) Zusammenfassende Darst. der Entw. dieses Verf. an Hand von Patentschriften und Abbildungen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1915**. 617—40.) RÜHLE.

Karl Dieterich, *Kautschuk aus einheimischen Euphorbiaceen.* (Vgl. SCHEERMESSER, Pharmaz. Ztg. **60**. 591; C. **1915**. II. 1195.) Vf. weist auf die technische Undurchführbarkeit der Kautschukgewinnung aus einheimischen Euphorbiaceen und auf deren Unrentabilität hin und bestreitet zugleich das Vorhandensein einer Kautschuknot in Deutschland im gegenwärtigen Kriege. (Pharmaz. Ztg. **60**. 625 bis 626. 25/9. 1915. Helfenberg.) DÜSTERBEHN.

M. J. Taffanel, *Die Versuche zu Commentry über Kohlenstaubentzündungen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 42; C. **1914**. I. 846.) Vf. beschreibt eine *Versuchsanlage für Kohlenstaubexplosionen* in einem verlassenen Schacht der Grube zu Commentry und teilt eine Reihe von Verss. mit, welche frühere von der Untersuchungsstation in Liévin angestellte Unterss. über Kohlenstaubexplosionen ergänzen

sollen. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **10**. 263—67. 15/10. 283—86. 1/11. 1915. Zentralausschuß der franz. Steinkohlenbergwerke. Versuchsstation Liévin.) GROSCHUFF.

Oskar Simmersbach und **Max Ziem**, *Destillationsuntersuchungen deutscher Steinkohlen.* Die Vff. untersuchten kennzeichnende Kohlen aus den 5 deutschen Kohlenbezirken (Rheinland, Westfalen, Niederschlesien, Oberschlesien, Saarbezirk) in dem verbesserten LESSINGschen App. (SIMMERSBACH, Stahl u. Eisen **33**. 1325). Die *Teerbildung* beginnt oberhalb 350° und hört bei 600° praktisch auf; das Maximum liegt im allgemeinen zwischen 450 und 500°, bei der oberschlesischen Kohle 50° tiefer. Die Temp. der Teerbildung hängt nicht vom Gehalt an flüchtigen Bestandteilen oder vom Sauerstoffgehalt der Kohle ab. Die Menge des Teers hängt weder vom Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, noch von dem Verhältnis C : H in der Kohle ab; dagegen wird sie vom Sauerstoffgehalt der Kohle beeinflußt. (Stahl u. Eisen **35**. 1122—29. 4/11. 1915. Breslau.) GROSCHUFF.

W. P. Dunbar, *Der Einfluß der Kaliabwässer auf die Lederfabrikation.* Es werden Unterss. mitgeteilt, die in der Lederfabrik AUGUST WEHL & Sohn vorgenommen wurden, um Aufklärung über die seit einigen Jahren beobachtete außerordentliche Verschlechterung ihrer Vacheleder zu schaffen. Die erwähnte Fabrik befindet sich in Celle u. liegt an dem von der Aller gespeisten Magnusgraben, aus welchem sie auch das für die Vorbearbeitung der Häute erforderliche W. entnimmt. Der Chlorgehalt des Allerwassers betrug in den Jahren 1886 u. 1887 ca. 38,3 bis 46,6 mg, in den Jahren 1891—1893 ca. 42,6—56,8 mg. Die Gesamthärte schwankte in diesen Jahren zwischen 9,9 und 12 deutschen Härtegraden, der Magnesiagehalt zwischen 11 und 19,8 mg im Liter. In den Jahren 1910 und 1911 wurden 107 bis 319,5 mg Chlor und 32,4—95,8 mg Magnesia im Liter gefunden. Vf. fand am 23. Juni 1914 356 mg Cl. Um die Frage beantworten zu können, ob eine Verhärtung des Allerwassers durch Kaliabwässer innerhalb der durch die Aufsichtsbehörde zugelassenen Grenze für die Lederfabrikation schädlich sei, wurden vergleichende Gerbverss. mit normalem Allerwasser und durch Zusatz von Endlaugen verhärtetem W. angestellt. Aus den Verss. ging hervor, daß ein Flußwasser, das durch Kaliabwässer bis zu dem von der Behörde zugelassenen Grade versalzen ist, für die Vachelederfabrikation völlig ungeeignet ist. Ferner wurde bewiesen, daß die beobachteten Fabrikationsschäden infolge der Versalzung des Allerwassers durch Kaliabwässer hervorgerufen worden waren. Das von PAESSLER in dieser Angelegenheit abgegebene Gutachten wird wiedergegeben. (Gesundheitsingenieur **38**. 501—6. 30/10. u. 517—23. 6/11. 1915. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) BORINSKI.

Patente.

Kl. 10b. Nr. 289069 vom 15/4. 1914. [6/12. 1915].

Karl Fohr, München, und **Emil Kleinschmidt**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Staub und zur Brikettierung mit Staub aus organischen, schmelzbaren Stoffen, wie Pech und Asphalt, durch Zerstäuben und genügend langes in-der-Schwebehalten der geschmolzenen Stoffe.* Es erfolgt die Zerstäubung von einer Stirnseite her in ein längliches Gehäuse hinein, das infolge Drehung oder Erschütterung den in ihm abgelagerten Staub austrägt, wobei im Falle der Brikettierung mit dem Staub das Brikettiergut in das Gehäuse eingeführt wird.

Kl. 12a. Nr. 289126 vom 14/5. 1913. [6/12. 1915].

Konrad Kubierschky, Eisenach, *Apparat zur Zerlegung von Flüssigkeitsgemischen in zwei Komponenten*, gekennzeichnet durch die gleichzeitige Anwendung von drei Kolonnen, die im geschlossenen Kreislauf miteinander verbunden sind, und von denen die eine dazu dient, aus dem Flüssigkeitsgemisch durch eine geeignete andere Fl. die eine Komponente herauszulösen, während in den beiden anderen Kolonnen die aus dem Löseprozeß erwachsenden beiden Lsgg. getrennt fraktioniert destilliert werden, so daß das Lösungsmittel rein wiedergewonnen wird.

Kl. 12c. Nr. 289026 vom 5/2. 1914. [2/12. 1915].

Georg Hanning, Hamburg, *Verfahren zur Ausführung von Auslaugungen aller Art.* Das Verf. besteht darin, die Bearbeitung in Schlagstiftmühlen, Schlagnasen Exzelsiormühlen, Dismembratoren, Desintegratoren o. dgl. vorzunehmen. Geht man in dieser Weise vor, so kann man mit geringen Mengen Fl. arbeiten, die Auslaugung wird auch sehr rasch bewirkt, u. man erhält eine außerordentlich konz. Lauge.

Kl. 12e. Nr. 289106 vom 29/3. 1914. [3/12. 1915].

Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Akt.-Ges., Höllriegelskreuth bei München, *Verfahren zur Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten unter Druck mit nachfolgender Regenerierung der Absorptionsflüssigkeit durch Druckentlastung*, dadurch gekennzeichnet, daß die Regenerierung der Absorptionsfl. unter Minderdruck in dem gleichen zur Druckabsorption dienenden Gefäß vorgenommen wird, dergestalt, daß die zu regenerierende Fl. durch einen Strom eines Gases durchspült wird, in welchem das absorbierte Gas entweder nicht vorhanden ist oder einen geringeren Partialdruck als den der Lsg. entsprechenden besitzt. Es ist so z. B. möglich, die Absorption von *Kohlenoxyd* durch eine Kupferchlorürlsg. zu einem mit technischem Erfolg durchführbaren Verf. auszugestalten, dem eine erhebliche industrielle Bedeutung, insbesondere für die Erzeugung eines kohlenoxydfreien *Wasserstoffes* zukommt.

Kl. 12e. Nr. 289161 vom 24/3. 1914. [6/12. 1915].

Ernst Rohlf, Kiel, *Verfahren zur Erzeugung und Erhaltung hoher Vakua.* Es wird in den zu evakuierenden Raum oder in eine Abzweigung desselben *Lykopodium* gebracht.

Kl. 12i. Nr. 289063 vom 12/1. 1913. [3/12. 1915].

Ehrich & Graetz und **Emil Podszus**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung reiner Massen, insbesondere Pulver, aus Bor, Titan, Zirkon*, dadurch gekennzeichnet, daß zur Entfernung von die Eigenschaft als Glühkörper störenden Beimengungen, insbesondere des Sauerstoffs, das kompakte Ausgangsmaterial auf mechanische Weise oder mit Hilfe des Lichtbogens zu einem Grad außerordentlicher Feinheit zerkleinert wird, in geeignete Formen gepreßt, vorgebrannt und durch längeres Sintern und bei einer dem F. naheliegenden Temp. in einer indifferenten Atmosphäre einem Reinigungsprozeß bei geeigneter Temperatursteigerung durch elektrischen Strom unterworfen wird.

Kl. 48c. Nr. 289102 vom 3/10. 1911. [3/12. 1915].

(Die Priorität der österr. Anmeldung vom 30/9. 1911 ist anerkannt.)

Vereinigte chemische Fabriken Landau, Kreidl, Heller & Co., Wien, *Verfahren zur Herstellung weißer Emaillen unter Verwendung von Metalloxydhydrat als Trübungsmittel*, dadurch gekennzeichnet, daß als Trübungsmittel alkaliarme Zirkoniumverbb., mit Ausnahme der kieselsäurehaltigen, in wasserhaltiger Form verwendet werden.

Kl. 12i. Nr. 289066 vom 3/1. 1914. [2/12. 1915].

Voigtländer & Lohmann, Metall-Fabrikations-Ges. m. b. H., Essen, Ruhr, *Verfahren zur Herstellung von beliebig großen Stücken beliebiger Form aus Wolfram- oder Molybdäncarbid oder aus einer Mischung dieser Carbide für Werkzeuge und Gebrauchsgegenstände aller Art*, dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise gewonnenen Carbide feinst gepulvert werden, worauf aus ihnen durch Pressen in Formen aus Kohlenstoff Formstücke hergestellt werden und diese in einem Ofen beliebiger Konstruktion bis dicht an den F. der Carbide erhitzt werden, bis ein neuer Krystallisationsprozeß eintritt.

Kl. 12k. Nr. 289105 vom 26/9. 1913. [3/12. 1915].

Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m. b. H., Neubabelsberg, *Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus den Elementen unter Benutzung von auf Trägern niedergeschlagenen Katalysatoren*, dadurch gekennzeichnet, daß als Kontaktträger Magnesiumoxyd oder Magnesiumcarbonat in der 10—20fachen Menge des Katalysators für sich allein oder in Mischung mit anderen Unterlagen Verwendung finden. Verbb. der Edelmetalle, wie z. B. Rutheniumchlorid, Rhodiumchlorid und Iridiumchlorid, die, für sich allein in den Kontaktofen gebracht, überhaupt keine katalytische Wirksamkeit zeigen, werden, wenn auf der 10—20fachen Menge Magnesiumoxyd oder Magnesiumcarbonat ausgebreitet, zu ausgezeichneten Katalysatoren. Für sich allein schon katalytisch wirksame Körper, wie z. B. rutheniumsaures Kalium, erhöhen ihre Leistungsfähigkeit, auf der genannten Unterlage verteilt, ganz bedeutend; Präparate, die weniger als 0,05 g Ruthenium enthalten, sind noch außerordentlich wirksam.

Kl. 12o. Nr. 289001 vom 22/11. 1913. [1/12. 1915.]

Richard Wolffenstein, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Estern des Trichlorbutylalkohols*, dadurch gekennzeichnet, daß man den *Trichlorbutylalkohol* mit Malonsäuren nach den für die Darst. von Estern üblichen Methoden in die sauren Ester überführt. Der saure *Malonsäuretrichlorbutylester*, aus Trichlorbutylalkohol u. Malonsäure durch Erhitzen mit Chlorzink, bildet weiße, sechsseitige Plättchen (aus 50%ig. A.), F. 116°; das Ammoniumsalz ist ll., Zink- und Wismutsalz unl. — Der saure *Diäthylmalonsäuretrichlorbutylester* bildet weiße Krystalle, F. 100°.

Kl. 12o. Nr. 289027 vom 10/4. 1914. [1/12. 1915].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Arylamiden der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure*, darin bestehend, daß 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure mit Arylamiden flüchtiger organischer SS. mit oder ohne Zusatz eines indifferenten Verdünnungsmittels auf höhere Temperatur erhitzt wird. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *2,3-Oxynaphthoesäureanilid* aus *Acetanilid* u. *2,3-Oxynaphthoesäure* bei 240—250°, sowie von *2,3-Oxynaphthoesäure-p-toluid* aus *β*-Oxynaphthoesäure durch Erhitzen mit *Formyl-p-toluidin* und Naphthalin zum Sieden, bis keine Ameisensäure mehr abdestilliert.

Kl. 55b. Nr. 288900 vom 4/6. 1913. [23/11. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 254554; C. **1913**. I. 363.)

Carl Kurtz-Hähnle, Reutlingen, *Verfahren zum Reinigen von Papier von Druck- und Schriftzeichen mit Hilfe und unter Rückgewinnung alkalischer Laugen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Rühren oder Quirlen erhaltene Fasermasse vor dem Auswaschen auf umlaufenden Sieben eine Rinne mit einer Anzahl von unten nach oben und von oben nach unten sich erstreckenden Querbrettchen passieren läßt.

Schluß der Redaktion: den 3. Januar 1916.