

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I.

Nr. 6.

9. Februar.

Anorganische Chemie.

William Alfred Davis, *Die Reaktion zwischen Überchlorsäure und Kaliumsulfat als Beispiel einer umkehrbaren Reaktion.* In Ggw. einer hinreichenden Menge Überchlorsäure kann Kalium auch in Form des Sulfats durch Fällen mit 95%ig. A. als Perchlorat quantitativ bestimmt werden. Dampft man jedoch zu stark ein, so fällt A. ein Gemisch von Perchlorat und wasserhaltigem sauren Sulfat. Trotz dieser Beobachtung ist es ratsam, die H_2SO_4 mittels $Ba(OH)_2$ zu fällen und das K im Filtrat mit $KClO_4$ zu bestimmen. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1678—81. Nov. [12/10.] 1915. Rothamsted Vers. Station.) FRANZ.

Robert Wright, *Dampfdruckmessungen an den Schmelzen von Jod mit Schwefel, Selen und Tellur.* Der durch Fortführung des Joddampfes in einem Luftstrom gemessene Dampfdruck des Jods wird durch Zusammenschmelzen des Jods mit Schwefel, Selen oder Tellur nicht vermindert; es entsteht also in keinem Falle eine feste Lsg. Aus den Schmelzen mit S und Se wird bei 80° alles Jod ausgetrieben, so daß diese beiden Elemente keine Verbb. mit Jod bilden. Dagegen gibt Te die Verb. TeJ_4 , welche unterhalb 150° keinen Joddampf abgibt. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1527—31. Nov. [22/9.] 1915. Glasgow. Univ. Phys.-chem. Lab.) FRANZ.

Max Trautz und Claus Friedrich Hinck, *Das Zerfallsgleichgewicht $2NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2NOCl$ des Nitrosylchlorids. Eine Bestätigung des Gesetzes von der Additivität der inneren Atomwärmen.* (Vgl. TRAUTZ, Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 285; C. 1914. II. 1422; Ztschr. f. Elektrochem. 21. 118. 329; C. 1915. I. 1195; II. 520; Sitzungsber. der Akad. der Wiss. Heidelberg, Mathem.-naturw. Kl. Abt. A. 1914. Nr. 1. Abh.; 1915. Nr. 2. Abh.; HINCK, Diss. Heidelberg 1913; VÁGÓ IMRE, Diss. Budapest 1911; BRINER u. PYLKOW, Journ. de Chim. physique 10. 640; C. 1913. I. 995.) Die Gleichgewichte zwischen NO und Cl_2 werden von beiden Seiten aus schnell erreicht zwischen $T = 450$ u. $T = 600$, falls die Ausgangskonzentrationen in den Grenzen 7 bis $14 \cdot 10^{-3}$ Mol/l NOCl oder 5 bis $32 \cdot 10^{-3}$ Mol/l NO u. $4,5$ bis $10 \cdot 10^{-3}$ Mol/l Cl_2 liegen. Andere Verbb. als NOCl bilden sich nicht merklich; denn die Zerfallskonstanten hängen nicht von den Konzentrationen (so daß das thermodynamische Massenwirkungsgesetz erfüllt ist) u. die Wärmetönung, berechnet aus den Konstanten bei verschiedenen Temp., nicht merklich von der Temp. ab, und der Zahlenwert der letzteren fällt sehr genau mit dem thermochemisch gemessenen zusammen. Die Zerfallskonstanten von NOCl, thermodynamisch berechnet nach dem NERNSTschen Wärmesatz mittels der gemessenen Wärmetönung u. gemessener chemischer Konstanten, fallen rund 2 Zehnerpotenzen verschieden aus, je nachdem man die Molarwärmen nach Analogie der heute vorliegenden Messungen von C_p schätzt oder die Additivität der inneren Atomwärmen bei idealen Gasen annimmt. Die gemessenen Zerfallskonstanten betragen rund das 50—160-fache der ohne Annahme der Additivität berechneten, während sie, ohne die Fehlergrenzen zu über-

schreiten, höchstens das 10-fache von den so berechneten Werten ausmachen dürften. Die Messungen am Nitrosylchloridgleichgewicht, welche sehr genau und von zwei verschiedenen Beobachtern von beiden Seiten des Gleichgewichts her ausgeführt sind, sind also mit den gegenwärtig angenommenen Zahlen für C_p bei $Cl_2 + SO_2$ nicht vereinbar. Die gemessenen Zerfallskonstanten betragen fast genau die Hälfte der thermodynamisch unter Annahme der Additivität der inneren Atomwärme idealer Gase berechneten u. dürften, ohne die Fehlergrenze zu überschreiten, auch noch $\frac{1}{10}$ von den so berechneten Werten ausmachen. Die Übereinstimmung besteht mit gleicher Vollkommenheit im ganzen Temperaturgebiet ($T = 450$ bis $T = 600$), in welchem sich aus den Konstanten eine richtige Wärmetönung berechnet. Der Faktor $\frac{1}{2}$, läßt sich bereits durch eine Ungenauigkeit von 0,15 der chemischen Konstante von $NOCl$ erklären. Das Gleichgewicht $2NO + Cl_2 = 2NOCl$, in 3 verschiedenen Apparaten zu verschiedenen Zeiten von 3 Beobachtern (VÁGÓ, TRAUTZ, HINCK) von verschiedenen Seiten des Gleichgewichts her vor Aufstellung des Gesetzes der Additivität der inneren Atomwärmen idealer Gase gemessen, hat somit zu einer ausgezeichnet genauen Bestätigung dieses Gesetzes geführt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 93. 177—201. 11/11. [15/8.] 1915. Heidelberg. Physik.-chem. Abt. d. Chem. Univ.-Lab.)

GROSCHUFF.

Josef Maria Eder, *Das Bogenspektrum des Cassiopeiums, Aldebaraniums, Erbiums und des in weitere Elemente gespaltenen Thuliums*. (Vgl. Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien IIa. 123. 2290; C. 1915. I. 1046.) Vf. benutzte reine Retortenkohle für die Elektroden und stellte die Spektrumphotographie in einem großen Konkavgitter von 4,6 m Krümmungsradius unter Benutzung eines Kondensators mit gekreuzten Bergkristallzylinderlinsen her. Als Standard wurde das Eisenpektrum benutzt. Zur Ausmessung des Spektrums des *Cassiopeiums* wurde ein Präparat von AUER verwendet [$Cp_2(SO_4)_3 + 8H_2O$], in dessen Spektrum nur wenig Linien der Thuliumgruppe auftraten. Das im Flammenbogen zwischen Kohlenelektroden von Cp ausgesandte Licht ist prachtvoll blaugrün. Die vom Vf. ermittelten Wellenlängen der Cp-Linien erstrecken sich von λ 7237—2392; es wurden 260 Linien gemessen (Wellenlängen im Original). EXNER und HASCHEK führen 5 charakteristische, dem Aldebaranium und Cassiopeium gemeinsame Linien an, die sie einem neuen „Element X“ zusprechen. Vf. hat gefunden, daß 4 dieser Linien dem Ad zukommen, und die fünfte eine Thuliumlinie ist, so daß das „Element X“ als nicht existierend gestrichen werden muß. Außer dem wohldefinierten Linienspektrum des elementaren Cp findet sich im Bogen noch ein sehr charakteristisches, kräftiges Bandenspektrum vor. — Das Bogenspektrum des *Aldebaraniums* (Flammenfärbung prächtig grün) wurde an einem von AUER zur Verfügung gestellten Sulfat [$Ad_2(SO_4)_3 + 8H_2O$] untersucht. Es ist viel linienreicher als das des Cp; die Ggw. von Cp- und Tu-Linien beweist, daß die Reinigung des Präparats weniger vollständig gelungen ist als beim Cp. Von den insgesamt beobachteten 630 Linien gehören 422 sicher dem Ad an. Das auch beim Ad vorkommende Bandenspektrum ist bei weitem nicht so charakteristisch wie das Bandenspektrum des Cp.

Die Unters. der Bogenspektren von drei *Thulium*präparaten AUERS, die zwischen dem Aldebaranium und dem Erbium stehen („Aldebaranium-Thulium I“, „Aldebaranium-Thulium III“ und „Erbium-Thulium“), gestattete, aus der Koinzidenz, sowie aus dem Zurücktreten oder Verschwinden gewisser Linienscharen auf die Anwesenheit eines oder mehrerer Elemente zu schließen. In der erstgenannten Fraktion ließen sich auf diese Weise charakteristische Linien feststellen, die einem neuen Element *Denebium* (De, von dem Stern Deneb im Schwan) zugeschrieben werden. In der zweiten Fraktion wurden charakteristische Linien isoliert, die

sich am meisten mit dem Spektrum des alten unreinen Thuliums decken; das betreffende Element wird vom Vf. vorläufig „Neo-Thulium“ (Nt) genannt. In der Zwischenfraktion zwischen Neo-Thulium und Erbium liegt ein drittes Element der Thuliumgruppe vor, das vom Vf. und AUER den Namen „*Dubhium*“ (Du, nach dem Stern Dubhe im Großen Bären) erhalten hat. In welchem Zusammenhang diese drei Elementenspektren mit dem AUERSCHEN Tu I, Tu II und Tu III stehen, wird im einzelnen erörtert; Neo-Thulium scheint identisch zu sein mit dem AUERSCHEN „Thulium II“, das wahrscheinlich reines Thulium ist.

Die Unters. der Bogenspektren neuerer, von AUER sorgfältig gereinigter *Erbiumpräparate* und ihrer Nachbarfraktionen ergab Anzeichen dafür, daß das zurzeit als Element angesehene Erbium noch weiter spaltbar ist. Das vom Vf. aufgenommene Erbiumspektrum zeigte über 2800 gut meßbare Linien, deren Zahl sich bei längerer Belichtungszeit noch verdoppeln ließe. Bei der Unters. noch anderer Fraktionen von Erbiumpräparaten ergab sich, daß wahrscheinlich eine analoge Zerlegung des „Erbiums“ möglich sein wird, wie sie beim Thulium nachgewiesen wurde. (122 SS. Sonderdr. aus Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien IIa. 124. Heft 8.)
BUGGE.

K. Hopfgartner, *Die Überführungszahl des Ferriions in Ferrichloridlösungen*. Vf. bestimmte die HITTORFSche Überführungszahl des Eisens in Ferrichloridlsgg. bei 3 Konzentrationen, und zwar in Ggw. von HCl (zur Zurückdrängung der Hydrolyse). Aus der für unendliche Verdünnung extrapolierten Überführungszahl 0,396 läßt sich die *Beweglichkeit des Ferriions* bei 18° zu 43 schätzen, also etwas kleiner als die von STEPNICZKA-MARINKOVIĆ (vgl. folgendes Ref.) zu ungefähr 46 gefundene des Ferroions. Das Verhältnis der Beweglichkeiten ordnet sich der Theorie von v. HEVESY unter. Die nach den Formeln von RIESENFELD berechnete Hydratation des Fe⁺⁺⁺ wird aber nicht größer, sondern kleiner gefunden als das des Fe⁺⁺. Es muß also entweder die Hydratation nicht allein ausschlaggebend für die Beweglichkeit sein, oder die experimentellen Grundlagen reichen in diesem Falle wegen der Ggw. des HCl oder wegen verwickelter Dissoziationsverhältnisse für die Berechnung nicht aus. (Monatshefte f. Chemie 36. 751—69. 4/11. [21/6.]*] 1915. Innsbruck. Chem. Lab. der Univ.)
GROSCHUFF.

A. Stepniczka-Marinković, *Über die Überführungszahl des Ferroions in Ferrochloridlösungen*. (Vf. vorst. Ref. von HOPFGARTNER.) Vf. bestimmte die Überführungszahl des Eisens in Ferrochloridlsgg. bei 3 Konzentrationen. Aus der für unendliche Verdünnung graphisch extrapolierten Zahl 0,414 läßt sich die *Beweglichkeit des Ferroions* zu 46 schätzen. Daraus berechnet sich nach RIESENFELD und REINHOLD die Hydratation des Chlorions zu 21 Mol. W., des Ferroions zu 60 Mol. (Monatshefte f. Chemie 36. 831—43. 4/11. [24/6.]*] 1915. Innsbruck. Chem. Lab. der Univ.)
GROSCHUFF.

H. Dießelhorst und H. Frenndlich, *Über die Doppelbrechung des Vanadinpentoxydsols*. (Vgl. ELSTER-GEITEL-Festschrift 1915. 453.) Die Ergebnisse der Arbeit werden von den Vff. wie folgt zusammengefaßt: Läßt man das *Vanadinpentoxydsol* zwischen gekreuzten Nicols im konvergenten Licht parallel zur Verbindungslinie des Nicols fließen, so erhält man das Achsenkreuz mit den konzentrischen Linien. Mittels einer Viertelwellenglimmerplatte läßt sich nachweisen, daß das fließende V₂O₅-Sol sich wie ein positiv einachsiger Krystall verhält. Fließt das V₂O₅-Sol durch ein prismatisches Rohr von dreieckigem Querschnitt, und wird dieses als Prisma zur Zerlegung von Spektrallinien benutzt, so wird beim Fließen eines konz. V₂O₅-Sols die rote Wasserstofflinie in zwei entgegengesetzt polarisierte Linien aufgespalten; entsprechend einer positiven Doppelbrechung wird der außer-

ordentliche Strahl stärker gebrochen. Bei einem verd. V_2O_5 -Sol beobachtet man beim Fließen nur eine Verbreiterung der Linie. Die Beobachtung, daß der außerordentliche Strahl vom fließenden V_2O_5 auch stärker absorbiert wird als der ordentliche, steht im Einklang mit der Regel von BABINET. Durchaus ebenso wie V_2O_5 verhielt sich ein altes *Eisenhydroxydsol*; nur waren die Wrkgg. merklich schwächer. Die Schwärme der anisotropen Stoffe lassen sich auch mechanisch richten (z. B. wenn man die anisotrope Phase von *p-Azoxyanisol* oder *p-Azoxyphenetol* oder von Gemischen beider zwischen zwei Glasplatten hin- u. herschiebt). Zum Schluß wird die Möglichkeit erörtert, daß ein amorph-fester Körper nicht isotrop ist, sondern sich in bestimmten Richtungen bevorzugt ausbildet. (Physikal. Ztschr. 16. 419—25. 15/11. [6/11.] 1915. Braunschweig. Phys. u. phys.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

BUGGE.

Arne Westgren, *Bestimmung der Avogadroschen Konstante durch Messungen der Brownschen Bewegung der Teilchen in Goldhydrosolen.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 89. 63; C. 1915. I. 1299; Ztschr. f. anorg. Ch. 93. 151; C. 1915. II. 1215; Diss. Upsala und Stockholm 1915.) Einleitend stellt Vf. die früheren Bestimmungen der AVOGADROschen Konstante zusammen. Nach den Messungen des Vf. an *kolloiden Goldsgg.* läßt sich eine Abhängigkeit des durchschnittlichen Wertes der kinetischen Energie eines Teilchens von seiner M. nicht nachweisen. Der Betrag der kinetischen Energie ist vielmehr für alle untersuchten Teilchengrößen gleich dem für 1 Mol. auf verschiedenen Wegen gefundenen Wert. Für die AVOGADROsche Zahl ergab sich der Wert $60,5 \cdot 10^{22} \pm 0,3 \cdot 10^{22}$. Das STOKESsche Gesetz ist für die Fallgeschwindigkeit der Teilchen in den untersuchten Goldhydrosolen gültig. (Ztschr. f. anorg. Ch. 93. 231—66. 11/11. [4/9.] 1915. Upsala. Chem. Univ.-Lab.)

GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Adolf Oswald, *Gewinnung von salzsaurem Glucosamin aus Mucoïd aus Ascitesflüssigkeit.* Mucoïd aus Ascitesfl. vom Menschen gab ähnlich dem Myxommucin (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 92. 144; C. 1914. II. 798) nach Kochen mit 3%ig. HCl unter den Spaltungsprodd. einen FEHLINGSche Lsg. reduzierenden Körper, dessen Eigenschaften und Krystallexarakter ihn als *salzsaures Glucosamin* kennzeichneten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 95. 100—1. 19/10. [8/8.] 1915. Zürich.)

PFLÜCKE.

Emil Fischer und Charlotte Rund, *Teilweise Acylierung der mehrwertigen Alkohole und Zucker. II.* (I. s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 266; C. 1915. I. 653.) *Monoacetonerythrit* wird durch Behandlung mit Chinolin und Benzoylchlorid oder *p*-Brombenzoylchlorid in *Dibenzoyl-*, bezw. *Di-(p-brombenzoyl-)acetonerythrit* übergeführt. Die essigsäure Lsg. dieser Verb. liefert mit wss. HCl ölige Substanzen, die wahrscheinlich *Dibenzoyl-*, bezw. *Di-(p-brombenzoyl-)erythrit* sind. Bei Abspaltung des Acetons aus der Dibrombenzoylverb. in Eg.-Lsg. mit trockener HCl bildet sich *Diacetyldibrombenzoylerythrit*; eine isomere Verb. entsteht beim Behandeln von *Diacetylerythrit* mit *p*-Brombenzoylchlorid und Chinolin. (Die beiden Isomeren werden als α - und β -Verb. unterschieden.) Bei der Acetylierung von Acetonerythrit mit Essigsäureanhydrid und Pyridin bildet sich *Diacetylacetonerythrit*, das ein Gemisch eines kristallisierten u. eines öligen Isomeren darstellt. Bei der Acetylierung oder bei der Abspaltung des Acetons wird also Acetonerythrit isomerisiert. — *Diacetonglucose* liefert mit *p*-Brombenzoylchlorid *p*-Brombenzoyldiacetonglucose. Die Hydrolyse der Verb. in essigsaurer Lsg. mit HCl führt zu *Mono-p-brombenzoylglucose*. — *Monoacetonglucose* geht durch Benzoylierung in *Tribenzoylacetonglucose*

über; die bei der Hydrolyse erhaltene *Tribenzoylglucose* ist ölig, bildet aber mit CCl_4 eine krystallisierende Verb. Sie reduziert im Gegensatz zu den Acetonverbb. FEHLINGSche Lsg., enthält also die aldehydartige Gruppe der Glucose. — Bei Behandlung von *Erythrit* mit trockenem Aceton bildet sich die Diacetonverb. (vgl. SPEIER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2531). Mit 25% W. enthaltendem Aceton entsteht auch die *Monoacetonverb.* Dieses Ketonylierungsverf. wurde auch auf *Mannit* übertragen. Letzteres liefert mit wss. Aceton mehr *Mono-* und *Diacetonnannit* als mit trockenem Aceton; dabei wurde ein neues (β)-*Diacetonnannit* vom F. 123—124° erhalten. — Im Gegensatz zur α -Glucose wird β -Glucose durch wenig HCl enthaltendes Aceton in *Diacetonglucose* übergeführt. Letztere geht durch Einw. von verd. HCl in die *Monoacetonverb.* über. Beide Acetonverbb. sind wohl Derivate der β -Glucose.

Monoacetonerythrit, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, erhalten durch Schütteln von *i*-Erythrit mit 16 Tln. 25% W. u. 1% HCl enthaltendem Aceton; glänzende Blättchen, F. 75—76°; ll. in W., Essigäther und w. Bzl.; schwerer l. in Ä.; swl. in PAe.; zll. in sd. Lg.; schmeckt bitter. — β -*Diacetonnannit*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, erhalten durch Schütteln von 100 g Mannit mit 2 kg Aceton, das 40 ccm HCl (D. 1,19) enthält. Nach Neutralisation mit Pb-Carbonat wird das Filtrat unter Zusatz von Ag-Carbonat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird in A. gel. und mit W. versetzt, wobei *Triacetonnannit* ausfällt. Das Filtrat wird nochmals in der gleichen Weise 2-mal verdampft. Der Rückstand scheidet bei Lösen in Bzl. und Zusatz von PAe. bei -20° feine Nadelchen aus, die abgesaugt werden. Der Preßrückstand wird in w. W. gel., aus welchem bei 0° Abscheidung von Nadeln erfolgt; F. 123—124° (korr.); sl. in w. W., schwerer l. in W. von 0° ; ll. in A., Aceton, Chlf., w. Bzl.; weniger ll. in Ä. und h. Lg. $[\alpha]_D^{20}$ weniger als $-0,5^\circ$; Zusatz von Borax hatte keinen wesentlichen Einfluß auf die Drehung. Ausbeute an Nadeln 2—3 g, die Hauptmenge des Reaktionsprod. besteht aus *Triacetonnannit*. — *Diacetonglucose*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, erhalten durch Schütteln von β -Glucose mit der 20-fachen Menge 1% HCl enthaltendem Aceton während 36 Stdn. Nach Neutralisation mit PbCO_3 u. Verdampfen im Vakuum in Ggw. von Ag-Carbonat wird der Rückstand mit Lg. (110 — 120°) ausgelaut. Das Prod. enthält etwas *Monoacetonglucose*, von der es mittels NaOH getrennt wird; F. 109 — 110° (110 — 111° korr.) unter vorheriger Sinterung. — *Monoacetonglucose*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6(\text{C}_6\text{H}_5)$, erhalten durch Behandeln von *Diacetonglucose* mit stark verd. HCl (0,4 g HCl in 800 ccm W.) bei 50° während $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn., bis der Drehungswert im 1 dm-Rohr auf $-0,8$ bis $-0,2^\circ$ zurückgegangen ist; F. 161 — $162,5^\circ$ (korr.); $[\alpha]_D^{22} = -11,82^\circ$; $[\alpha]_D^{21} = -11,6^\circ$. — *Dibenzoylacetoneerythrit*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, erhalten durch 6-stdg. Erhitzen von *Monoacetonerythrit* mit 2,2 Mol. Benzoylchlorid und 2,3 Mol. Chinolin auf 70° ; F. 70° (aus CH_3OH); fast unl. in W., zll. in A. und CH_3OH (mkr. Prismen); l. in PAe. Statt Chinolin kann man auch bei der Darst. der Verb. Pyridin verwenden. Wird in Eg.-Lsg. durch wss. HCl rasch verändert, wobei wahrscheinlich *Dibenzoylerythrit* (Öl) gebildet wird. — *Di-(p-brombenzoyl-)acetoneerythrit*. B. analog aus *Acetonerythrit*, Chinolin und *p*-Brombenzoylchlorid; mkr. Nadeln; F. 147 — 148° nach vorherigem Sintern (korr.); ll. in h. Bzl., h. hochsiedendem Lg., Chlf.; schwerer l. in h. A.; wl. in k. PAe., fast unl. in W. Verwendet man Pyridin statt Chinolin, so verläuft die Rk. so heftig, daß ein Zusatz von Chlf. zweckmäßig ist. Bei Behandlung mit Eg. und HCl bildet sich ein Öl, swl. in PAe. — α -*Diacetyl-di-(p-brombenzoyl-)erythrit*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2(\text{COCH}_3)_2$, erhalten durch Stehenlassen von *Dibrombenzoylacetoneerythrit* in Eg. mit 10% HCl enthaltendem Eg.; F. 83 — 86° ; ll. in Aceton, Essigäther, Chlf.; schwerer l. in A., Ä.; wl. in PAe.; fast unl. in W. — *Diacetylacetoneerythrit*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{COCH}_3)_2$, erhalten durch Stehenlassen einer Lsg. von *Monoacetonerythrit* in 4 Mol. Essigsäureanhydrid

und 5 Mol. Pyridin; bitter schmeckendes Öl, $Kp_{0,3}$ 115—120°; l. in k. W., beim Erhitzen der Lsg. tritt Trübung ein; die Homogenität des Öles ist zweifelhaft. — *Diacetylerythrit*, $C_4H_8O_4(COCH_3)_2$, B. durch Schütteln der Acetonverb. mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl, Öl, $Kp_{0,45}$ 158—165°; schmeckt viel weniger bitter als die Acetonverb. Das Öl ist ein Gemisch, denn durch Stehenlassen, rascher durch Impfen, wurde $\frac{1}{3}$ des Öles in kristallisierter Form erhalten; letzteres bildet Prismen oder derbe Krystalle (aus Ä. mit PAe.); F. 89—91°; sll. in k. W.; zwl. in k. Ä., leichter l. in w. Ä. und Essigäther; schmeckt schwach bitter, reagiert in wss. Lsg. neutral. — β -*Diacetyldi-(p-brombenzoyl)-erythrit*, erhalten durch Erwärmen des kristallisierten Diacetylerythrits mit Chinolin und Brombenzoylchlorid auf 65°; F. 150—152° (korr., unscharf); schwerer l. als die isomere Verb.; ll. in Chlf.; schwerer l. in Aceton und Essigäther, noch schwerer in A.; swl. in PAe. — *Tribenzoylacetonglucose*, $C_6H_7O_6 \cdot (C_6H_5)(COC_6H_5)_3$, erhalten durch 7-stdg. Erwärmen einer Lsg. von Monoacetonglucose, 3,5 Mol. Benzoylchlorid und 3,75 Mol. trockenem Chinolin auf 65°; α_D in 1 dm-Rohr (0,2082 g in 4,6898 g CCl_4) = $-6,40^\circ$; $[\alpha]_D^{23}$ = $-91,87^\circ$ (bezw. $-91,95^\circ$); F. 119—120° (korr.); ll. in den meisten Solvenzien mit Ausnahme von PAe.; swl. in W.; die Lsg. in verd. A. reduziert nicht FEHLINGSche Lsg. — *Tribenzoylglucose*, $C_6H_9O_6(COC_6H_5)_3$, B. aus der Acetonverb. in Eg. und konz. wss. HCl; farbloses, in der Kälte fest werdendes Öl; swl. in k. W. und PAe.; sll. in A., Ä., Bzl., Essigäther; hat einen schwachen, wenig charakteristischen Geschmack. Bei der Kristallisation aus CCl_4 bildet sich eine *Doppelverb.* mit CCl_4 = $C_{27}H_{24}O_9$, CCl_4 ; Nadeln oder Prismen; sintern bei 65° und schäumen über 80° auf; im Vakuum entweicht der CCl_4 bei 76—100°; ll. in A., Bzl., Chlf., Aceton; swl. in k. PAe.; schmeckt bitter; zeigt Mutarotation; $[\alpha]_D^{20}$ (in alkoh. Lsg.) 3 Min. nach Auffüllung = $-75,24^\circ$, nach 38 Min. = -85° , nach 20 Stdn. = $-91,7^\circ$. Tribenzoylglucose läßt sich durch Aceton und etwas HCl in Tribenzoylacetonglucose zurückverwandeln. — *Semicarbazon der Tribenzoylglucose*; Krystalle (aus verd. A. in der Kältemischung). — *p-Brombenzoyldiacetonglucose*, $C_6H_7O_6(C_6H_4Br)_2(COC_6H_4Br)$, erhalten durch Erhitzen von Diacetonglucose mit p-Brombenzoylchlorid und Chinolin auf 70°; Prismen; sintert bei 78°; F. 79—80°; swl. in W.; ll. in A., Ä., Essigäther; reduziert nicht FEHLINGSche Lsg. $[\alpha]_D^{19}$ = $-49,12^\circ$, bezw. $-49,24^\circ$ (in Aceton); hat schwachen Geschmack. — *p-Brombenzoylglucose*, $C_6H_{11}O_6(CO \cdot C_6H_4Br)$, erhalten durch Behandeln der Lsg. der Acetonverb. in Essigäther mit konz. wss. HCl bei 30°; amorphe M. Bei der Hydrolyse der Diacetongverb. mit 50%ig. Essigsäure und HCl bei 55° tritt zunächst eine Phase ein, bei der die Fl. FEHLINGSche Lsg. nur schwach reduziert und offenbar die Monoacetongverb. enthält. Wird das Erwärmen fortgesetzt, so erfolgt völlige Hydrolyse zur Brombenzoylglucose; ll. in w. W., fällt bei 0° als amorphe M. wieder aus; ll. in A.; swl. in Ä. und h. Bzl.; zwl. in trockenem Essigäther; ll. in Eg.; schmeckt sehr bitter u. reduziert stark FEHLINGSche Lsg. Geht durch Behandeln mit 0,9% HCl enthaltendem Aceton in p-Brombenzoyldiacetonglucose über. Brombenzoylglucose ist rechtsdrehend und zeigt Mutarotation; $[\alpha]_D^{10}$ = $+26,8^\circ$, nach 14 Tagen $+44^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 88—105. 8/1. [10/12.] 1915. Chem. Inst. Univ. Berlin.) SCHÖNFELD.

S. C. J. Olivier, *Dynamische Untersuchungen über die Reaktion von Friedel und Crafts*. In Fortsetzung früherer Unterss. (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 33. 91. 244; C. 1914. II. 321. 1394) wurden die *Sulfonmengen* bestimmt, welche unter dem Einfluß von 1 Mol. $AlCl_3$ aus dem entsprechenden Sulfosäurechlorid und Bzl. gebildet werden können. Die Rkk., für welche *Diphenylsulfon*, *p-Methyl-*, *p-Chlor-p-Jod-* und *m-Nitrodiphenylsulfon* verwendet wurden, wurden in der Weise ausgeführt, daß je 1 Mol. Sulfon mit 1 Mol. eines Sulfosäurechlorids und 1 Mol. $AlCl_3$ zum Schmelzen gebracht und in Bzl. gel. wurden. Nach einer bestimmten Zeit

wurde die Sulfochloridmenge bestimmt. — *m*-Nitrodiphenylsulfon (vgl. GERICKE, LIEBIGS Ann. 100. 208), erhalten durch Erwärmen von *m*-Nitrobenzoylchlorid und AlCl_3 in Bzl. auf 40° ; farblose Nadeln, F. $80,5-81^\circ$ (korr.). Nach derselben Methode wurden die übrigen Sulfone dargestellt. Die Verss. ergaben, daß 1 Mol. AlCl_3 nicht mehr als 1 Mol. Sulfochlorid umzuwandeln vermag. Die Annahme, daß das freie Sulfosäurechlorid kein AlCl_3 aus der Verb. $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{AlCl}_3$ aufnehmen kann, wird durch folgende Beobachtung bestätigt. Die *Additionsverb.* $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{SO}_2\text{Cl} \cdot \text{AlCl}_3$ bildet schwach gelbe Krystalle. Beim Lösen in Bzl. färbt sich die Lsg. rot. Bei Zugabe eines Sulfons verschwindet die Farbe, und die Rk. zwischen dem Sulfochlorid und Bzl. kommt sofort zum Stillstand. Daraus folgt, daß die Rk. sich quantitativ im Sinne der Formel:



vollzogen hat. — Über den Grad der Paralyse des AlCl_3 in den Additionsverb. mit Sulfonen und Sulfochloriden. Aus der Unters. der Geschwindigkeit der Sulfonbildung in Ggw. eines anderen an AlCl_3 addierten Sulfons geht hervor, daß der Katalysator AlCl_3 beinahe in gleicher Weise durch verschiedene Sulfone paralytisiert wird. Das gleiche gilt für Sulfosäurechloride. Die ziemlich großen Unterschiede in den Reaktionskonstanten verschiedener Sulfochloride mit Bzl. (vgl. Tabellen im Original) rühren nicht von der ungleichen Paralyse des AlCl_3 her, sondern sind durch den unmittelbaren Einfluß der in den Benzolkern eintretenden Gruppe bedingt. — Verss. über die Verteilung des AlCl_3 bei Ggw. von 2 verschiedenen Sulfosäurechloriden ergaben, daß sich der Katalysator am leichtesten an das Chlorid addiert, welches am leichtesten mit Bzl. reagiert. Diese Additionsverb. bilden sich dementsprechend um so leichter, je größer ihre Aktivität gegenüber Bzl. ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 35. 109—23. [25/8. 1915.] Wageningen.) SCHÖNFELD.

S. C. J. Olivier, *Dynamische Untersuchungen über die Bildung von einigen aromatischen Sulfonen unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid in einem Mittel von Benzolsulfosäurechlorid.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Um die Sulfonbildung in einem anderen Mittel als der KW-stoff selbst zu verfolgen, wurden Verss. mit $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$ als Lösungsmittel angestellt. AlCl_3 wurde in einem Überschuß von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$ gel.; in diese Lsg. wurde Bzl., bezw. das Benzolderivat eingetragen. Die bei 30° ausgeführten Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten (vgl. Tabellen im Original) ergaben folgendes: 1 Mol. AlCl_3 vermag nicht mehr als 1 Mol. Sulfosäurechlorid umzuwandeln. Bei kleineren AlCl_3 -Konzentrationen zeigen die Reaktionskonstanten die Tendenz, während der Rk. zu sinken. Bei sehr hohen Konzentrationen folgt die Sulfonbildung den Gesetzen einer bimolekularen Rk. Eine Erhöhung der AlCl_3 -Konz. verursacht eine Erniedrigung der Konstante. Der gleiche Fall tritt ein bei Erhöhung der $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ -Konz. — *Kryoskopische Konstante des Benzolsulfosäurechlorids* = 74° . Es wurde das Mol.-Gew. von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$, AlCl_3 in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ usw. bestimmt. Die kryoskopischen Messungen ergaben, daß der anomale Verlauf der Rk. in Benzolsulfosäurechlorid als Lösungsmittel nicht auf die Annahme einer Assoziation der Doppelverb. mit AlCl_3 zurückgeführt werden kann. In $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ löst sich AlCl_3 zum größten Teil als $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2\text{Cl} \cdot \text{AlCl}_3$ auf. In Benzollsg. erhält man vorwiegend assoziierte Moll. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist im assoziierenden Mittel bedeutend kleiner als im nicht assoziierenden Lösungsmittel. Die Tatsache, daß ein positiver autokatalytischer Verlauf der Rk. nicht beobachtet wurde, beweist, daß die Rk. von FRIEDEL und CRAFTS mit der Theorie der Fermente (vgl. OLIVIER, Rec. trav. chim. Pays-Bas 33. 94. 177; C. 1914. II. 321. 1394) in keinem Zusammenhang

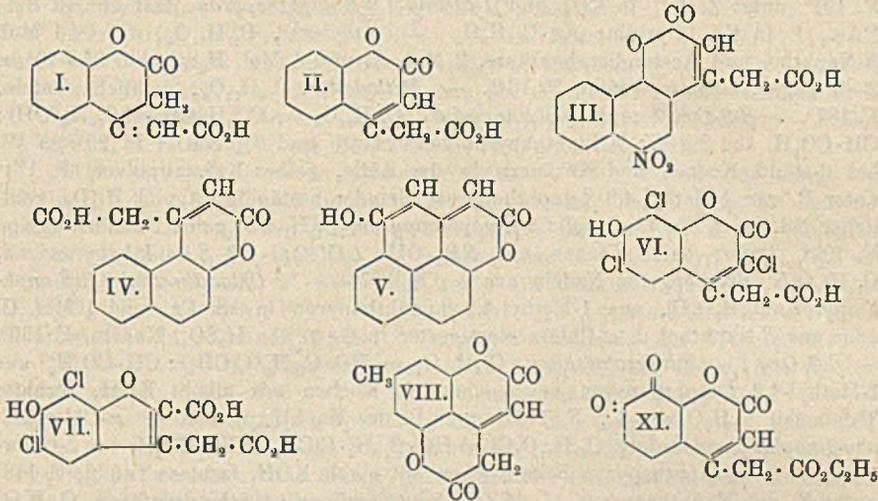
steht. Bei der Sulfonbildung findet wahrscheinlich keine B. von Additionsverb. vom Typus $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ statt. Aus dem Vergleich der Versuchsergebnisse in Bzl. und in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ folgt, daß im gleichen Lösungsmittel für die Geschwindigkeit der Einführung der zweiten Substituenten die Regel gilt: $\text{C}_6\text{H}_6 > \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 35. 166—79. [3/10. 1915.] Wageningen.) SCHÖNFELD.

David Runciman Boyd, *Die Hydrolyse von Natriumphenolaten in wässriger Lösung*. Aus den mittels der Verseifungsgeschwindigkeit des Essigsäuremethyl-esters bestimmten *Hydrolysenkonstanten der Natriumphenolate* wurden folgende Werte von $K \cdot 10^{10}$ für die freien *Phenole* berechnet: *Guajacol* 1,17, *Phenol* 1,15, *m-Kresol* 0,98, *p-Kresol* 0,67, *o-Kresol* 0,63, *o-4-Xylenol* 0,52, *p-Xylenol* 0,48, *Carvacrol* 0,45, *m-6-Xylenol* 0,34, *Thymol* 0,32, *ψ -Cumenol* 0,28, *Mesitol* 0,17. Die Säurestärke der Phenole wird also durch Alkyle vermindert, besonders stark in o-, nur wenig in m-Stellung; die Isopropylgruppe wirkt in der o-Stellung viel, in der m-Stellung nur wenig stärker als Methyl. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1538—46. Nov. [7/9.] 1915. Southampton. Univ. College.) FRANZ.

Alex. Mc Kenzie und Stanley Charles Bate, *Die Ersetzung des Halogens in optisch-aktiven Phenylhalogenessigsäuren durch die Anilingruppe*. Die Ersetzung des Halogens in aktiver Phenylchlor- und -bromessigsäure durch die Anilingruppe führt unter teilweiser Racemisierung zur Anilinosäure mit entgegengesetztem Drehsinn; in Bzl. ist die Racemisierung geringer als in W., beim Kochen mit Anilin ist sie fast vollständig. — *d,l-Phenylanilinoessigsäure*, aus 20 g *d,l-Phenylchloroessigsäure* u. 48 g Anilin bei 6 $\frac{1}{2}$ -stünd. Erhitzen auf dem Wasserbade, farblose Blättchen aus Bzl., F. 174—175°, swl. in W., wl. in Bzl., ll. in A., Ä.; aus der Lsg. in A. kristallisiert das Cinchoninsalz der l-Säure. — *l-Phenylanilinoessigsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}$, Krystalle aus verd. A., F. 188°, sl. in Aceton, Ä., fast unl. in CS_2 , W., $[\alpha]_D = -117,9^\circ$, $[\alpha]_{4881} = -143,5^\circ$ ($c = 1,467$ in Aceton); $[\alpha]_D = -111,7^\circ$ ($c = 1,021$ in A.); wird durch wss. NaOH, sehr viel stärker durch alkoh. Alkali racemisiert (vgl. Journ. Chem. Soc. London 107. 702; C. 1915. II. 538). (Journ. Chem. Soc. London 107. 1681—85. Nov. [3/11.] 1915. Dundee. St. Andrews. Univ. College.) FRANZ.

Biman Bihari Dey, *Eine Untersuchung über die Cumarinkondensation*. *Acetondicarbonsäure* kondensiert sich mit zahlreichen *Phenolen* zu Cumarin-4-essigsäuren; während aber Phenol selbst nicht in Rk. tritt, und o- und p-substituierte Phenole nur schlechte Ausbeuten geben, kondensieren sich m-substituierte Phenole sehr leicht. Ähnliche Beobachtungen macht man mit *Acetessigester*; beim *Oxalessigester* wird aber die Kondensation durch p-Substitution im Phenol begünstigt. Chlorphenole verhalten sich wie die Alkyl- u. Oxyderivate; Nitrophenole, Phenolcarbonsäuren und hydrierte Phenole kondensieren sich überhaupt nicht. *Methylacetessigester*, *Methylacetondicarbonsäureester*, α -*Chloracetessigester* und α -*Chloroxalessigester* verhalten sich wie Acetessigester. Die Konstitution der erhaltenen Cumarin-4-essigsäuren läßt sich durch die Überführung in die entsprechenden 4-Methylcumarine durch Abspaltung von CO_2 beweisen. Diese SS. entstehen in zwei Formen, von denen die eine sehr labil ist und aus der anderen nicht zurückgewonnen werden kann; es handelt sich wahrscheinlich um zwei Isomere (I, II), die aus Acetondicarbonsäure entstehen können, von denen I labil ist. Ist in diesen SS. eine 5-Oxygruppe vorhanden, so werden innere Anhydride erhalten. Durch Alkylgruppen wird die Beständigkeit des Cumarinringes erhöht; das gilt auch von den Cumarin-4-essigsäuren, von denen nur die Cumarinsäuren in Form von Salzen erhalten wurden. Die aus Methyl- β -naphthapyron und seinen Halogenderivaten erhaltenen SS. sind zwar recht beständig, sind aber dennoch cis-SS., da die Halogen-

derivate durch alkoh. KOH nicht in Cumaronderivate verwandelt werden, wozu die intermediäre B. der Cumarsäuren nötig wäre. Alle Oxycumarine lösen sich in Alkali mit gelber Farbe; die von JORDAN u. THORPE (Journ. Chem. Soc. London 107. 397; C. 1915. I. 1309) hierfür gegebene Erklärung kann also nicht richtig sein; wahrscheinlich handelt es sich um die B. chinoider Oxoniumsalze (vgl. HOMFRAY, Journ. Chem. Soc. London 87. 1453; C. 1905. II. 1595), denn nach Ersatz des aktiven H durch Methyl lösen sich die Cumarine ohne Farbe in Alkali.



Experimentelles. *1,2- α -Naphthapyron-4-essigsäure*, $C_{15}H_{10}O_4$, aus 12 g α -Naphthol und 14 g Acetondicarbonsäure in 30 ccm H_2SO_4 beim Stehen, gelbes Krystallpulver, F. 212–213°, gibt beim Kochen mit A. oder Eg. gelbe Tafeln, F. 181°, fast unl. in W., swl. in Bzl., Chlf., PAe.; zerfällt oberhalb F. in CO_2 und *4-Methyl-1,2- α -naphthapyron*, F. 167°; nach dem Kochen mit wss. NaOH erhält man das Ag-Salz der *Oxynaphthylglutaconsäure* als Nd. — *Äthylester*, $C_{17}H_{14}O_4$, Nadeln aus A., F. 139°. — *Anilid*, $C_{21}H_{15}O_3N$, aus dem Ester und Anilin bei 160–180° in 4 Stdn., grünliche Nadeln aus Eg., F. 264° (Verkohlung). — *Amid*, $C_{15}H_{11}O_3N$, aus dem Ester u. gesättigtem alkoh. NH_3 in 4 Tagen, farblose Prismen aus Eg., F. 262° nach vorherigem Erweichen, ll. in organischen Fl. — *6-Nitro-1,2- α -naphthapyron-4-essigsäure*, $C_{15}H_9O_6N$ (III), aus 1,2- α -Naphthapyron-4-essigsäure in Eg. mit 1 Mol. HNO_3 in H_2SO_4 , gelbe Warzen aus Eg., F. 212°, unter Zerfall in CO_2 und *6-Nitro-4-methyl-1,2- α -naphthapyron*, $C_{14}H_9O_4N$, Warzen aus Pyridin, F. 236°, das auch beim Nitrieren von 4-Methyl-1,2- α -naphthapyron entsteht. — *β -4-Nitro-1-oxy-2-naphthylcrotonsäure*, $C_{14}H_{11}O_6N$, aus 6-Nitro-4-methyl-1,2- α -naphthapyron beim Kochen mit wss. NaOH und Zers. des in tief roten Nadeln krystallisierenden Na-Salzes mit verd. HCl, fast farbloser Nd., F. 128–130° unter Rückbildung des Naphthapyrons. — *4-Nitro-1-naphthol-2-carbonsäure*, $C_{11}H_7O_5N$, aus 6-Nitro-4-methyl-1,2- α -naphthapyron bei kurzem Kochen mit alkal. $KMnO_4$, gelbe Nadeln, F. 214° (Zers.), liefert in W. bei 140–150° *4-Nitro- α -naphthol*, goldgelbe Nadeln, F. 163°. — *6-Amino-4-methyl-1,2- α -naphthapyron*, $C_{14}H_{11}O_3N$, aus der Nitroverb. und $SnCl_2$, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 243°, wl. in A., Eg., l. in Pyridin; Hydrochlorid, Prismen, zers. sich bei 276–278°, wl. — *Acetylderivat*, $C_{16}H_{13}O_3N$, farblose Nadeln aus A., F. 277–278°. — *Benzoylderivat*, $C_{21}H_{15}O_3N$, Nadeln aus Pyridin, F. 261–262°. — *2-Thio-4-methyl-1,2- α -naphthapyron*, $C_{14}H_{10}OS$, aus 10 g 4-Methyl-1,2- α -naphthapyron und 14 g P_2S_5 bei 3–4-stdg. Kochen mit

150 ccm Xylol, gelbe, grünlänzende Prismen aus Eg., F. 187°, gibt beim Kochen mit $\text{NH}_3 \cdot \text{OH}$, HCl und NaOH in A. 4-Methyl-1,2- α -naphthapyronoxim, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 235°, in Alkali unzers. l. — 2-Thio-1,2- α -naphthapyron-4-essigsäureäthylester, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$, goldgelbe Nadeln aus Eg., F. 146°.

4,3- β -Naphthapyron-1-essigsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (IV.), aus 15 g β -Naphthol und 20 g Acetondicarbonsäure, mit alkoh. H_2SO_4 angerührt, und 50 ccm konz. H_2SO_4 in 24 Stdn., F. 202—203° nach dem Fällen aus alkal. Lsg., oder gelbe Nadeln aus A., F. 191° unter Zerfall in CO_2 , und 1-Methyl-4,3- β -naphthapyron, fast unl. in Bzl., PAe., l. in Eg., Pyridin; Ag \cdot $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_4$. — Äthylester, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$, aus je 1 Mol. β -Naphthol und Acetondicarbonsäure, 2 Mol. A. und 4 Mol. H_2SO_4 bei 35—40° in 2—3 Tagen, farblose Tafeln, F. 164°. — Methylester, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$, gelbliche Tafeln, F. 187°. — β -2-Oxy-1-naphthylglutaconsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus 2 g 4,3- β -Naphthapyron-1-essigsäure und 5 g NaOH in 25 ccm W. bei 6-stünd. Kochen und Ansäuern in der Kälte, gelbes Krystallpulver, F. 174° unter B. von 1-Methyl-4,3- β -naphthapyron, ziemlich beständig; Ag \cdot $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$, gelblicher Nd. — 2-Thio-1-methyl-4,3- β -naphthapyron, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{OS}$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 199°, liefert beim Kochen mit $\text{NH}_3 \cdot \text{OH}$ 1-Methyl-4,3- β -naphthapyronoxim, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, citronengelbe Nadeln aus A., F. 197°. — 2-Chlor-1-methyl-4,3- β -naphthapyron, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$, aus 1-Methyl-4,3- β -naphthapyron in sd. Eg. und 1 Mol. Cl oder aus β -Naphthol u. α -Chloracetessigeste in Ggw. von H_2SO_4 , Nadeln, F. 135°. — β -2-Oxy-1-naphthylcrotonsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{HO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus 1-Methyl-4,3- β -naphthapyron bei 4—5-stünd. Kochen mit alkoh. KOH , farblose Tafeln mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ aus A., F. 146° unter B. des Naphthapyrons. — α -Chlor- β -2-oxy-1-naphthylcrotonsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl} = \text{HO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CCl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus 2-Chlor-1-methyl-4,3- β -naphthapyron beim Kochen mit alkoh. KOH , farblose Tafeln, F. 148° unter B. des Naphthapyrons. — 5-Oxy-2-keto-peri-peri-naphthindenofuran, $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_3$ (V.), aus 4,3- β -Naphthapyron-1-essigsäureäthylester und 25 ccm H_2SO_4 bei 120 bis 130° in 1 Stde., gelbe Nadeln aus Eg., F. 280—282° (Zers.); Na \cdot $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{O}_3$, orangefarbene Prismen, wird im Licht purpurn. — Acetylderivat, $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_4$, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 211—212°, unl. in Alkali, fluoresciert stark in Alkohol. — Benzoylderivat $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4$, Nadeln aus Pyridin, F. 207°. — Methyläther, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3$, aus dem Na-Salz und CH_3J in A. bei 100° in mehreren Stunden, Krystalle aus A., F. 224—229°.

7-Oxycumarin-4-essigsäure, aus Resorcin und Acetondicarbonsäure in Ggw. von H_2SO_4 , F. 209—210°, oder Krystalle aus A., F. 201°; beim Kochen mit Alkali entsteht β -2,4-m-Dioxyphenylglutaconsäure: Ag \cdot $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_6$. — 7-Oxycumarin-4-essigsäure-äthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5$, aus der S. in w. A. beim Einleiten von HCl oder aus Natriummalonester und Resorcin bei 100° in 24 Stdn., farblose Nadeln aus A., F. 157°; MICHAEL (Journ. f. prakt. Ch. [2] 37. 469) hat die bei dieser Kondensation erhaltene Säure irrtümlich als 7-Oxy-4-methylcumarin-3-carbonsäure beschrieben. — 7-Acetyloxycumarin-4-essigsäureäthylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$, weiße Nadeln, F. 124°. — Benzoylderivat, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6$, Nadeln, F. 126°. — 7-Methoxycumarin-4-essigsäuremethylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5$, aus 7-Oxycumarin-4-essigsäure, Methylsulfat u. Alkali, Nadeln aus verd. Eg., F. 122°, l. in organischen Fll., liefert beim Kochen mit alkoh. KOH 7-Methoxycumarin-4-essigsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$, die auch aus Resorcinmonomethyläther u. Acetondicarbonsäure entsteht, farblose Prismen, F. 187° unter Zerfall in CO_2 und 7-Methoxy-4-methylcumarin, Nadeln aus A., F. 159°. — Äthylester, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5$, Nadeln, F. 105°. — 3,6,8-Trichlor-7-oxycumarin-4-essigsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_5\text{Cl}_3$ (VI.), aus 7-Oxycumarin-4-essigsäure in Eg. beim Einleiten von Cl bei 100°, Krystalle aus Eg., F. 246° unter Zerfall in CO_2 und 3,6,8-Trichlor-7-oxy-4-methylcumarin, Tafeln aus Eg., F. 266—267°. — 4,6-Dichlor-5-oxy-1-carboxycumaron-2-essigsäure (VII.), aus 3,6,8-Trichlor-7-oxycumarin-4-essigsäure bei 4-stünd. Kochen mit 20%iger alkoh. KOH , Nadeln aus verd. A., F. 256—257° (Zers.), ll. in W.

6-Oxycumarin-4-essigsäureäthylester, $C_{13}H_{12}O_6$, aus Hydrochinon und Acetondicarbonsäureäthylester in Ggw. von H_2SO_4 bei mehrtägigem Stehen in der Wärme, Nadeln aus verd. A., F. 174—176°; die gelbe Lsg. in Alkali wird beim Kochen fast farblos. — 8-Oxycumarin-4-essigsäure, $C_{11}H_8O_5$, aus Brenzcatechin u. Acetondicarbonsäure in geringer Menge, Nadeln aus A., F. 228—230° (Zers.) nach dem Erweichen bei 210°. — 7-Methylcumarin-4-essigsäure, aus m-Kresol; Anilid, $C_{18}H_{15}O_3N$, Nadeln aus Eg., F. 250°. — 3,6-Dichlor-7-methylcumarin-4-essigsäure, $C_{12}H_8O_4Cl_2$, aus 7-Methylcumarin-4-essigsäure in Eg. und Cl, farblose Tafeln aus A., F. 231 bis 232° unter Zerfall in CO_2 und 3,6-Dichlor-4,7-dimethylcumarin, Nadeln, F. 214°, das auch aus Chlorkresol und α -Chloracetessigesteher entsteht. — 6-Methylcumarin-4-essigsäure, $C_{12}H_{10}O_4$, aus p-Kresol, Nadeln aus A., F. 181°; geht oberhalb F. in 4,6-Dimethylcumarin über. — Äthylester, $C_{14}H_{14}O_4$, Nadeln, F. 131°. — Anilid, $C_{18}H_{15}O_3N$, Krystallpulver aus Eg., F. 242—243°, wl. in A., Bzl.

3-Chlor-6-methylcumarin-4-essigsäure, Nadeln aus Chlf., F. 163—164° unter Zerfall in CO_2 und 3-Chlor-4,6-dimethylcumarin (s. unten); liefert beim Kochen mit alkoh. KOH 1-Carboxy-4-methylcumaron-2-essigsäure, farblose Nadeln aus verd. HCl, F. 244°, ll. in W.; $Ag_3 \cdot C_{12}H_8O_6$. — 8-Methylcumarin-4-essigsäure, $C_{12}H_{10}O_4$, aus dem Äthylester, Nadeln, F. 184° unter Zerfall in CO_2 und 4,8-Dimethylcumarin, $C_{11}H_{10}O_2$, Nadeln aus A., F. 118°. — Äthylester, $C_{14}H_{14}O_4$, aus o-Kresol und Acetondicarbonsäure in alkoh. H_2SO_4 bei 2—3-tägigem Stehen in der Wärme, Nadeln, F. 114°. — 5-Oxy-7-methylcumarin-4-essigsäure, $C_{12}H_{10}O_6$, aus Orcin, fast farblose Nadeln aus A., F. 260—265°, wl. in Eg.; bei mehrstündigem Erhitzen auf 150—160° entsteht das Anhydrid, $C_{12}H_8O_4$ (VIII.), das sich nur langsam in sd. wss. NaOH auflöst, worauf beim Ansäuern die Cumarinessigsäure erhalten wird. — β -2,6-Dioxy-p-tolylglutaconsäure, aus 5-Oxy-7-methylcumarin-4-essigsäure beim Kochen der gelben alkal. Lsg. bis zum Entfärben; $Ag_3 \cdot C_{12}H_{10}O_6$. — Äthylester, gelbliche Nadeln, F. 217°; die tiefgelbe alkal. Lsg. entfärbt sich bald, worauf das Na-Salz, $Na \cdot C_{14}H_{13}O_6$, krystallisiert. — 5-Methoxy-7-methylcumarin-4-essigsäuremethylester, $C_{14}H_{14}O_6$, aus der 5-Oxysäure, Methylsulfat und Alkali, Prismen aus Eg., F. 133°; neherbei entsteht 5-Methoxy-7-methylcumarin-4-essigsäure, $C_{18}H_{12}O_6$, farblose Nadeln, F. 205° unter Zerfall in CO_2 und 5-Methoxy-4,7-dimethylcumarin, F. 144°. — 5-Acetoxy-7-methylcumarin-4-essigsäureäthylester, $C_{16}H_{16}O_6$, farblose Nadeln, F. 139°. — Benzoylderivat, $C_{21}H_{18}O_6$, farblose Tafeln aus Eg., F. 165°. — Alkal. $KMnO_4$ oxydiert 5-Oxy-7-methylcumarin-4-essigsäure zu p-Orsellinsäure.

6,7-Dimethylcumarin-4-essigsäure, $C_{13}H_{12}O_4$, aus o-4-Xylenol und Acetondicarbonsäure, ist frisch gefällt ein farbloses Pulver, F. 213—214°; es bildet Nadeln aus A., F. 198° unter Zerfall im CO_2 und 4,6,7-Trimethylcumarin; wird aus der gekochten alkal. Lsg. durch SS. wieder abgeschieden. — Äthylester, $C_{15}H_{16}O_4$, weiße Nadeln, F. 145°. — Anilid, $C_{19}H_{17}O_3N$, Nadeln aus Eg., F. 259—260° (Zers.). — 2-Thio-6,7-dimethylcumarin-4-essigsäureäthylester, $C_{15}H_{16}O_2S$, rotgelbe Nadeln aus Eg., F. 156°. — 8-Nitro-6,7-dimethylcumarin-4-essigsäure, $C_{18}H_{11}O_6N$, gelbliche Nadeln, F. 189—190°. — 3-Chlor-6,7-dimethylcumarin-4-essigsäure, $C_{13}H_{11}O_4Cl$, Tafeln, F. 194—196° unter Zerfall in CO_2 und 3-Chlor-4,6,7-trimethylcumarin, F. 170°. — 7,8-Dioxycumarin-4-essigsäure, $C_{11}H_8O_6$, aus Pyrogallol und Acetondicarbonsäure, Nadeln aus W., F. 214—215° unter Zerfall in CO_2 und β -Methyldaphnetin, Prismen aus A., F. 232—233°; die rotgelbe, alkal. Lsg. wird beim Kochen grün, worauf die Cumarinessigsäure unverändert wieder gefällt wird; $FeCl_3$ erzeugt eine starke grüne Färbung; reduziert w. ammoniakal. Ag-Lsg. — Äthylester, $C_{13}H_{12}O_6$, Nadeln, F. 191°. Dibenzoylderivat, Warzen aus Bzl., F. 128°. — Anilid, $C_{17}H_{13}O_6N$, fast farbl. Krystalle, F. 270—272° (Zers.). — 7,8-Diketocumarin-4-essigsäureäthylester (IX.), aus 4 g 7,8-Dioxycumarin-4-essigsäureester in 30 ccm Aceton bei kurzem Kochen mit 15 g PbO_2 , karminrote Schuppen aus Bzl. + PAe., F. 170—175° (Zers.); redu-

ziert ammoniakal. Ag-Lsg.; aus der braunen Lsg. in H_2SO_4 fällt W. 7,8-Dioxy-cumarin-4-essigsäure. — 7,8-Dimethoxycumarin-4-essigsäuremethylester, $C_{14}H_{14}O_6$, Nadeln aus A., F. 139°; beim Kochen mit Alkali entsteht 7,8-Dimethoxycumarin-4-essigsäure, $C_{18}H_{12}O_6$, Krystallpulver aus A., F. 179°.

6,7-Dioxycumarin-4-essigsäure, $C_{11}H_8O_6$, aus Oxyhydrochinon u. Acetondicarbon-säure, Prismen aus Eg., F. 214° unter Zerfall in CO_2 und 4-Methyläsculetin, F. 264 bis 265°; die gelbe, alkal. Lsg. fluoresciert beim Verdünnen stark blau. — Äthylester, $C_{13}H_{12}O_6$, Nadeln aus Aceton, F. 214°; $FeCl_3$ erzeugt eine grüne Färbung. — 5,7-Dioxycumarin-4-essigsäure, $C_{11}H_8O_6$, aus Phloroglucin u. Acetondicarbonsäure, Krystalle mit $1H_2O$ aus A., F. 204—205°; bei 140—150° entsteht das Anhydrid, $C_{11}H_6O_5$. — 6-Chlorcumarin-4-essigsäureäthylester, $C_{13}H_{11}O_4Cl$, aus p-Chlorphenol, Nadeln, F. 167°, gibt bei der Hydrolyse 6-Chlorcumarin-4-essigsäure, farblose Nadeln, F. 182° unter Zerfall in CO_2 und 6-Chlor-4-methylcumarin, F. 185°. — 6-Chlor-7-methylcumarin-4-essigsäure, $C_{12}H_9O_4Cl$, aus 6-Chlor-m-kresol und Acetondicarbon-säure, Schuppen aus verd. A., F. 206° unter Zerfall in CO_2 und 6-Chlor-4,7-dimethylcumarin, Nadeln aus Essigester, F. 213°, das auch aus 6-Chlor-m-kresol und Acetessigester entsteht. — Äthylester, $C_{14}H_{13}O_4Cl$, Nadeln, F. 184°. — 7-Dimethylaminocumarin-4-essigsäure-äthylester, $C_{15}H_{17}O_4N$, aus 7 g Acetondicarbon-säureester, 5 g m-Dimethylaminophenol, 6 g $ZnCl_2$ und 20 ccm A. bei 12-stdg. Erhitzen, farblose Prismen aus A., F. 133°, sil. in Bzl., Ä., Chlf.; die starke blauviolette Fluorescenz der alkoh. Lsg. wird durch verd. Mineralsäuren aufgehoben; bei vorsichtiger alkal. Hydrolyse entsteht 7-Dimethylaminocumarin-4-essigsäure, $C_{13}H_{13}O_4N$, gelbe Nadeln, F. 168° unter Zerfall in CO_2 und 7-Dimethylamino-4-methylcumarin, F. 145°; die S. enthält wahrscheinlich Krystallwasser, sie wird bei 100° fast farblos; fast unl. in Bzl., PAe.; die Lsgg. in A., Aceton fluorescieren stark; l. in verd. Mineralsäuren und Alkalien.

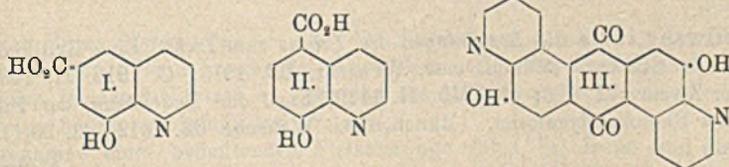
6-Methylcumarin-4-carbonsäureäthylester, aus p-Kresol u. Oxalessigester, farblose Nadeln aus Eg., F. 155—157°, liefert bei alkal. Hydrolyse die Säure, $C_{11}H_8O_4$, F. 208—210° nach vorherigem Aufschäumen. — 6-Chlorcumarin-4-carbonsäureäthylester, $C_{12}H_9O_4Cl$, aus p-Chlorphenol und Oxalessigester bei 0°, hellgelbe Nadeln mit $\frac{1}{2}H_2O$ aus verd. A., F. 96—97°; Säure, $C_{10}H_6O_4Cl$, gelbliche Nadeln, F. 224°. — 6-Chlor-7-methylcumarin-4-carbonsäureäthylester, $C_{13}H_{11}O_4Cl$, aus 6-Chlor-m-kresol u. Oxalessigester unterhalb 5°, goldgelbe Nadeln aus A., F. 117°; Säure, $C_{11}H_7O_4Cl$, Krystallpulver aus A., F. 246°. — 7-Methylcumarin-4-carbonsäureäthylester, $C_{13}H_{12}O_4$, aus m-Kresol und Oxalessigester in geringer Ausbeute, gelbliche Nadeln, F. 94 bis 96°; Säure, $C_{11}H_8O_4$, F. 200°. — 4,3- β -Naphthapyron-4-carbonsäureäthylester, $C_{16}H_{13}O_4$, aus β -Naphthol u. Oxalessigester, farblose Prismen aus Eg., F. 138°; Säure, F. 256°; Ag- $C_{14}H_7O_4$, weiß.

α -Chloracetessigsäureäthylester, aus 50 g Acetessigester und 55 g Sulfurylchlorid bei 0° und kurzem Erwärmen, Kp.₃₀ 105—110°. — 3-Chlor-4,6-dimethylcumarin, $C_{11}H_9O_3Cl$, aus 5 g p-Kresol und 8 g α -Chloracetessigester in wenig Ä. beim Eintragen in H_2SO_4 von 0° und längerem Stehen, farblose Nadeln aus Eg., F. 160°; beim Kochen mit alkoh. KOH entsteht 2,4-Dimethylcumarilsäure, F. 224°. — 3-Chlor-4,7-dimethylcumarin, $C_{11}H_9O_3Cl$, aus m-Kresol u. α -Chloracetessigester, Nadeln aus A., F. 135°; beim Kochen mit alkoh. KOH entsteht 2,5-Dimethylcumarilsäure. — 3-Chlor-4,6,7-trimethylcumarin, $C_{12}H_{11}O_3Cl$, aus o-4-Xylenol u. α -Chloracetessigester, Nadeln aus A., F. 170°; gibt beim Kochen mit alkoh. KOH 2,4,5-Trimethylcumarilsäure, Nadeln aus Essigester, F. 249—250° (Zers.), Ag- $C_{12}H_{11}O_3$, die beim Destillieren mit Kalk 2,4,5-Trimethylcumarin, F. 41°, liefert. — 3-Chlor-5,7-dioxy-4-methylcumarin, $C_{10}H_7O_4Cl$, aus Phloroglucin und α -Chloracetessigester, gelbe Nadeln aus Eg., F. 306—308° (Zers.); die alkal. Lsg. ist stark gelb. — Dimethyläther, $C_{11}H_{11}O_4Cl$, farblose Nadeln aus A., F. 170°. — Diacetylderivat, $C_{14}H_{11}O_6Cl$, Nadeln, F. 154°. — Dibenzoylderivat, $C_{24}H_{15}O_8Cl$, Tafeln aus Pyridin, F. 187°. — 3-Chlor-6,7-dioxy-4-methyl-

cumarin, $C_{10}H_7O_4Cl$, aus Oxyhydrochinon, farblose Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 259°; die tiefgelbe Lsg. in wss. NaOH fluoresciert nach dem Verdünnen bläulich; beim Kochen der alkal. Lsg. erfolgt Zers. — *Diacetylderivat*, $C_{14}H_{11}O_6Cl$, Nadeln aus Chlf., F. 172°. — *Dibenzoylderivat*, $C_{24}H_{15}O_6Cl$, Nadeln, F. 193°. — *3-Chlor-4-methyl-1,2- α -naphthapyron*, $C_{14}H_9O_2Cl$, aus α -Naphthol und α -Chloracetessigester, Nadeln aus Eg., F. 225—227°; beim Kochen mit alkoh. KOH entsteht *2-Methyl- α -naphthofuran-1-carbonsäure*.

3-Chlor-7-methylcumarin-4-carbonsäureäthylester, $C_{13}H_{11}O_4Cl$, aus m-Kresol und Chloroxalessigester in wenig Ä. beim Eintropfen in H_2SO_4 und längerem Stehen bei 0°, farblose Nadeln aus Eg., F. 154°, liefert beim Kochen mit alkoh. KOH *5-Methylcumaron-1,2-dicarbonssäure*, Krystallpulver aus verd. A., F. 218—221° nach vorherigem Sintern; $Ag_2 \cdot C_{11}H_9O_6$, weiß. — *3-Chlor-6,7-dimethylcumarin-4-carbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{13}O_4Cl$, aus 6 g o-4-Xylenol und 11 g Chloroxalessigester in Ä. und H_2SO_4 , weiße Nadeln aus A., F. 177°; sd. alkoh. KOH erzeugt *4,5-Dimethylcumaron-1,2-dicarbonssäure*, $C_{12}H_{10}O_6$, Nadeln aus Eg., F. 321—324°, swl. in A., l. in h. W., $Ag_2 \cdot C_{12}H_8O_6$, die beim Destillieren mit Kalk wahrscheinlich *4,5-Dimethylcumaron* liefert. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1606—51. Nov. [20/8.] 1915. South Kensington. Imperial College of Science.) FRANZ.

St. von Niementowski und Ed. Sucharda, Über 8-Oxychinolin-carbonsäuren und ihre Derivate. Dioxyanthrachinon-3,7-dichinolin. Die Vf. haben aus dem m-Oxy-p-aminobenzoessäuremethylester (Orthoform) die *8-Oxychinolin-6-carbonsäure* und aus dem p-Oxy-m-aminobenzoessäuremethylester (Orthoform neu) die *8-Oxychinolin-5-carbonsäure* dargestellt. Letztere ist mit der S. identisch, die LIPPMANN u. FLEISSNER (Monatshefte f. Chemie 8. 311; C. 87. 1147) beim Kochen von 8-Oxychinolin mit CCl_4 u. alkoh. KOH erhielten. Die beiden SS. wurden auf die Fähigkeit geprüft, unter Wasseraustritt Dioxyanthrachinondichinoline zu bilden. Nur die 8-Oxychinolin-6-carbonsäure reagiert in diesem Sinne, wobei höchstwahrscheinlich von den drei theoretisch möglichen Isomeren der Körper von angulärem Bau, das *2,6-Dioxyanthrachinon-3,7-dichinolin* (III.), als Hauptprod. entsteht. Die 8-Oxychinolin-5-carbonsäure verträgt nicht die hohen, für diese Kondensationen notwendigen Temp.; sie spaltet CO_2 ab, und man findet in diesen Reaktionsprodd. Sulfo-säuren des 8-Oxychinolins.



8-Oxychinolin-5-carbonsäure (II.). Beim Erhitzen von „Orthoform neu“ mit Arsensäure, Glycerin u. konz. H_2SO_4 auf 140—150° oder beim Kochen von o-Oxychinolin mit CCl_4 und alkoh. KOH. Gelbliches Krystallpulver aus Eg., F. 301°; unl. in Bzl., swl. in W. und Ä., wl. in A. und Eg. Aus 1 l in der Siedehitze gesättigter Eg.-Lsg. krystallisieren beim Erkalten ca. 3 g S. Geht beim Erhitzen über den F., sowie bei längerem Kochen in wss., alkal. oder saurer Lsg. in 8-Oxychinolin über. Die wss. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ grün. Wird durch sd., verd. HNO_3 oxydiert, durch konz. HNO_3 bei gewöhnlicher Temp. nitriert. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. Chinolinsäure. — $C_{10}H_7O_3N \cdot HCl + H_2O$. Nadeln, F. 260° (Zers.). — $(C_{10}H_7O_3N)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$. Gelbes Krystallpulver, F. 240°, wl. in W. — $Ba \cdot C_{10}H_7O_3N + 2H_2O$. Nadeln. — *Äthylester*, $C_{12}H_9ON \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus der S., A. und konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade. Nadeln aus Bzl., F. 125°; sll.

in A., Bzl., weniger l. in Ä., sl. in SS., weniger l. in NH_3 . — Beim Erhitzen der 8-Oxychinolin-5-carbonsäure mit konz. H_2SO_4 auf 150° entsteht eine 8-Oxychinolin-sulfosäure, $\text{NC}_9\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{SO}_3\text{H}$, die aus W. in wasserhaltigen Nadeln krystallisiert, bei $295\text{--}300^\circ$ schm. und vielleicht mit der 8-Oxychinolin-5-sulfosäure identisch ist. Aus den Mutterlaugen der Sulfosäure scheidet sich nach einigen Wochen eine weitere Verb. aus, die nach dem Umkrystallisieren aus W. bei $272\text{--}278^\circ$ schmilzt, aber nicht näher untersucht worden ist. — 8-Oxychinolin-6-carbonsäure (I.). Aus „Orthoform“, Arsensäure, Glycerin und konz. H_2SO_4 bei $155\text{--}160^\circ$. Krystalle aus Eg., F. 284° ; wl. in Eg. u. A., swl. in W. u. Ä., unl. in Bzl., l. in Alkalien und SS. Die wss. Lsg. färbt sich mit FeCl_3 grün. Siedende, verd. HNO_3 wirkt oxydierend; konz. HNO_3 gibt ein Mono- und Dinitroderivat. Läßt sich sublimieren u. über KOH unzers. destillieren. Gibt bei der Oxydation mit KMnO_4 Chinolinsäure. — $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$. Gelbbronzefarbene, metallisch glänzende Krystalle, F. 312° ; ll. in W. — $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N})_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Gelbes Krystallpulver, F. 307° . — $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N})_3\cdot\text{H}_3\text{PO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Graugelbes Krystallpulver, F. 285° . — $\text{NH}_4\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3\text{N}$. In W. ll., zerfällt bei gewöhnlicher Temp. langsam in seine Komponenten, momentan bei 120° . — $\text{Ag}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3\text{N} + \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$. Hellgrauer Nd. — $\text{Ag}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3\text{N}$. Graugelbes Krystallpulver. — $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3\text{N})_2$. Grauer, krystallinischer Nd. — Äthylester, $\text{C}_9\text{H}_6\text{ON}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Nadeln aus Bzl., F. 147° ; sl. in A. und Bzl., weniger l. in Alkalien; sublimiert in Blättchen. — 2,6-Dioxyanthrachinon-3,7-dichinolin (III.). Beim Erhitzen von 8-Oxychinolin-6-carbonsäure mit konz. H_2SO_4 u. P_2O_5 auf 240° . Gelbe Nadeln aus Eg., F. 386° (Zers.), unl. in W. und A., sonst meist swl., etwas leichter l. in Eg. und Chinolin; 1 l Eg. lösen in der Siedehitze 0,55 g Substanz; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Ist in sd. verd. SS. wl., scheidet sich aus solchen Lsgg. beim Erkalten als freie Base aus. Aus 60%ig. H_2SO_4 krystallisiert das Sulfat, das durch W. hydrolysiert wird. Ist in Alkalien und NH_3 swl.; färbt sich in solchen Suspensionen rot. Wird in alkal. Lsg. durch Hydrosulfid zu dem entsprechenden Oxyanthranolderivat reduziert, das mit violetter Farbe in Lsg. geht u. durch den Luftsauerstoff wieder zum Chinon oxydiert wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 12—24. 8/1. 1916. [28/10. 1915.] Lwów. Techn. Hochschule. Lab. f. allgem. Chem.)

SCHMIDT.

Physiologische Chemie.

Stellwaag, *Über die Beziehungen des Lebens zum Licht*. Eine Kritik der Ansichten von SCHANZ (Münch. med. Wehschr. 62. 1315; C. 1915. II. 1084 und Biochem. Ztschr. 71. 406; C. 1915. II. 1149) bzgl. der Bedeutung der Pflanzenfarben als Photokatalysatoren. (Münch. med. Wehschr. 62. 1642—43. 30/11. 1915. Erlangen.)

BORINSKI.

José Ma. de Corral, *Über die elektrometrische Bestimmung der wahren Reaktion des Blutes*. Angaben und Erörterungen über die vom Vf. eingehaltene Versuchsanordnung. Obwohl in manchen Einzelheiten nicht so exakt, wie die von HASSELBALCH und MICHAELIS, liefert sie doch Ergebnisse, die mit denen der genannten gut übereinstimmen. So ergaben sich z. B. nur innerhalb der Versuchsfehler liegende Abweichungen bei Arbeitstemp. zwischen 14 und 20° . Als allgemeines Ergebnis der Messungen am Blute von Ochsen, Kälbern u. Menschen wurde gefunden, daß individuelle Unterschiede der H-Ionenkonz. innerhalb derselben Spezies der Genauigkeitsgrenze der Methode so nahe kommen, daß ihr Vorhandensein nicht mit Sicherheit festgestellt werden kann. — Sowohl bei verdünntem, wie unverdünntem Blut und bei Serum wurde Sinken des Potentials bei jeder Erneuerung der Fl. festgestellt, ähnlich wie dies HASSELBALCH (Biochem. Ztschr. 49. 451; C. 1913. I.

1728) für Meerwasser gefunden hat. (Biochem. Ztschr. 72. 1—25. 1/12. [12/8.] 1915. Valladolid. Inst. f. allgem. Pathologie d. Univ.) SPIEGEL.

Ivar Bang, *Untersuchungen über den Reststickstoff des Blutes*. I. Mitteilung. Die FOLINsche Methode erfordert Blutmengen, die bei Serienunterss. nicht häufig genug entnommen werden können. Vf. hat deshalb Mikromethoden zur Best. des gesamten Rest-N und des Harnstoff-N ausgearbeitet, die in einem kürzlich erschienenen Buche (Methoden zur Mikrobestimmung einiger Blutbestandteile. BERGMANN'S Verlag, Wiesbaden 1915) beschrieben sind. Mit Hilfe dieser Methoden hat er die folgenden Fragen bearbeitet: 1. Der n. Gehalt und die physiologische Variationsbreite des Blutes an Aminosäuren und Harnstoff bei Menschen u. den wichtigeren Haustieren. — 2. Die Verteilung dieser Stoffe zwischen Plasma u. Blutkörpern. — 3. Das Verhalten der Extraktivstoffe bei Menschen u. Tieren unter physiologischen Bedingungen, wie Ernährung u. Hunger. — 4. Das Verhalten derselben nach einseitiger Einführung per os von Aminosäuren und Harnstoff. — 5. Das Verhalten des Rest-N unter pathologischen, experimentellen und klinischen Verhältnissen, wie Nephritis und Leberkrankheiten. — Die beiden ersten Punkte werden in der vorliegenden Mitteilung behandelt, die übrigen in den folgenden.

Beim Menschen beträgt der gesamte Rest-N durchschnittlich 25 mg auf 100 g Blut mit einer Variationsbreite von 19—36 mg, der Harnstoff-N durchschnittlich 15 mg (6—20 mg) und der Aminosäure-N 12 mg (3—22 mg). Diese Werte, die nur für den nüchternen Zustand gelten, sind unabhängig von dem Alter der Versuchspersonen. Ungefähr die gleichen Werte gelten für das Rind u. anscheinend auch für Pferd, Schaf und Schwein. Beim Kaninchen sind dagegen sämtliche Werte höher, durchschnittlich für gesamten Rest-N 33 (24—47) mg, Harnstoff-N 16 (8 bis 33) mg, Aminosäure-N 17 (12—20) mg. Auch bei der Katze scheint der Wert für Amino-N höher als beim Menschen zu liegen, hier und beim Hunde auch der Harnstoff-N.

Im Serum und Plasma war der gesamte Rest-N in den meisten Verss., immer beim Menschen, gleich hoch, sonst im Plasma meist höher, Harnstoff-N fast immer gleich hoch, so daß der Aminosäure-N häufig im Plasma, u. zwar zuweilen erheblich, höher ist; beim Menschen zeigte sich auch dieser stets gleichmäßig verteilt. (Biochem. Ztschr. 72. 104—18. 1/12. [16/9.] 1915. Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Ivar Bang, *Untersuchungen über den Reststickstoff des Blutes*. II. Mitteilung. (Vgl. vorst. Ref.) Beim hungernden Kaninchen steigt der Rest-N, und zwar ausschließlich Harnstoff-N, stark an, während der Aminosäure-N konstant bleibt. Die Steigerung bleibt bei Zufuhr von W. aus.

Einnahme einer bedeutenden Fleischmenge führt bei Hund und Mensch zu beträchtlicher Steigerung des Rest-N, und zwar ausschließlich des Harnstoff-N, während Aminosäure-N unverändert bleibt oder sinkt. Bei gewöhnlicher gemischter Kost bleiben beim Menschen die n. Werte unverändert. — Bei Kaninchen ergab auch Eiweißfütterung keine merkliche Steigerung des Rest-N, während nach Glykokoll Vermehrung des Aminosäure-N eintrat. (Biochem. Ztschr. 72. 119—28. 1/12. [16/9.] 1915. Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Ivar Bang, *Untersuchungen über den Reststickstoff des Blutes*. III. Mitteilung. (Vgl. vorst. Ref.) Sowohl Glykokoll, als Alanin bewirken, wenn die gegebene N-Menge als Eiweiß und Aminosäure etwa gleich groß ist, am Kaninchen eine deutliche Steigerung des Aminosäure-N im Blute. Sie ist schon 1 Stde. nach der Zufuhr zu beobachten und dauert mehrere Stunden, obwohl ein großer Teil durch die Nieren ausgeschieden wird. Bei Hungerkaninchen ist die Steigerung bedeutend

höher. Beim Hund ist die Steigerung des Aminosäure-N im Blute geringer, die des Harnstoff-N im Harne größer. Der Mensch scheint, soweit der eine vorliegende Vers. Schlüsse zuläßt, dem Pflanzenfresser hierin näher zu stehen. (Biochem. Ztschr. 72. 129—38. 1/12. [16/9.] 1915. Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Ivar Bang, *Untersuchungen über den Reststickstoff des Blutes*. IV. Mitteilung. (Vgl. vorst. Ref.) Es wurden Verss. bei Zufuhr von Harnstoff angestellt. Dabei zeigte sich, daß dieser, besonders an Hungerkaninchen, aber auch bei gut ernährten, per os bisweilen recht giftig wirkte. Schon wenige Minuten nach der Zufuhr des Harnstoffs ist dieser im Blute deutlich vermehrt; die Vermehrung nimmt rasch und regelmäßig zu, um nach etwa 1 Stde. ihr Maximum zu erreichen; zwischen hungernden und gut ernährten Tieren bestehen nur geringe Unterschiede in den absol. Werten. Bei intravenöser oder intraperitonealer Zufuhr ist die Steigerung des Harnstoffs im Blute noch schneller und bedeutender, ohne daß, abgesehen von Hämoglobinurie, Vergiftungserscheinungen auftraten. Ein großer Teil des Harnstoffs verschwindet momentan aus dem Blute, nur zum kleineren Teil durch die Nieren, hauptsächlich durch Aufnahme seitens der Gewebe. Diese nehmen mehr davon auf, als einfacher Verteilung zwischen ihnen und dem Blute entspricht. Eine gewisse Hypercarbamidämie bleibt noch nach Stunden zurück, ein Zeichen, daß die Ausscheidung von Harnstoff durch die Niere eine Sekretion und nicht einfache Filtration ist.

Das Vergiftungsbild nach innerlicher Harnstoffzufuhr ähnelt dem der Urämie u. der NH_3 -Vergiftung. Es ließen sich im Blute NH_3 -Konzentrationen nachweisen, die auch bei Einführung in Form von NH_4 -Acetat oder -Carbonat den Tod herbeizuführen vermochten. (Biochem. Ztschr. 72. 139—45. 1/12. [16/9.] 1915. Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Ivar Bang, *Untersuchungen über den Reststickstoff des Blutes*. V. Mitteilung. (Vgl. vorst. Ref.) Akute Nephritis wurde durch HgCl_2 , K_2CrO_4 und Seignettesalz erzeugt. In allen Fällen fand sich, wie erwartet wurde, Retention von Harnstoff im Blute, deren Grad und Dauer in erheblichem Grade vom Ernährungszustande abhängt. Sie ist unabhängig von der Albuminurie. Die Einzelheiten der Beobachtungen, die im Original nachgelesen werden müssen, geben Anlaß zu mancherlei neuen Fragestellungen; u. a. wird die Ansicht, daß bei bestehender Nephritis die eiweißhaltige Nahrung eingeschränkt werden muß, sehr in Frage gestellt, da bei HgCl_2 -Nephritis reichliche Ernährung, auch abgesehen vom Wassergehalt, heilenden Einfluß hat. — Das Verhalten des Blutes bei Leberinsuffizienz wurde an mit P vergifteten Kaninchen geprüft. Sobald die Giftwrkg. eintrat, fand sich auch beträchtliche Steigerung des Aminosäure-N im Blute, die sich in einem Falle auch bei fehlender Nahrungsaufnahme weiter entwickelte, wahrscheinlich wenigstens teilweise infolge Leberautolyse; hier trat schließlich Tod unter den typischen Erscheinungen der Urämie bei einem NH_3 -Gehalt von 3,6 mg in 100 g Blut ein. (Biochem. Ztschr. 72. 146—68. 1/12. [16/9.] 1915. Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Adolf Oswald, *Notiz zur Krystallisation von Serumalbumin vom Menschen*. Von einem aus Ascitesfl. herrührenden Serumalbuminpräparate, das ca. 8 Jahre unter Ammoniumsulfatlg. aufbewahrt worden war, wurde nach Umfällung menschliches Serumalbumin in Form glänzender Kügelchen, die unter dem Mikroskop die typischen Formen der Globuliten zeigten, erhalten. Krystallisation in Nadeln gelang nicht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 95. 102—3. 19/10. [8/8.] 1915. Zürich.) PFLÜCKE.

F. Röhmman, *Weitere Beobachtungen über die Wirkungen des Blutserums nach intravenöser Einspritzung von Rohrzucker*. Die Verss., über deren auffälliges Er-

gebnis früher mit T. KUMAGAI (Biochem. Ztschr. 61. 464; C. 1914. I. 2061) berichtet wurde, wurden zur Nachprüfung der Angaben und zur Klärung der aufgeworfenen Fragen nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

I. Zur Kenntnis der Bedingungen, unter denen das Blutserum nach der intravenösen Zuckereinspritzung die Fähigkeit erhält, Rohrzucker zu spalten u. Milchzucker zu bilden. Nach so kleinen Rohrzuckermengen, wie ABDERHALDEN u. KAPFBERGER (Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 25; C. 1910. II. 1828) benutzt hatten, war in den Verss. von KUMAGAI niemals das Auftreten von *Invertin* im Blute beobachtet worden; aber auch die von diesem verwendeten größeren Mengen haben die Wrkg. nicht so konstant, wie man nach seinen Angaben annehmen mußte. Von 4 Hunden, mit denen Vf. experimentierte, zeigte einer überhaupt kein *Invertin*, einer nur vorübergehend, die beiden anderen nur zeitweise nach wiederholter Behandlung. Ferner war dann meist nur *Invertin* vorhanden, *Amylase* gelegentlich u. nur wenig vermehrt; Umwandlung von *Lävulose* u. *Dextrose*, sowie B. von *Milchzucker* wurden bei diesen Hunden nicht oder nicht mit Sicherheit gefunden. Die Unsicherheit, die in den Verss. von ABDERHALDEN u. seinen Mitarbeitern bestand, ist hierdurch nicht behoben. In Verss. an Kaninchen wurden bei einer Gruppe die Ergebnisse KUMAGAI'S voll, in einer anderen bezgl. V. von *Invertin*, teilweise mit Vermehrung der *Amylase*, bestätigt, während in einer dritten auch kein *Invertin* nachzuweisen war. Etwas sicheres über die Bedingungen läßt sich auch nach diesen Verss. nicht sagen.

II. Über die Bildung von d-Galaktose und Lactose aus Rohrzucker, d-Glucose und d-Fructose durch die „Stereokinasen“ des Rohrzuckerserums. Zur Charakteristik der entstehenden Prodd. erwies sich neben Prüfung und Best. des Reduktions- und Drehungsvermögens die Prüfung der Löslichkeit und Krystallform der Phenylsazone als wichtigstes Hilfsmittel. *Lactosazon* und *Maltosazon* geben bei Umkrystallisieren aus h. W. etwas andere Bilder als bei direkter Abscheidung; jenes bildet dann Kugeln, die aus langen, feinen, gebogenen Nadeln bestehen, dieses dünne, gelbe, zuweilen zu Sternen angeordnete Plättchen. Besondere Formen treten bei Gemischen von Lactose und *Galaktose* auf. Die letzte, besonders gut nachweisbar durch „v. BRAUNS Reagens“, Diphenylmethandimethyldihydrazin, wurde als Zwischenprod. bei der B. von Lactose durch das Serum nachgewiesen. Für die B. von *Lävulose* aus *Dextrose* wird ein Protokoll von KUMAGAI mitgeteilt. — Für die Fermente, die den Aufbau von Zuckern dadurch ändern, daß bei erhaltenem C-Gerüst eine teilweise Umlagerung von H, OH, bezw. O⁻ innerhalb des Moleküls stattfindet, schlägt Vf. den Namen „Stereokinasen“ vor. Die besondere Wrkg. wäre durch die Bezeichnung des Ausgangs- und Endkörpers anzudeuten, z. B. als d-Fructo-d-galaktokinase das Ferment zu bezeichnen, durch das d-Fructose in d-Galaktose übergeführt wird. Solche Stereokinasen dürften auch in der Eiweißchemie, beispielsweise bei „Aktivierung“ von Fermenten, eine Rolle spielen. Außer der hier wirksamen Stereokinase muß nun in dem Rohrzuckerserum noch ein Ferment vorhanden sein, das d-Galaktose und d-Glucose zur Lactose kuppelt, und das nach dem Vorgange von EULER als „Galaktosidoglucose“ oder „Lactese“ zu bezeichnen ist.

III. Über das Vorkommen von Galaktose und Lactose im Harn nach Einspritzung von Rohrzucker und *Lävulose* in die Vene. In den Fällen, wo nach der intravenösen Rohrzuckereinspritzung *Invertin* und Stereokinasen im Blute erschienen, wurden im Harn neben Rohrzucker und *Lävulose* Galaktose und Lactose nachgewiesen. In gewissen Fällen scheint diese Umwandlung im Körper auch einzutreten, ohne daß die betreffenden Fermente im Blute nachweisbar sind. Eine ähnliche Beobachtung wurde nach intravenöser Injektion von *Lävulose* gemacht.

IV. Übertragung eines Rohrzuckerserums (Rohrzuckerimmuns-
serums) auf nicht mit Rohrzucker vorbehandelte Tiere. Bzgl. der passiven
Immunisierung (vgl. KUMAGAI, Biochem. Ztschr. 57. 380; C. 1914. I. 161) ergaben
die neuen Vers. folgende Möglichkeiten: 1. Das fermenthaltige Serum behält nach
der Übertragung zunächst annähernd gleiche Stärke. Diese nimmt dann in dem
Tiere, auf das die Übertragung stattfand, allmählich mehr oder weniger schnell
ab. — 2. Bei der Übertragung erfolgt eine „Aktivierung“, d. h., die Fermente,
die im übertragenen Serum nicht enthalten zu sein scheinen, werden nach der
Übertragung auf ein nicht mit Rohrzucker vorbehandeltes Tier der gleichen oder
einer anderen Art wirksam. — 3. Unwirksame Sera von mit Rohrzucker vorbe-
handelten Tieren werden bei der Übertragung nicht wirksam.

V. Umwandlung von Traubenzucker in Milchzucker bei einem
Hunde nach der Exstirpation des Pankreas und nachfolgender In-
jektion eines aktiven Rohrzuckerserums. Diese Beobachtung bei einem
noch von Kumagai ausgeführten Vers. erklärt sich durch die Erscheinungen der
passiven Immunisierung. Eine Wiederholung war aus Mangel an geeignetem Mate-
rial bisher nicht möglich. Die Hunde, deren Serum keine Stereokinasen enthielt,
schied nach oder während parenteraler Zufuhr von Rohrzucker unter der Einw.
von Phlorrhizin keinen Milchzucker aus.

In den Schlußfolgerungen verteidigt Vf. zunächst den schon früher ge-
gebenen Hinweis auf den Zusammenhang dieser Beobachtungen mit den Erschei-
nungen, die der Immunität zugrunde liegen, gegen ABDERHALDEN. Was die B.
der beobachteten Fermente anlangt, so hält er es nicht für wahrscheinlich, daß
der Organismus erst durch die parenterale Zufuhr von Rohrzucker die Fähigkeit
zu ihrer B. erlangt. Die Invertase dürfte, wie schon WEINLAND annahm, aus
den Zellen des Dünndarms stammen. Bei der weiten Verbreitung der Amylase
im Organismus ist es verständlich, daß gewisse durch die parenterale Zufuhr
großer Rohrzuckermengen erzeugte Störungen zu einer abnormen B. dieses Fer-
mentes in diesem oder jenem Organ führen. Für die Stereokinasen und die
Lactase kommt die Milchdrüse als Ort der B. in Betracht. Eine gewisse Schwierig-
keit bietet für diese Annahme die Tatsache, daß diese Fermente angeblich auch
bei männlichen Tieren auftreten. Wenn auch bei diesen sich gewisse Mengen
Milchdrüsengewebe finden, so hält Vf. in dieser Beziehung doch weitere Vers.
zur Aufklärung für erforderlich. (Biochem. Ztschr. 72. 26—100. Mit 1 Tafel. 1/12.
[28/8.] 1915. Breslau. Chem. Abt. d. physiol. Inst.) SPIEGEL.

Wilhelm Klein, *Zur Ernährungsphysiologie landwirtschaftlicher Nutztiere, be-
sonders des Rindes*. Es wird über Gaswechselfersuche an einem Bullen berichtet,
die in Nachprüfung und Ergänzung früherer Arbeiten den Einfluß des Bewegungs-
zustandes und der Kauart auf den Energieumsatz näher bestimmen. Dabei wurden
die gebräuchlichen Methoden von REYNAULT-REISET, PETTENKOFER-TIGERSTEDT
und ZUNTZ in ihren Ergebnissen verglichen. — Das Verf. von ZUNTZ wurde zur
genaueren Verfolgung des Einflusses biologischer Vorgänge verbessert, indem an
dem Abzweigrohr für die Analysenluft nicht eine Gassammelröhre anmontiert wurde,
sondern deren sechs, jede durch zwei Glashähne verschließbar, die vorher mit an-
gesäuertem und mit Atemluft geschütteltem W. gefüllt wurden. Änderte sich wäh-
rend des Vers. der Zustand des Tieres, so wurde die im Gange befindliche Samm-
lung der Expirationsluft durch Schließen der Hähne von Rohr I unterbrochen,
zugleich der Stand der Gasuhr abgelesen und die an einem Schnurlauf befindliche
Auslaufspitze an den mit der oberen Kuppe der Gassammelröhre kommunizierenden
Punkt gerückt, worauf die Hähne von Rohr II geöffnet wurden. So konnte bei
jeder Veränderung ein neuer Vers. begonnen und bei Rückkehr zu einem früheren

Stadium der entsprechende Vers. wieder eingeschaltet werden. — Auch das TIGER-STEEDTSche Prinzip wurde modifiziert, um genaue Durchschnittswerte längerer und kürzerer Zeitperioden zu gewinnen. Die mit der Gassammelröhre durch Druckschlauch verbundene Auslaufspitze wurde an dem sich gleichmäßig senkenden Gewichte einer Pendeluhr angebracht. Zwischen Absaugestutzen und Sammelrohr wurde ein Waschfläschchen gebracht, beinahe vollständig gefüllt mit Hg, in das der capillar ausgezogene Stutzen eben eintauchte, so daß die einmal abgesaugte Luft nicht zurücktreten konnte; die gleiche Einrichtung befand sich auch an dem Rohr für die eintretende Luft. — Schließlich wird ein Vers. zur gasanalytischen Best. geringer Mengen H_2 und CH_4 beschrieben, beruhend auf Verbrennung durch eine elektrisch erwärmte Pt-Spirale über Hg. Eine erhebliche Störung ergab sich hierbei dadurch, daß das Hg beim Herübertreiben der Luft aus der Meßpipette sich nur schwer vollständig vom Pt löst. Dies ließ sich dadurch beseitigen, daß dem über dem Hg liegenden Wassertropfen eine Spur HCl zugefügt wurde, die gleichzeitig als Katalysator bei der Verbrennung zu wirken scheint.

Unter Berücksichtigung der Besonderheiten jeder der obengenannten Methoden ergänzen sie einander in wünschenswerter Weise, indem die Ergebnisse, wo sie vergleichbar sind, gute Übereinstimmung zeigen. Die allein auf Grund der durch die Respirationsverss. gewonnenen Daten berechnete Energiebilanz stimmt mit der durch die chemische Analyse der Einnahmen und Ausgaben vervollständigten überein. Sowohl die Kanülenverss. als 24stündige Kastenverss. lassen erkennen, daß die bei einmägigen Tieren beobachtete und auf mechanische Verdauungsarbeit bezogene Steigerung des Verbrauchs durch die mechanische Beschaffenheit des Futters beim Wiederkäuer nur gering ist und im wesentlichen durch den Akt des Kauens und Wiederkauens bedingt wird. Im Gegensatz zu einer Angabe von PÄCHTNER war die Kastration bei dem benutzten geschlechtsreifen Bullen ohne Einfluß auf den Energiestoffwechsel. Der Vers. PÄCHTNERs erscheint nicht einwandfrei, weil sein Tier vor und nach der Kastration in wesentlich verschiedener Weise gefüttert wurde. Aber auch der vorliegende Vers. entscheidet die Frage für Rinder nicht endgültig, weil die zum Vergleiche dienenden Werte von DAHM an demselben Tiere zu einer Zeit erhoben wurden, in der es noch nicht vollkommen geschlechtsreif war.

Mehr als 14% der Gesamt- CO_2 entfielen auf Haut- und Darmatmung. Bzgl. des Energieaufwandes für Kauen und Wiederkauen wurden die Ergebnisse von PÄCHTNER und DAHM bestätigt; der Energieaufwand beim Stehen war beträchtlich höher, als der von DAHM beim gleichen Tiere in jugendlicherem Alter gefundene, und in guter Übereinstimmung mit dem von ARMSBY calorimetrisch gefundenen. Schließlich zeigte der Vergleich der Ergebnisse mit denen von DAHM, daß der Erhaltungsbedarf in den verschiedenen Lebensaltern des Rindes sich sehr annähernd der Körperoberfläche proportional verhält.

Die Kombination aller drei zur Erforschung des Energiestoffwechsels gebräuchlichen Methoden, von denen jede ihre besonderen Vorzüge besitzt, ist erforderlich zur genaueren Erforschung der komplizierten Vorgänge der Verdauung beim Wiederkäuer, zum eingehenden Studium der Wrkg. der Futtermittel, Futtermische und der bei ihrer Konservierung entstehenden Gärprodukte auf die Milch- und Fleischproduktion und zur genauen Kenntnis der Wertigkeit unserer Bodenprodukte, sowie der von Landwirtschaft und Industrie gelieferten Abfälle. Besonderes Interesse beanspruchen die Bestst. der Verluste, die die Nahrungstoffe infolge B. von CO_2 , CH_4 und H_2 bei der Pausengärung erleiden. Zur Durchführung solcher Verss. hat sich der ZUNTZsche Universalrespirationsapparat weitgehend bewährt. (Biochem. Ztschr. 72. 169—252. 15/12. 1915. [15/8. 1914.] Berlin. Tierphysiol. Institut. der Kgl. Landwirtschaftl. Hochschule.) SPIFGEL.

H. Peperhowe, *Chlornatrium und Chlorcalcium als Antihydrotica*. Die Beobachtung von R. LINK (Münch. med. Wchschr. 62. 1214; C. 1915. II. 1024), daß sich durch Zufuhr von NaCl die Schweißabsonderung vermindern läßt, wird bestätigt. Noch bessere Ergebnisse wurden mit CaCl₂ erzielt. (Münch. med. Wchschr. 62. 1572. 16/11. 1915. Genesungsheim HÖSEL.) BORINSKI.

K. Spiro, *Die oligodynamische Wirkung des Kupfers*. Der Begriff der oligodynamischen Wrkg. ist von NÄGELI (Neue Denkschriften der allgemeinen schweizerischen Gesellschaft f. d. ges. Naturwissensch. 33. 1. 1893) eingeführt worden. Er versteht darunter die eigenartige Giftwrkg. minimalster Mengen gewisser chemischer Substanzen. Vf. erörtert an dem Verhalten von Cu gegenüber Hefe und Bakterien, inwieweit eine Unterscheidung von oligodynamischer und spezifischer Wrkg. durch eine chemisch-physikalische Betrachtungsweise möglich ist: Bei der oligodynamischen Wrkg. der Cu-Salze handelt es sich um eine direkte Wrkg. durch Aufnahme in die Oberfläche der Zelle. Eine indirekte Wrkg., etwa durch Licht- und Strahleneffekte, und ihre Sensibilisierung durch das aufgenommene Cu ist nicht anzunehmen. Für die Aufnahme der Kupfersalze durch Zellbestandteile kommen, abgesehen von Phosphaten und Carbonaten, hauptsächlich NH₃ und dessen organische Derivate wie Aminosäuren, Peptone, Eiweißkörper usw., welche Kupfersalze bilden, ferner die Lipoiden in Betracht. Ein Acetonextrakt aus Hefe oder Kephalin ist imstande, Cu zu binden. Die Bindung des metallischen Cu, welches im Gegensatz zu den Kupfersalzen in den genannten Verbb. praktisch fast unl. ist, welches aber für die typischen oligodynamischen Verss. ausschließlich in Betracht kommt, ist folgendermaßen zu erklären. Geringe Mengen Cu gehen in Lsg., das gelöste Cu wird unter Vermittlung einer aus der Oberfläche der Zellen stammenden Substanz oxydiert und von den Zellbestandteilen gebunden. Nachdem das gelöst gewesene Cu aus der Lsg. verschwunden ist, können bei Anwesenheit von metallischem Cu neue Mengen in Lsg. gehen, die dann wieder oxydiert und gebunden werden. Die oligodynamische Wrkg. des Cu ist prinzipiell nicht verschieden von der spezifischen Wrkg. desselben, welche durch eine chemische Rk. zwischen Cu und Zellbestandteilen, besonders den Eiweißstoffen, hervorgerufen wird. Nur durch die quantitativen und zeitlichen Verhältnisse können Unterschiede bedingt werden. (Münch. med. Wchschr. 62. 1601—4. 23/11. 1915. Straßburg i. E. Physiolog.-chem. Instit. d. Univ.) BORINSKI.

Gärungschemie und Bakteriologie.

C. B. Lipman und P. S. Burgess, *Studien über Stickstoffbindung und Azotobacterformen in Böden fremder Länder*. Für die Unterss. standen zur Verfügung Bodenproben aus Ägypten, Indien, Japan, China, Syrien, Hawaiiinseln, Guatemala, Costarica, Spanien, Italien, Rußland, Mexiko, Kleinasien, Canada, Unalaska, Samoa, Australien, Tahiti, Belgien, Queensland, Galapagosinseln. Diese Proben waren aber nicht für den vorliegenden Zweck frisch entnommen, sondern stammten aus der von E. W. HILGARD und Genossen angelegten Sammlung des landwirtschaftlichen College an der Universität Californiens und waren zumeist 15 bis 20 Jahre in dicht verschlossenen Flaschen aufbewahrt worden. — Es wurde das Auftreten von Kulturen in LIPMANS Mannitlösung geprüft, die mit den betreffenden Proben beimpft war; die auftretende Flora wurde mkr. untersucht, Reinkulturen wurden daraus auf Mannitagar angelegt, und die deutlich ausgezeichneten Formen morphologisch und bzgl. der Stickstoffbindungskraft in Lsgg. und in Boden untersucht. Nach den Ergebnissen, die die Verss. in Lösungskulturen lieferten, kann nur

selten von Böden erwartet werden, daß sie 8 oder mehr mg N für 1 g Mannit zu binden vermögen. Ungefähr 50% der Böden brachten es nur auf 3,5 mg oder weniger. Diese Größenordnung entspricht mehr Clostridium- als Azotobacterformen von der üblichen Verteilung und Virulenz. Aber nur $\frac{1}{4}$ der Böden zeigte Ggw. von Azotobacter. Daher müssen auch nicht hierzu gehörige Organismen von größerem N-Bindungsvermögen, als Clostridium, vorkommen. Die stärkste Bindung kam fast unabänderlich den Azotobacterformen zu, immerhin fand sich gerade der größte Betrag bei einem von Azotobacter freien Boden, der sich außerdem durch großen Reichtum an N auszeichnete. In letzterer Beziehung wurde auch sonst festgestellt, daß N-Armut nicht allgemein begünstigend für die N-Bindung ist, daß diese vielmehr in weiten Grenzen vom ursprünglichen N-Gehalte unabhängig erscheint. Alle Böden scheinen unter natürlichen Bedingungen ständig N zu sammeln. — Wie aus den obigen Angaben hervorgeht, scheinen Azotobacterformen durchaus nicht allgemein verbreitet zu sein, und scheint danach die Impfung damit zur Verbesserung von Böden aussichtsreich.

Von sicher neuen Azotobacterarten scheint unter den aufgefundenen nur eine zu sein, die, aus einem Boden von Erbeilii bei Smyrna stammend, als *Azotobacter smyrnii* beschrieben wird. Einige Bakterienarten werden noch beschrieben, die vielleicht auch zu der Gruppe gehören, jedenfalls wegen ihres N-Bindungsvermögens von beträchtlicher Bedeutung für Impfversuche werden können. Aus einem Boden südlich von Aidin bei Smyrna wurde eine Azotobacterart isoliert, die offenbar identisch mit dem früher von LIPMAN isolierten, sonst aber weder vorher, noch nachher beobachteten, *Azotobacter vinelandii* ist. Für alle Arten war Mannit das geeignetste Nährmaterial, für einige aber auch Sucrose und für eine von diesen Dextrose recht geeignet.

Nachträglich wurden noch einige frisch gesammelte Bodenproben untersucht, und zwar 1. jungfräulicher Wüstensand, 2. Boden von der Oase Biskra (Algier), 3. Boden von der Oase Sidi Okba (Algier), 4. Boden von der Oase Tozeur (Tunis). Bei 1 fand sich nur sehr geringe N-Bindung, wenn überhaupt eine solche angenommen werden darf; auch bei 4 war sie gering, aber sicher feststellbar, bei 2 und 3 dagegen reichlich, von der Größenordnung, die für eine gute Azotobacterflora charakteristisch ist. Diese wurde denn auch bei beiden in verschiedenen virulenten Formen gefunden, während sie bei 1 und 4 fehlte. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 44. 481—511. Mit Tafel. 10/12. 1915.) SPIEGEL.

F. C. Gerretsen, *Die Einwirkung des ultravioletten Lichtes auf die Leucht-bakterien*. Vorläufige Mitteilung. Die Verss. wurden mit *Photobacterium phosphorescens* unter Benutzung einer Quarzamalglampe von HERAEUS angestellt. Die bei Eintragung der Zahl abgetöteter Bakterien auf der Ordinate, der Belichtungsdauer auf der Abszisse gewonnenen Absterbekurven zeigten große Übereinstimmung mit den von EJKMAN bei Erhitzung von Colibakterien erhaltenen. Dabei machte sich Einfluß der Bestrahlungsintensität geltend. Die Bakterien an den belichteten Stellen leuchten noch 2—10 Stdn. lang fast ebenso stark wie unbelichtete. Ebenso verhält sich die Katalasefunktion, woraus gefolgert wird, daß auch die Entw. von Licht ein enzymatischer Prozeß sei, indem das Enzym „Photogenase“ Anlaß zur B. eines Leuchtstoffes, des „Photogens“ von MOLISCH, gibt, dessen Oxydation an Luft von Lichtbildung begleitet wird. Ein oxydierendes Enzym konnte mit den üblichen Verf. nicht nachgewiesen werden. — Alle Stoffe, mit denen Leuchtakterien gezüchtet werden, vermögen nach Kochen mit KOH und Abkühlen bei Oxydation mit Br-W. Licht zu entwickeln. Es können also bei Spaltung der Eiweißkörper labile Stoffe entstehen, die bei der Oxydation Licht zu entwickeln vermögen u. chemisch zwischen Peptonen und Aminosäuren stehen.

(Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 44. 660—61. 10/12. 1915. [28/3.* 1913.]
Delft. Inst. f. Mikrobiologie d. Techn. Hochschule.) SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Heinrich Precht, *Gesundheitszustand und Trinkwasserversorgung von Leopoldshall und Hohenerleben durch das Herzogl. Anhaltische Wasserwerk.* (Vgl. GÄRTNER, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 79. 1; C. 1915. I. 696.) Die Mortalität in Hohenerleben beträgt 12,713‰. Auf 100 Geborene sterben im ersten Jahre 13,5. Die Analyse des Leopoldshaller und Staßfurter Wassers ergab folgende Zahlen: Abdampfrückstand: 1458,00, 482,00. Glührückstand: 1319,00, 455,00. CaO: 235,20, 138,00. MgO: 91,32, 54,72. H₂SO₄: 225,90, 69,30. Cl: 424,32, 28,40. Gesamthärte: 36,30, 20,02. Carbonathärte: 14,37, 15,12. Der gute Gesundheitszustand von Leopoldshaller, Hohenerleben u. anderen Orten, die ähnliches Trinkwasser wie das Leopoldshaller verwenden, ist vielleicht auf die gemeinschaftliche Wrkg. von Ca- und Mg-Verbb. zurückzuführen. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 474—77. 30/11. [25/10.] 1915.)

SCHÖNFELD.

H. Chr. Nußbaum, *Gas und Hygiene.* v. GRUBER (Journ. f. Gasbeleuchtung 58. 413 u. 429; C. 1915. II. 930) hat Unterss. angestellt über die Luftverunreinigungen und den Wärmezuwachs, die in Wohnräumen mittlerer Größe durch Gasbeleuchtung zustande kommen. Vf. wendet sich gegen die für die Gasbeleuchtung günstigen Schlußfolgerungen, welche v. GRUBER aus den Ergebnissen seiner Unters. zieht, und vertritt, auch durch eigene Beobachtungen veranlaßt, die Ansicht, daß die Gasbeleuchtung in jeder Hinsicht für die Beleuchtung geschlossener Räume weniger geeignet ist, als das elektrische Licht. (Gesundheitsingenieur 38. 565—67. 4/12. 1915. Hannover.)

BORINSKI.

J. R. Katz, *Das Altbackenwerden der Brotkrume vom physiologisch-chemischen Standpunkte betrachtet.* I. Mitteilung. Die Untersuchungsergebnisse werden dahin zusammengefaßt: Die hauptsächliche Ursache des Altbackenwerdens des Brotes ist eine Umsetzung in den durch das Backen veränderten Stärkekörnern, wodurch diese härter werden, kleines Quellungsvermögen bekommen, und wodorech ein Teil ihrer l. Polysaccharide unl. wird. Im Gluten treten keine chemischen Änderungen während des Altbackenwerdens auf. Außerdem findet eine Wasserverschiebung von der Stärke zum Gluten statt, die von der Grundveränderung in der Stärke bedingt wird, und die die Ursache des Krümligwerdens bildet. Die Konsistenz des Glutenskeletts des Brotes hat einen gewissen Einfluß auf die Konsistenz des Brotes, wodurch der Einfluß der beiden vorhergehenden Veränderungen sich etwas mehr oder weniger fühlbar macht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 95. 104—29. 19/10. [11/8.] Amsterdam.)

PFLÜCKE.

E. Verschaffelt und E. van Tentem, *Die Änderung der mikroskopischen Struktur des Brotes beim Altbackenwerden.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Es wurde die mikroskopische Struktur von frischem Weizenbrot u. von Weizenbrot, das unter Vermeidung von Wasserverlust in hermetisch schließenden Stöpselflaschen altbacken geworden war, untersucht. Während die Stärkekörner im frischen Brote vom Glutengerüst eng umschlossen werden, weist altbacken gewordenes Brot an den Umrissen der Stärkekörner, über einen größeren oder kleineren Abstand, feine lufthaltige Kanälchen auf, die infolge einer Schrumpfung der Stärke entstanden sind, und die einen loseren Zusammenhang der Stärke mit dem Glutenskelett bedingen. Die Entstehung dieser Lufträume geht, wie Verss. ergaben, dem Auftreten der Krümligkeit

parallel, nicht den Änderungen der Stärke, Quellungsvermögen und Gehalt an l. Amylose im Brote. Diese mikroskopischen Veränderungen lassen sich ohne weiteres aus der Theorie des Altbackenwerdens von J. R. KATZ erklären. Nach dieser ist die Krümligkeit die Folge einer Wasserabgabe von der Stärke an das Gluten und eine dadurch bedingte Schrumpfung der Stärkekörner. — Legt man ein Stückchen Brot in W. und drückt es leicht mit dem Deckgläschen zusammen, so werden viele der am Rande liegenden Stärkekörner mit einem Ruck frei. Die ruckartige Bewegung des Fortschleuderns fehlt bei altbackenem Brot. Es stehen bei frischem Brot die Stärkekörner offenbar unter einer gewissen Spannung, die wahrscheinlich eine Folge der viel stärkeren Quellung der frischbackenen Stärke beim Einlegen in W. u. von der Abwesenheit der Hohlräume ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 95. 130—35. 19/10. [11/8.] 1915. Amsterdam.) PFLÜCKE.

J. R. Katz, *Das Altbackenwerden der Brotkrume vom physiologisch-chemischen Standpunkt betrachtet*. II. Mitteilung (vgl. vorstehende Reff.) Weitere Vers. ergaben, daß beim Erhitzen von Weizenstärke mit mäßig großen Mengen W. eine Reihe von Veränderungen auftritt, bei der das Quellungsvermögen und der Gehalt an l. Polysacchariden zunimmt, und bei der die Stärke eine weichere Konsistenz bekommt. Die Veränderungen sind Grenzprozesse, d. h. sie nähern sich bei fortgesetzter Erhitzung einem Grenzwert. Vf. schlägt vor, diese Änderung der Stärke die Backveränderung der Stärke zu nennen, da dieselbe charakteristisch beim Backen von Brot etc. ist. Auch sonst tritt dieselbe auf, überall, wo Weizenstärke mit mäßig großen Mengen von W. erhitzt wird. Der Vergleich der Änderungen der Stärke beim Altbackenwerden und beim Backen läßt erkennen, daß beide Prozesse einander bis auf die Richtung gleichen. Die Vers. des Vfs. führen nun zu der Annahme, daß die Backveränderung auf der Verschiebung eines Gleichgewichtsprozesses durch die Temperaturerhöhung beruht. Das Altbackenwerden ist dann die Rückkehr des Gleichgewichts in den alten Zustand. Danach dürfte Brot, das nicht abkühlt, auch nicht altbacken werden. Weitere Vers. bestätigen diese Folgerung. Bei höheren Temp. bleibt Brot frisch, bei mittleren wird es nur halbacken, auch wenn die Erhitzung tagelang andauert. Die Backveränderung der Weizenstärke ist nach alledem ein Gleichgewichtsprozeß. (Ztschr. f. physiol. Ch. 95. 136—46. 19/10. [11/8.] 1915. Amsterdam.) PELÜCKE.

J. R. Katz, *Das Altbackenwerden der Brotkrume vom physiologisch-chemischen Standpunkte betrachtet*. III. Mitteilung. Die in vorstehenden Reff. beschriebene Veränderung der Stärke kommt nicht nur bei Weizen und Roggen vor, sondern ist überall dort anzutreffen, wo Stärke der einen oder anderen Pflanzenart mit wenig W. erhitzt wird und nachher bei niedriger Temp. (0—20°) aufbewahrt wird. Vf. untersuchte Reismehl, Kartoffelstärke, Marantastärke, Linsenmehl, Gerstenmehl, Maizena, Sago und Hafermehl bezüglich ihres Quellungsvermögens und der Menge l. Amylose (die dabei angewandten Bestimmungsmethoden sind im Original nachzulesen) in rohem Zustande, kurz nach dem Erhitzen mit 45% W. im zugeschmolzenen Robre und außerdem nach Erhitzen auf 100° und darauffolgendem, 24 stündigem Aufbewahren im Eisschrank. Die Tabellen der gefundenen Werte zeigen, daß die Änderung beim Erhitzen und ihr Rückgang, das Altbackenwerden, bei allen Stärkearten prinzipiell den gleichen Gesetzen folgt. Demnach ist auch die Verkleisterung bei Anwesenheit von wenig W. bei allen Stärkearten ein Gleichgewichtsprozeß. Der Rückgang im Quellungsvermögen und der Rückgang in der Menge l. Amylose stehen zueinander nicht bei allen Stärkearten im selben Verhältnis. Bei Linsen ist der Rückgang in der l. Amylose stärker, bei Maizena und

Maranta viel schwächer als der Rückgang im Quellungsvermögen. Dies weist darauf hin, daß die Stärke von verschiedenen Pflanzenarten verwandt, aber nicht identisch ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 95. 147—51. 19/10. [11/8.] 1915. Amsterdam.) PFLÜCKE.

R. Otto, *Jahresbericht der chemischen Versuchsstation der Kgl. Lehranstalt für Obst- und Gartenbau zu Proskau. Das Konservierungsmittel „Microbin“* ist in 3,5 Tln. W. 1.; die Lsg. gibt mit FeCl_3 einen weißen Nd., der an der Luft braun wird; mit Pb-Acetat einen weißen Nd., desgleichen mit AgNO_3 . Die mit *Apfel- und Rhabarbermost* angestellten Verss. zeigten günstige Resultate. — In dem Konservierungsmittel „Phenacrol“ wurde Ameisensäure und Na nachgewiesen; wahrscheinlich liegt saures Na-Formiat vor. — Vf. berichtet ferner über *Düngungsverss. bei Topfpflanzen mit Pflanzennährsalzen*; die Ergebnisse sind im Original nachzulesen. — Unter Mitwrg. von von Haydin wurden Unterss. von *in Mistbeeten gezogenen Gemüsen* ausgeführt. Die Ergebnisse (Mittelwerte) sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

	H ₂ O		Trocken- sub- stanz %	N. 6,25	Asche %
	im Trocken- schrank %	nach v. HAYDIN- HOFFMANN %			
Radieschen	—	95,80	4,20	1,20	1,09
Kohlrabi	89,96	90,70	10,06	2,71	1,66
Treibhausgurke	97,10	97,50	2,90	0,91	0,45
Kopfsalat	96,00	97,50	4,00	2,25	1,04
Mohrrübe	90,40	92,00	9,60	1,18	1,02
Spargel (nicht im Mist- beet gewachsen)	93,90	95,70	6,10	1,76	0,62

Die *Wasserbest.* nach v. HAYDIN-HOFFMANN ist für die annähernde Wasserbest. in Gemüsearten geeignet. (Landw. Jahrb. 48. 138—45. 1915. Ergänzungsband. Bericht d. Kgl. Lehranstalt f. Obst- u. Gartenbau zu Proskau für das Etatsjahr 1914. Sep. v. Vf.) SCHÖNFELD.

Medizinische Chemie.

Herm. Silbergleit, *Ein Jahr Pneumoniebehandlung mit und ohne Optochin.* Als sicher und stark wirkendes Spezificum für fibrinöse Pneumonie kann das Optochin nicht angesehen werden, doch wirkt es oft günstig auf Fieberhöhe, Allgemeinzustand und Krankheitsdauer. Innerhalb der ersten 24 Stdn. nach Krankheitsbeginn gegeben, ist es empfehlenswert. (Berl. klin. Wchschr. 52. 1231—33. 29/11. 1915. Ingolstadt, Reservelazarett.) BORINSKI.

Papamarku, *Beiträge zur Serodiagnostik des Fleckfiebers.* Komplementbindungsreaktionen mit alkoh. Organextrakten als Antigen fielen bei Fleckfieber in einem hohen Prozentsatz der Sera von Kranken u. Genesenden positiv aus, wenn frisches Serum verwendet wurde, in einem viel geringeren bei inaktiviertem. Das Auftreten der Rk. wurde vom dritten Krankheitstage an beobachtet, war am häufigsten bei aktivem Serum in der zweiten, bei inaktiviertem aber in der dritten Woche. Während der Genesung ließ sie sich bis zur fünften Krankheitswoche noch verfolgen. Sie ist vielleicht in gewissem Grade spezifisch, obwohl sie sich auch mit luetischen Organ-

extrakten erzielen läßt. Der positive Ausfall ist insofern differentialdiagnostisch bedeutsam, als sie wenigstens mit den vom Vf. benutzten Extrakten — aus Leber von luetischem Fötus, bezw. aus Milz von der Leiche eines am sechsten Krankheitstage verstorbenen Fleckfieberkranken — bei Typhus abdominalis fast immer negativ ausfiel. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. 77. 186—97. 29/11. 1915. Berlin. Serolog. Abt. d. Kgl. Inst. f. Infektionskrankheiten „ROBERT KOCH.“) SPIEGEL.

G. Hoppe-Seyler, *Über die Beziehung des Diabetes insipidus zur Hypophyse und seine Behandlung mit Hypophysenextrakt*. Durch subcutane Einverleibung von Pituitrin wurden gute Erfolge erzielt. Die Wrkg. des Hypophysenextraktes auf den Diabetes insipidus spricht dafür, daß dadurch ein Ersatz für ein fehlendes Prod. der Hypophyse im Organismus geschaffen wird, und daß der Diabetes insipidus als Ausdruck einer ungenügenden Funktion der Hypophyse anzusehen ist. (Münch. med. Wchschr. 62. 1633—35. 30/11. 1915. Kiel.) BORINSKI.

K. Baisch, *Erfolge der Mesothoriumbehandlung bei 100 Uteruscarcinomen*. Bei völlig inoperablen Fällen versagt in der Regel auch die Mesothorium- und Radiumbehandlung; sie stellt aber die beste palliative Therapie dar. Bei operierbaren Fällen wurden durch Mesothorium und Radium günstigere Erfolge erzielt als durch die Operation. (Münch. med. Wchschr. 62. 1670—73. 7/12. 1915. Stuttgart. Städt. Frauenklinik.) BORINSKI.

E. Sommer, *Kohlensäureschnee als Sensibilisator in der Radiumtherapie*. Bei Behandlung mit Röntgen- oder radioaktiven Strahlen wurde Kohlensäureschnee mit gutem Erfolg als lokaler Sensibilisator benutzt. (Münch. med. Wchschr. 62. 1676. 7/12. 1915. Zürich.) BORINSKI.

J. Bamberger, *Kalksalze gegen Erfrierung*. Vf. hat an sich selbst und bei einer Reihe von Patienten die Beobachtung gemacht, daß Frostschäden leichteren und schwereren Grades durch innerliche Darreichung von Kalksalzen sehr günstig beeinflußt wurden. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 1492. 9/12. 1915. Bad Kissingen.) BORINSKI.

Pharmazeutische Chemie.

Hugo Kühl, *Viehlebertran*. Eine als Viehlebertran verkaufte, stark rotgelb gefärbte, ölige Fl. zeigte folgende Konstanten. Jodzahl 42,37, VZ. 68,57, Unverseifbares 71,75. Die Ggw. von künstlichem Farbstoff wurde nachgewiesen. Das Unverseifbare bestand aus schweren Mineralölen. (Pharm. Zentralhalle 56. 667—68. 11/11. 1915.) DÜSTERBEHN.

F. Wratschko, *Weitere Mitteilungen über das „Digosid“*. Die physiologische Prüfung. (Vgl. Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 53. 215; C. 1915. II. 802.) Vf. berichtet seine ersten Mitteilungen dahin, daß die h. bereiteten wss. Lsgg. des Digosids nach einiger Zeit abzusetzen beginnen und in ihrem Wirkungswert zurückgehen; es ist daher ein Erhitzen der Lsgg. zu vermeiden. Eine 1/100ig. Digosidlg. entspricht einem 1/100ig. Digitalisinfusum. — Die von WASICKY ausgeführte physiologische Prüfung des Digosids ergab in Übereinstimmung mit den Beobachtungen des Vfs., daß 1 ccm Digosidlg. 0,10 g, daß eine Tablette Digosid 0,05 g Digitalisblättern in Form von Infus entspricht. In den Handel kommt das Digosid in Form von Lsg. und Tabletten. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 53. 339—41. 16/10. 1915.) DÜSTERBEHN.

I. Traube, *Über Kataphorese von Arzneimitteln*. Es wird die Abnahme der Giftigkeit der kolloidalen Alkaloidlsgg. mit steigender Oberflächenspannung und die Reaktivierung dieser minder wirksam gewordenen Lsgg. durch Kataphorese besprochen, ein Verf., welches auch zu Steigerungen der pharmakodynamischen oder toxikologischen Wrkg. zus. Arzneimittel und Sera benutzt werden kann. Im Anschluß hieran wird auf die Möglichkeit einer raschen und genauen Alkalinitäts- und Aciditätsbest. durch Messung der Oberflächenspannung hingewiesen. — Vgl. hierzu I. TRAUBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 947; C. 1915. II. 435, I. TRAUBE, ONODERA und BERZELLER, Intern. Ztschr. f. Biol. 1. 35. 133. 148; 2. 107; C. 1914. II. 1060. 1115; 1915. II. 234. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 25. 379—88. [14/10.* 1915.] Charlottenburg; Pharm. Post 48. 869—70. 30/10. 1915.) DÜSTERBEHN.

I. Traube, *Die neuere Entwicklung der Arzneimittellehre und der § 1, Abs. 2 des Deutschen Patentgesetzes*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird darauf hingewiesen, daß sich in der Arzneimittellehre mehr und mehr auch physikalische Gesichtspunkte geltend machen, daß Vorstellungen der Physik, insbesondere der Kolloide, vielfach Vorstellungen der reinen Chemie verdrängen, und daß man in manchen Fällen, wo man bisher von chemotherapeutischen Erfolgen sprach, mit größerem Rechte von einer Physiotherapie der Wrkgg. sprechen könnte. Diese Anschauungen werden an einigen Gruppen von Arzneimitteln, so den Narkoticis, Excitantien, Diureticis und Desinfizienten, ausführlich erörtert. Im Anschluß hieran wird die hemmende Wrkg. des § 1, Abs. 2 des Deutschen Patentgesetzes auf die neuere Entw. der Arzneimittellehre besprochen und ein gleichmäßiges Verhalten der verschiedenen Abteilungen des Patentamtes befürwortet. — Vgl. hierzu I. TRAUBE, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 153. 276. 300; 160. 501; Biochem. Ztschr. 54. 316; Intern. Ztschr. f. Biol. 1. 275; C. 1913. II. 1072. 1073. 1074; 1914. II. 1161; 1915. I. 1384; I. TRAUBE und F. KÖHLER, Intern. Ztschr. f. Biol. 2. 42; C. 1915. II. 2. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 25. 388—98. [14/10.* 1915.] Charlottenburg.) DÜSTERBEHN.

V. Reichmann, *Über den therapeutischen Wert des Kollargols bei Sepsis und einigen anderen fieberhaften Erkrankungen*. Bericht über eine Anzahl von Fällen, in denen sich das intravenös angewandte Kollargol bei Allgemeininfektionen gut bewährt hat. (Münch. med. Wchschr. 62. 1709—14. 14/12. 1915. Jena, mediz. Universitätsklinik.) BORINSKI.

Kurt Ochsenius, *Über Uzaron bei Durchfällen im Kindesalter*. Uzaron, ein glykosidhaltiger Extrakt der afrikanischen Uzarawurzel, hat sich in einer großen Anzahl von Darmkatarrhen bei Kindern gut bewährt. (Münch. med. Wchschr. 62. 1720. 14/12. 1915. Chemnitz.) BORINSKI.

E. Klausner, *Erfahrungen mit dem Antigonorrhoeicum Choleval*. Choleval (Hersteller E. MERCK, Darmstadt) ist ein 10% Ag enthaltendes Silberpräparat, welches gallensaures Natrium als Schutzkolloid enthält. Es stellt ein sicher wirkendes reizloses Antigonorrhoeicum dar. (Münch. med. Wchschr. 62. 1721. 14/12. 1915. Prag. Dermatolog. Universitätsklinik.) BORINSKI.

Analytische Chemie.

L. v. Liebermann und D. Acél, *Neue Methode zur annähernden Bestimmung der Salpetersäure in Trinkwasser, auch bei Anwesenheit von Nitriten*. Das angegebene Verf. beruht auf der Reduktion der Nitrats zu Nitriten durch Zusatz von Zink und

Essigsäure und Nachweis der salpetrigen S. mittels des von GRIESS und LOSVAY angegebenen Reagenses (Naphthylamin-Sulfanilsäure). Enthält das W. außer Nitraten auch Nitrite, so müssen letztere zuvor mit Harnstoff zerstört werden. Da die Intensität der Rotfärbung der Nitrat-, bezw. Nitritkonzentration ziemlich entspricht, so läßt sich mit Hilfe von verschiedenen konzentrierten Fuchsinlsg., die in ihrer Nuance den Färbungen der Nitritreaktion völlig entsprechen, die Nitritmenge colorimetrisch bestimmen. (Hygien. Rdsch. 25. 805—8. 15/11. 1915. Budapest. Hygien. Inst. d. Univ.)

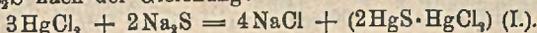
BORINSKI.

J. Tillmans und H. Mildner, *Über die Prüfung des destillierten Wassers auf Brauchbarkeit für die Bereitung von Salvarsanlösungen.* Es wurde eine Methode zur Feststellung der 3 Wasserfehler (Ggw. von Bakterien, von Glasbestandteilen und von Metallen) ausgearbeitet. Prüfung des W. auf die Ggw. von großen Bakterienmengen. Das W. wird auf das Reduktionsvermögen gegen KMnO_4 , auf die Ggw. von NH_3 und von HNO_3 geprüft. — *Best. des Reduktionsvermögens gegen KMnO_4 .* Man verwendet am besten ungebrauchte Jenenser Erlenmeyerkolben. Zeigen diese nach dem Auskochen mit einer starken, mit H_2SO_4 angesäuerten KMnO_4 -Lsg. und Spülen braune Flecken, so sind sie unbrauchbar. 100 ccm W. werden mit 5 ccm verd. H_2SO_4 (1 + 3) und 8 ccm $\frac{1}{100}$ -n. KMnO_4 10 Min. gekocht. Nach Zugabe von 10 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Oxalsäure wird in bekannter Weise zurücktitriert. 200 ccm eines beliebigen dest. W. werden mit 10 ccm verd. H_2SO_4 und 2 Tropfen $\frac{1}{100}$ -n. KMnO_4 zum Sieden erhitzt. Nach Verschwinden der Rotfärbung wird KMnO_4 tropfenweise zugesetzt, bis die Rosafärbung nach 5 Min. langem Kochen nicht mehr verschwindet. Mit diesem W. wird nun ein blinder Vers. in der oben angegebenen Weise ausgeführt. Dest. W., welches bei dieser Unters. eine Differenz im KMnO_4 -Verbrauch des Hauptvers. und des blinden Vers. von mehr als 0,2 ccm $\frac{1}{100}$ -n. KMnO_4 zeigt, und welches noch so geringe Mengen NH_3 oder HNO_3 enthält, ist für Salvarsaninjektionen unbrauchbar.

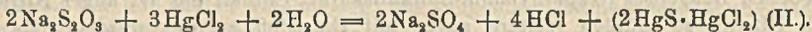
Mittels *Rosolsäure* konnten Vff. 3 mg *Na-Silicat* in 1 l W. mit Sicherheit nachweisen. Mit *Phenolphthalein* können erst 5 mg nachgewiesen werden. Nachweis von Glasbestandteilen in W. 100 ccm W. werden nach $\frac{1}{4}$ -stünd. Kochen und Abkühlen mit 2—3 Tropfen Rosolsäure versetzt. Eine Rotfärbung zeigt Glasbestandteile an. W., welches Glasbestandteile enthält, darf für Salvarsanzwecke nicht verwendet werden. — Prüfung des W. auf die Ggw. von Metallen. Man prüft zunächst mit der Rhodanreaktion auf *Fe*. Eine Probe des W. wird mit NH_4Cl , Essigsäure und Na_2S versetzt. Bleibt das W. ungefärbt und nach 15 Min. ungetrübt, so sind *Pb*, *Cu*, *Ni*, *Zn* in Mengen von über 0,3, 0,3, 2,0, 3,0 mg in 1 l nicht vorhanden. Färbt sich das W. dunkel, so können *Pb*, *Cu*, *Ni* vorhanden sein. *Pb* wird durch die Rk. mit Na_2S in ammoniakal. oder KCN-haltiger Lsg. nachgewiesen. Bleibt das W. ungefärbt oder ist die Färbung schwächer, als bei der Na_2S -Prüfung in saurer Lsg., so ist *Pb* nicht vorhanden. Es wird dann auf *Cu* [mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ bezw. mit Farbstoff MARKS etc.] und auf *Ni* (mit Dimethylglyoxim) geprüft. Ergab die Na_2S -Probe eine Trübung, so liegt *Zn* vor. W., welches *Pb*, *Cu*, *Ni*, *Zn* enthält, eignet sich nicht für Salvarsaninjektionen. *Fe* ist unschädlich. *Sn* wird durch dest. W. nicht in Lsg. gebracht. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 469—74. 30/11. [20/9.] 1915. Chem.-hygien. Abt. Städt. hygien. Inst. Frankfurt a. M.)

SCHÖNFELD.

A. Sander, *Eine neue Methode zur titrimetrischen Bestimmung von Thiosulfat neben Sulfid und Bemerkungen über die Bestimmung von Thiosulfat neben Sulfid, Bisulfid und Sulfid.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 28. 9; C. 1915. I. 345.) HgCl_2 reagiert mit Na_2S nach der Gleichung:



$\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_3$ setzt sich dagegen mit überschüssigem HgCl_2 in folgender Weise um:



Durch Titration der HCl kann man also die Menge des im Gemisch von *Sulfit und Thiosulfat enthaltenen Thiosulfats bestimmen*. Durch Titration mit J ermittelt man den Gehalt an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{S}$. Eine zweite Probe versetzt man mit überschüssigem HgCl_2 , schüttelt um, bis der schwarzbraune Nd. rein weiß geworden ist, gibt NH_4Cl zu u. titriert die gebildete S. mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH u. Methylorange. Mit Hilfe dieser Umsetzung konnte nachgewiesen werden, daß Na_2S sich bei längerem Aufbewahren zu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oxydiert. — *Best. von Thiosulfat neben Sulfit*. Bei der Nachprüfung der Methode von BODNAR (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 37; C. 1914. I. 184) erhielt Vf. befriedigende Werte, doch ist die Methode ziemlich zeitraubend. Rascher kommt man zum Ziel, wenn man sich des HgCl_2 bedient; das Sulfit und Thiosulfat werden zusammen mit J titriert; in einer zweiten Probe bestimmt man mit NaOH die nach Zusatz von HgCl_2 aus dem Thiosulfat gebildete S. *Nachweis von Bisulfit u. Sulfit*. Die Sulfitlsg. wird mit Methylorange gefärbt und dann mit HgCl_2 versetzt; eine Rotfärbung zeigt Bisulfit an. Trübt sich die Lsg. zugleich milchig, so ist das Sulfit durch Thiosulfat verunreinigt. Zur *Best. von Bisulfit neben Sulfit* titriert man die Lsg. mit Jod; eine zweite Probe versetzt man mit HgCl_2 u. titriert die gebildete S. mit NaOH. Der Alkaliverbrauch mal 2 gibt die für das Bisulfit verbrauchte Jodmenge. — *Best. von Thiosulfat neben Sulfit und Sulfit*. 1. 10–20 cem der Lsg. läßt man zu einem gemessenen Vol. $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg., die mit 5–10 cem $\frac{1}{10}$ -n. HCl angesäuert wurde, fließen. Durch Zurücktiteren mit Thiosulfat ermittelt man den Gehalt der Lösung an $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (= A). 2. In der gleichen Lsg. bestimmt man, durch Titration mit NaOH und Methylorange den aus dem Sulfit gebildeten HJ und ermittelt so (nach Abzug der zugesetzten HCl) die vom Sulfit verbrauchte Jodmenge (= B). 3. Eine zweite Probe wird nach Zusatz von HgCl_2 , Umschütteln, Zugabe von NH_4Cl und Methylorange mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH auf Gelb titriert. Na_2SO_3 reagiert mit HgCl_2 nach der Formel: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{HgCl}_2 = \text{NaCl} + \text{ClHg}\cdot\text{SO}_3\text{Na}$ (III). Alle 3 Salze (vgl. I. u. II.) reagieren mit HgCl_2 unter B. von komplexen Hg-Verbb., von denen I. u. II. in W. unl., III. in W. l. ist. Zur Neutralisation der aus dem Thiosulfat gebildeten HCl ist doppelt soviel Alkali (= C) erforderlich, als bei der ersten Titration Jod für $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht wurde. Der Jodverbrauch für $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = C/2, für das Sulfit = B, für das Sulfit = A – (B + C/2). Die Methode ist auch bei Ggw. von CO_2 anwendbar; eine Probe der Lsg. wird mit HCl u. Methylorange auf neutral titriert. Hierbei wird der H_2S des Sulfits in Freiheit gesetzt und Sulfit in Bisulfit übergeführt. Entsprechend dem Carbonatgehalt ist der Jodlösung mehr HCl zuzusetzen. Die Probe, in der das Thiosulfat allein mit HgCl_2 bestimmt werden soll, muß vorher mittels CdSO_4 von Carbonat befreit werden. (Chem.-Ztg. 39. 945–47. 11/12. 1915. Chem.-techn. u. elektrochem. Inst. Techn. Hochschule. Darmstadt.)

SCHÖNFELD.

L. W. Winkler, *Bestimmung des Broms und Jods in Gegenwart von Chloriden*.

Das Verf. der *Brombest.* beruht auf der Abscheidung von Br aus der sauren Lsg. der Bromide durch KMnO_4 . Wird zu einer sd. schwefelsauren Lsg. eines Bromids KMnO_4 geträufelt, so läßt sich die Endreaktion scharf beobachten, da die rosarote Farbe nach Zers. des Bromids langsam verblaßt. Das Verf. eignet sich auch zur Best. des Bromidgehalts in *KBr* und *NaBr*. Ist neben Br viel Cl (nicht mehr als das 25-fache des Br) zugegen, so empfiehlt sich folgende Arbeitsweise (s. Fig. 3). Man gibt in den Destillierkolben 100 cem der mit 25 cem 50%ig. H_2SO_4 angesäuerten

Lsg. und läßt aus der Meßröhre $\frac{1}{30}$ -n. KMnO_4 zufließen. Nach jedem Permanganatzusatz (bei der endgültigen Best. je 0,1 ccm, beim orientierenden Vers. je 1 ccm KMnO_4) läßt man 2—3 ccm abdestillieren. Das Destillat ist nach der Zers. des Bromids farblos. 100 ccm der Fl. dürfen bei diesem Verf. nicht mehr als 100 mg Cl' enthalten, andernfalls dest. nicht Br, sondern Chlorbrom über. Die KMnO_4 -Lsg. bereitet man mit einer Lsg. von 250 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in 1 l W. Von einem Gemisch von Alkalichlorid u. -bromid benutzt man eine $\frac{1}{100}$ ig. Lsg. zur Best. — Sind auch *Jodide* zugegen, so läßt sich mit diesem Verf. einzeln sowohl J wie Br bestimmen. Anfänglich geht J über, das sich zu Kryställchen verdichtet, und das Destillat ist bräunlich gefärbt, um vorübergehend farblos und bei der Dest. des Br gelblich zu werden. Das Verf. ist aber in Ggw. von Jodiden langwierig. — Ist sehr wenig Br neben sehr viel Cl zugegen, wie im Meerwasser, in Quellsalzen usw., so muß vor der Best. des Br dieses erst angereichert werden. Das Anreichern erfolgt folgendermaßen (vgl. Fig. 3). 100 ccm des W., bezw. eine 5—10%ig. Lsg. des Quellsalzes werden im Destillierkölbchen mit HCl angesäuert, dann fügt man 25 ccm H_2SO_4 hinzu. Bei chloridarmen Wässern löst man 1 g NaCl in der Fl. Der Schliff wird mit sirupdicker H_2PO_4 abgedichtet. In die Vorlage (Erlenmeyerkölbchen) gibt man 5 ccm W. und 1 ccm schweflige Säure. Nach Erhitzen und Vertreiben der Luft läßt man die KMnO_4 -Lsg. eintropfen. Man destilliert ca. 25 ccm Flüssigkeit ab und verwendet einen KMnO_4 -Überschuß. Die in 100 ccm Fl. enthaltene Cl-Menge soll 1—5 g betragen. Bei jodreichen Wässern muß die Hauptmenge des Jods mit FeCl_3 entfernt werden: die neutralisierte Probe wird mit 5 ccm H_2SO_4 angesäuert; nach Zugabe von 5 ccm FeCl_3 (5 g zu 100 ccm) werden 5 ccm abdest., worauf das Anreichern erfolgen kann. Das HBr und H_2SO_3 enthaltende Destillat wird im Destillierkolben auf ca. 120 ccm verd., 5 ccm H_2SO_4 und Bimsstein zugesetzt, worauf 20 ccm abdestilliert werden. Ist jetzt die Fl. frei von SO_2 , so gibt man 20 ccm H_2SO_4 hinzu und bestimmt das Br nach einem der folgenden Verff.:

1. Das Br-haltige Destillat wird in H_2O_2 geleitet. In die Vorlage gibt man 5 ccm CO_2 -freies W., 2—3 ccm Perhydrol, läßt nach Vertreiben der Luft KMnO_4 in den Kolben fließen und dest. mit kleiner Flamme 10—15 ccm über. Man läßt so lange KMnO_4 zufließen, bis die gelbliche, durch Kochen wieder entfärbte Fl. die rosarote Farbe 2—3 Min. lang behält. Im Destillat kann das als HBr vorliegende Br folgendermaßen bestimmt werden.
 - a. Acidimetrisch. Die Fl. wird nach Zusatz von Methylorange mit Kalkwasser bis zur Orangefärbung titriert; nach Zugabe von Methylrot tröpfelt man Kalkwasser bis zur Gelbfärbung.
 - b. Mit AgNO_3 . Die mit Kalkwasser titrierte Fl. wird mit überschüssigem Kalkwasser versetzt, auf 100 ccm verd. und nach MOHR mit $\frac{1}{30}$ -n. AgNO_3 (gegen K_2CrO_4) titriert.
 - c. Gravimetrisch. Die mit AgNO_3 titrierte Fl. wird mit HNO_3 angesäuert, mit einigen Tropfen AgNO_3 versetzt, im Dunkeln bis zum Aufhören der O-Entw. erwärmt usw. Das Wägen des AgBr erfolgt besser nicht nach Erhitzen im Tiegel, sondern nach zweistündigem Trocknen im Luftbade bei 150° . Der Nd. mitsamt Filter und Trichter wird in einem passenden Wägegläschen getrocknet. Diese Ausführung der *Gewichtsanalyse* kann in allen Fällen verwendet werden, wenn der Nd. nach dem Trocknen bei 100 — 150° eine genau bestimmte Zus. hat; sie ist der üblichen vorzuziehen. Die unter a., b., c. angegebenen Verff. eignen

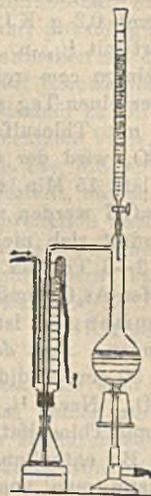


Fig. 3.

sich u. a. zur *Brombest. in Meerwasser* (unter Verwendung von 500 ccm) und in der *Kaliendlauge* (10 ccm werden auf 100 verd.).

Für *Mineralwasser* und *Quellsalze* eignen sich folgende Verff.: 2. Das Br-haltige Destillat wird in Lauge (5—10 ccm n. NaOH) geleitet; man arbeitet dann wie sub 1 angegeben. a) Jodometrische Best. Man gibt in die alkal. Fl. (20 bis 30 ccm) 0,2 g KJ, säuert mit n. HCl an, läßt 15 Min. im Dunkeln stehen und titriert mit $\frac{1}{100}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. b) Bromometrische Best. Man gibt in die alkal. Fl. einige ccm reinen CCl_4 (zwecks *Reinigung* wird 1 l CCl_4 mit 20 ccm Bromwasser einen Tag am Licht stehen gelassen. Nach Zugabe von 1 g gel. KJ titriert man mit Thiosulfat, bis der CCl_4 farblos geworden ist. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wird der CCl_4 destilliert), säuert mit rauchender HCl an, schüttelt durch und läßt 15 Min. stehen. Nun läßt man $\frac{1}{100}$ -n. As_2O_3 (0,4948 g As_2O_3 in 10 ccm n. NaOH werden mit 5 ccm 50%ig. H_2SO_4 in W. auf 1000 ccm ergänzt; die Lsg. verändert sich nicht beim Stehen) zutropfen, bis der CCl_4 blaßgelb geworden ist, gibt 2—3 Tropfen gesättigte wss. Jodlsg. hinzu u. titriert auf farblos; der nächste Tropfen As_2O_3 muß den CCl_4 rot färben. — Das genaueste Verf. zur Best. kleiner Brommengen ist 2b. In 100 g *Karlsbader Sprudelsalz* wurden 27,11 mg Br gefunden. *Best. des Jods*. 1. Best. in l. Jodiden. In eine Glasstöpselflasche gibt man 50 ccm Jodidlsg., 25 ccm CCl_4 , 0,5 ccm 10%ig. HCl und 2 Tropfen 1%ig. NaNO_2 . Nach $\frac{1}{2}$ Stde. gibt man 1 g Harnstoff und bestimmt nach 1 Stde. das Jod mit Thiosulfat. Die Lsg. soll in 1 l 20—1000 mg J', höchstens 25 g Cl' und 1,5 g Br' enthalten. Ist in der Lsg. neben J nur Cl, bezw. bis 0,1 g Br enthalten, so kann man von Anfang an 1 g Harnstoff zugeben, mit 5 ccm HCl ansäuern, 5 Tropfen NaNO_2 zugeben und nach $\frac{1}{4}$ Stde. titrieren. Carbonate, Sulfate und Nitrate stören nicht; das Verf. eignet sich besonders zur *Gehaltsbest. von KJ und NaJ*. — 2. Das Verf. von GRANGE, bezw. FRESENIUS wurde in folgender Weise verbessert: In ein Schüttelgefäß (s. im Original), bestehend aus einem Scheidetrichter von 150—200 ccm, dessen Ausflußrohr zu einer 10 cm langen und 1 bis 2 mm dicken Röhre ausgezogen ist, saugt man CCl_4 ein und gibt 100 ccm der Fl. hinzu. Nach Ansäuern mit 1 ccm HCl (CO_2 wird nach Titration mit H_2SO_4 mit Luft vertrieben), Zugabe von 5 Tropfen NaNO_2 , Schütteln usw. wird der CCl_4 abgelassen und die Fl. mit CCl_4 nachgewaschen. In die zum Sammeln des CCl_4 dienende Flasche gibt man vorher 5 ccm W., 0,1 g Harnstoff und 5 Tropfen HCl. Nach 15 Min. titriert man mit $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfat; Genauigkeitsgrenze 1 mg J. Das Verf. bewährt sich am besten bei der Unters. reiner Salzlsgg. — Das Verf. des Vfs. zur *Best. sehr geringer Jodmengen* (vgl. v. WESZELSKY, Ztschr. f. anal. Ch. 39. 81; C. 1900. I. 1139), das sich insbesondere zur *Jodbest. in Mineralwasser* eignet, wurde folgendermaßen verbessert. 100 ccm des klaren W. werden mit H_2SO_4 neutralisiert und mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl angesäuert. Nach Zugabe von 2 bis 3 ccm Chlorwasser, wodurch Jodsäure gebildet wird, gibt man einige Stückchen isländischen Kalkspats hinzu und kocht die Fl. während 10 Min. Die Abwesenheit von freiem Cl oder Br wird durch Zugabe von 1 Tropfen Methylorange festgestellt. Wird dieses zerstört, so kocht man noch 5 Min. Nach Zugabe von 5 ccm H_2PO_4 (25%) und 0,2 g KJ und nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Stehen wird mit Thiosulfat titriert. Ist der Jodgehalt sehr gering, so wird das alkal. gemachte W. vor der Best. eingedampft. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 477—80. 30/11. 494—96. 7/12. [28/9.] 1915. Budapest.)

SCHÖNFELD.

M. Lehmann, *Zur chemischen Bewertung des Vanillins*. Es wird auf verschiedene Mängel der Methode von SACHER (vgl. Deutsche Parfümerie-Zeitung I. 187; C. 1915. II. 1027) hingewiesen. (Deutsche Parfümerie-Zeitung I. 288—89. 15/11. 1915.)

SCHÖNFELD.

J. F. Sacher, *Zur chemischen Bewertung des Vanillins*. Erwiderung an LEHMANN (vorstehendes Ref.). (Deutsche Parfümerie-Zeitung 1. 289. 15/11. 1915.) SCHÖNFELD.

Methodi Popoff und Stephan Konsuloff, *Serologische Untersuchungen über pflanzliche Öle. (Präcipitinreaktion.)* Vorläufige Mitteilung. Erdnuß- und Sesamsamen wurden nach Waschen mit A. und Ä. zermahlen und mit physiologischer NaCl-Lsg. extrahiert. Nach intraperitonealer Behandlung von Kaninchen mit diesen Extrakten wirkte das Blutserum der Tiere stark präcipitierend auf Emulsionen der Antigene in der Art, daß Beimischungen von Erdnuß-, bezw. Sesamöl zu Olivenöl auf diesem Wege leicht nachgewiesen werden konnten. Entsprechende Verss. sind für Helianthus- und Baumwollöl in Vorbereitung. Auch für äth. Öle, die zur Verfälschung von Rosenöl Verwendung finden, wurden Verss. angestellt, obwohl das Fehlen von Eiweiß, durch das die Differenzierung der Präcipitinreaktion nach der geltenden Anschauung bedingt wird, in diesen auf dem Wege der Dest. gewonnenen Ölen von vornherein einen diagnostischen Wert der betreffenden Sera fraglich erscheinen ließ. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 44. 658—59. 10/12. [April] 1915. Sofia.) SPIEGEL.

Daniel, *Zur Untersuchung von Trübungen in Branntweinen*. Sie sind vielfach und bei Branntweinen, die Zuckercouleur enthalten, fast immer auf die Härte des verwendeten W. oder auf zu großen Säuregehalt der Essenzen zurückzuführen. Es empfiehlt sich vorherige Enthärtung des W. u. Prüfung von Couleur und Essenzen. (Chem.-Ztg. 39. 928. 4/12. 1915.) RÜHLE.

Gertrud Nachmann, *Die Differenzierung der Pneumokokken und Streptokokken durch Optochin*. Pneumokokken u. mucöse Streptokokken werden durch Optochin noch in hohen Verdünnungen — 1 : 200 000 — 1 : 500 000 — im Wachstum gehemmt, gewöhnliche Streptokokken, Meningo- u. Gonokokken und meningokokkenähnliche Stämme erst durch höhere Konzentrationen — 1 : 10000 oder 1 : 5000. Die Konzentration 1 : 100 000 ist daher zur Differenzierung beider Gruppen verwendbar. Immerhin fanden sich vereinzelt Stämme, die sich bezgl. des Tiervers. und auf der Blutplatte wie Pneumokokken verhielten, gegenüber cholsaurem Na und Optochin aber wie Streptokokken. Wahrscheinlich liegen hier Übergänge zwischen beiden Gruppen vor. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 77. 198—203. 29/11. 1915. Berlin. Bakteriolog. Abt. des RUDOLF VIRCHOW-Krankenhauses.) SPIEGEL.

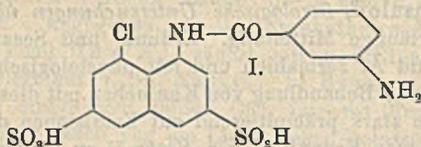
Patente.

Kl. 12o. Nr. 289107 vom 12/4. 1914. [7/12. 1915].

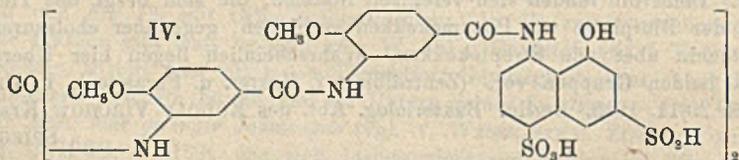
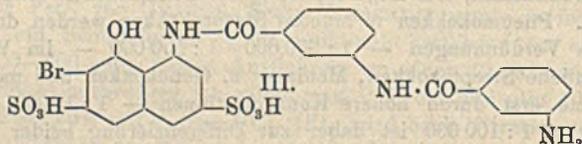
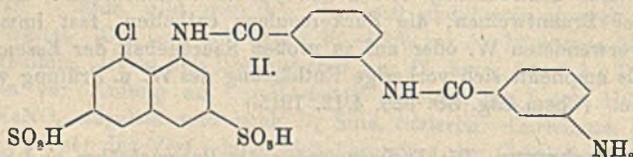
(Zus.-Pat. zu Nr. 278122; frühere Zus.-Patt.: 284938, 288272 und 288273; C. 1915. II. 1224)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. *Verfahren zur Darstellung von Harnstoffen der Naphthalinreihe*, darin bestehend, daß man an Stelle der in der Aminogruppe durch Aminoacylreste substituierten Naphthylamin- oder 1,8-Aminonaphtholsulfosäuren die entsprechenden, von substituierten Naphthylaminsulfosäuren oder 1,8-Aminonaphtholsulfosäuren sich ableitenden Aminoacylderivate mit Phosgen behandelt, oder daß man die nach dem Verf. des Hauptpatents und seiner Zusätze 284938 (C. 1915. II. 293) und 288272 erhält-

lichen, Hydroxylgruppen enthaltenden Harnstoffe der Einw. alkylierender Mittel unterwirft. Die zur Verwendung gelangenden Ausgangsprodd. bilden saure und neutrale Natriumsalze, von denen die letzteren meist leichter l. sind. Beim Diazotieren liefern sie gelbe Diazoverbb., beim Kuppeln derselben mit 2-Naphthol-3,6-disulfosäure orange bis orangefarbene Azofarben. Die Harnstoffe bilden meist weiße Pulver, die sich aus ihrer wss. Lsg. aussalzen lassen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung der durch Einw. von m-Nitrobenzoylchlorid auf 1-Amino-8-chlornaphthalin-3,6-disulfosäure (erhältlich aus der 1-Naphthylamin-3,6-disulfosäure durch Ersatz der Aminogruppe durch Chlor und darauffolgende Nitrierung und Reduktion) und Reduktion darstellbaren S. der Konstitution I., ferner der durch zweimalige Einführung des m-Aminobenzoylrestes in die 1-Amino-8-chlornaphthalin-3,6-disulfosäure erhaltenen S. der Formel II., sowie der durch zweimalige Einführung des m-Aminobenzoylrestes in die 1-Amino-8-oxy-7-bromnaphthalin-3,6-disulfosäure (erhältlich durch Bromieren der 1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure in wss. Lsg. in Ggw. von Eisen) darstellbaren S. der Konstitution III. Die gemäß dem Haupt-



wendung der durch Einw. von m-Nitrobenzoylchlorid auf 1-Amino-8-chlornaphthalin-3,6-disulfosäure (erhältlich aus der 1-Naphthylamin-3,6-disulfosäure durch Ersatz der Aminogruppe durch Chlor und darauffolgende Nitrierung und Reduktion) und Reduktion darstellbaren S. der Konstitution I., ferner der durch zweimalige Einführung des m-Aminobenzoylrestes in die 1-Amino-8-chlornaphthalin-3,6-disulfosäure erhaltenen S. der Formel II., sowie der durch zweimalige Einführung des m-Aminobenzoylrestes in die 1-Amino-8-oxy-7-bromnaphthalin-3,6-disulfosäure (erhältlich durch Bromieren der 1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure in wss. Lsg. in Ggw. von Eisen) darstellbaren S. der Konstitution III. Die gemäß dem Haupt-

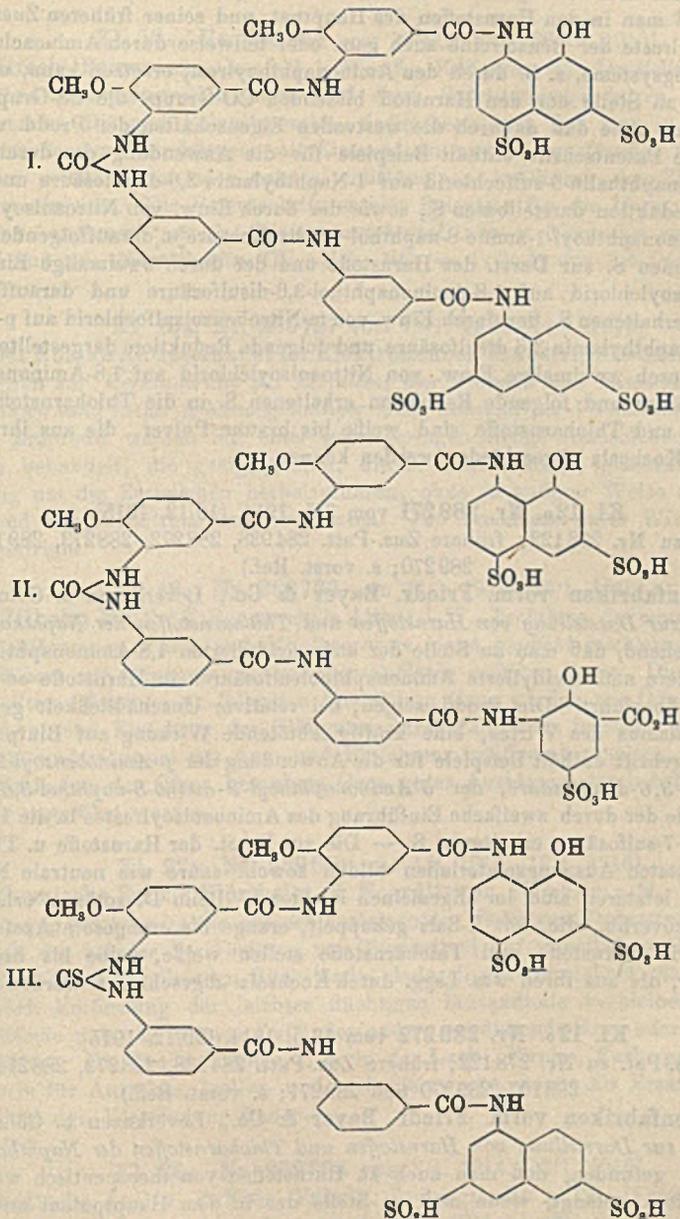


pat. (unter Verwendung der den Aminoanisoylrest zweimal enthaltenden 1,8-Aminonaphthol-4,6-disulfosäure) erhältlichen Harnstoffsäure der Konstitution IV. wird in alkal. Lsg. so lange mit Dimethylsulfat versetzt, bis eine Probe in sodaalkal. Lsg. mit Diazoverbb. keinen Farbstoff mehr liefert. Die Prodd. besitzen wertvolle therapeutische Eigenschaften.

Kl. 12o. Nr. 289163 vom 13/6. 1914. [7/12. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., Verfahren zur Darstellung von gemischten Harnstoffen und Thioharnstoffen der aromatischen Reihe, darin bestehend, daß man zwei verschiedene, in der Aminogruppe durch Aminoacylreste substituierte Aminosäuren der aromatischen Reihe, von denen wenigstens eine der Naphthalinreihe angehört, in molekularem Verhältnis mit Phosgen oder Thiophosgen, oder deren Ersatzmitteln, behandelt. — Das neutrale Natriumsalz der Harnstoffsulfosäure I. ist ein schwach rötliches

Pulver, in W. ll., durch A. fällbar; gibt mit Diazosulfanilsäure einen klaren, blau-roten Farbstoff. Das neutrale Natriumsalz der *Harnstoffsulfosäure* (II.) ist bräunlich-gelb, in k. W. l., in h. W. ll.; gibt mit Diazobenzol und Diazosulfanilsäure klare, blaustichig rote Farbstoffe. Das neutrale Natriumsalz der *Thioharnstoffsulfosäure*



(III.) ist hellgelb, in k. W. ll., durch Kochsalz und A. fällbar; gibt mit Diazosulfanilsäure einen klaren, blau-roten Farbstoff.

Kl. 12o. Nr. 289270 vom 3/5. 1914. [29/12. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 278122; frühere Zus.-Patt. 284938, 288272, 288273 und 289107; vgl. S. 271.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Harnstoffen der Naphthalinreihe*. Es wurde gefunden, daß man in den Harnstoffen des Hauptpat. und seiner früheren Zusätze die Aminoacylreste der Benzolreihe auch ganz oder teilweise durch Aminoacylreste anderer Ringsysteme, z. B. durch den Aminonaphthoylrest, ersetzen kann, und daß man auch an Stelle der den Harnstoff bildenden CO-Gruppe die CS-Gruppe einführen kann, ohne daß dadurch die wertvollen Eigenschaften der Prodd. verloren gehen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung der durch Einw. von 1-Nitronaphthalin-5-sulfochlorid auf 1-Naphthylamin-3,6-disulfosäure und nachfolgende Reduktion darstellbaren S., sowie der durch Einw. von Nitroanisoylchlorid auf 1,5-Aminonaphthoyl-1-amino-8-naphthol-4,6-disulfosäure u. darauffolgende Reduktion erhaltenen S. zur Darst. der Harnstoffe und der durch zweimalige Einw. von m-Nitrobenzoylchlorid auf 1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure und darauffolgende Reduktion erhaltenen S., der durch Einw. von m-Nitrobenzolsulfochlorid auf p-Aminobenzoyl-1-naphthylamin-3,6-disulfosäure und folgende Reduktion dargestellte S., sowie der durch zweimalige Einw. von Nitroanisoylchlorid auf 1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure und folgende Reduktion erhaltenen S. in die Thioharnstoffe. Die Harnstoffe und Thioharnstoffe sind weiße bis braune Pulver, die aus ihren wss. Lsgg. mit Kochsalz abgeschieden werden können.

Kl. 12o. Nr. 289271 vom 3/5. 1914. [16/12. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 278122; frühere Zus.-Patt. 284938, 288272, 288273, 289107 und 289270; s. vorst. Ref.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Harnstoffen und Thioharnstoffen der Naphthalinreihe*, darin bestehend, daß man an Stelle der aminoacylierten 1,8-Aminonaphtholsulfosäuren andere aminoacylierte Aminonaphtholsulfosäuren in Harnstoffe oder Thioharnstoffe überführt. Die Prodd. zeigen, bei relativer Unschädlichkeit gegenüber dem Organismus des Wirtes, eine kräftig abtötende Wirkung auf Blutparasiten. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung der *p-Aminobenzoyl-2-amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure*, der *5-Aminonaphthoyl-2-amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure*, sowie der durch zweifache Einführung des Aminoanisoylrestes in die 1-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure erhaltenen S. — Die zur Darst. der Harnstoffe u. Thioharnstoffe benutzten Ausgangsmaterialien bilden sowohl saure wie neutrale Natriumsalze; die letzteren sind im allgemeinen leichter l. Beim Diazotieren erhält man gelbe Diazoverbb., die, mit R-Salz gekuppelt, orange bis orangerote Azofarbstoffe liefern. Die Harnstoffe und Thioharnstoffe stellen weiße, gelbe bis bräunliche Pulver dar, die aus ihren wss. Lsgg. durch Kochsalz abgeschieden werden können.

Kl. 12o. Nr. 289272 vom 13/5. 1914. [29/12. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 278122; frühere Zus.-Patt. 284938, 288272, 288273, 289107, 289270 und 289271; s. vorst. Ref.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Harnstoffen und Thioharnstoffen der Naphthalinreihe*. Es wurde gefunden, daß man auch zu Harnstoffen von therapeutisch wertvollen Eigenschaften gelangt, wenn man an Stelle der in dem Hauptpatent und seinen Zusätzen als Ausgangsmaterial dienenden, in der Aminogruppe durch Aminoacylreste substituierten Naphthylaminsulfosäuren und deren Derivate die entsprechenden SS. verwendet, bei deren Herst. die bisher benutzten Nitroacylhalogenide ganz

oder teilweise durch Nitrophenylharnstoffchlorid ersetzt sind. Zur Herst. derartiger, den Aminophenylharnstoffrest enthaltenden SS. kann man auch von den gemischten Harnstoffen ausgehen, die man dadurch erhält, daß man Acidylphenylendiamine einerseits und Aminonaphthalinsulfosäuren und ihre Abkömmlinge andererseits in molekularem Verhältnis mit Phosgen behandelt und dann den Acidylrest verseift.

Kl. 12q. Nr. 289454 vom 15/11. 1912. [28/12. 1915].

Hirsch Pomeranz, Coesfeld i. Westf., *Verfahren zur Darstellung von aromatischen Aminonitroverbindungen und ihren Substitutionsprodukten* aus den entsprechenden Di- und Polynitroverb., darin bestehend, daß man in ein Gemisch des betreffenden Nitrokörpers mit Eisenspänen und W. gasförmige schweflige S., bis zur vollständigen oder nahezu vollständigen Auflösung des Eisens, in der Wärme einleitet. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von 4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol aus 2,4-Dinitro-1-oxybenzol, von m-Nitranilin aus m-Dinitrobenzol und von Nitrotoluidin ($\text{CH}_3:\text{NH}_2:\text{NO}_2 = 1:2:4$) aus 2,4-Dinitro-1-methylbenzol.

Kl. 18a. Nr. 289727 vom 18/1. 1914. [14/1. 1916].

Det Norske Aktieselskapet for Elektrokemisk Industri, Kristiania, Norwegen, *Verfahren zur Verhinderung des Zerfallens von Eisenerz und Eisenerzbriketts unter der Einwirkung heißer kohlenoxydhaltiger Gase während der Verhüttung*. Die Erze, bezw. Erzprodd. werden mit einer ganz geringen Menge von solchen Salzen oder Basen behandelt, die geeignet sind, die B. einer dünnen, glasurähnlichen Umhüllung um die Erzteilchen herbeizuführen, ohne in anderer Weise die Vorgänge während der Verhüttung zu beeinflussen. Von besonders guter Wirkung ist das Chlornatrium.

Kl. 18c. Nr. 289766 vom 30/3. 1913. [15/1. 1916].

Wilhelm Möllhoff, Neuenrade b. Altena i. W., *Verfahren des ununterbrochenen Blankglühens von Eisen- und Metallwaren in einem gasdicht geschlossenen, während des Glühens mit reduzierenden (brennbaren) Gasen gefüllten Raum*. Die den ganzen, ungeteilten Ofenraum ausfüllenden brennbaren Gase werden vor Öffnen des Ofens zum Aus- und Einfahren des Glübgutes durch Einführen inerte Gase indifferent gemacht und während des Aus- und Einfahrens indifferent gehalten, worauf nach dem Schließen des Ofens brennbare Gase unter Ausblasen der indifferenten Gase wieder zugeführt werden.

Kl. 22h. Nr. 289655 vom 1/8. 1914. [12/1. 1916].

Chemische Fabrik Flörsheim, H. Noerdlinger, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Gewinnung trocknender Öle aus den hochsiedenden Teilen von Terpentinölrückständen*, so z. B. der bei der Verarbeitung von Terpentinöl auf künstlichen Campher, Terpeneol u. dgl. verbleibenden Rückstände, dadurch gekennzeichnet, daß man durch die nach Entfernung der leichter flüchtigen Bestandteile verbleibenden hochsd. Rückstände unter Erwärmen Luft oder andere oxydierende Gase oder Gasgemische durchleitet. Die Prodd. können z. B. in der Lack-, Firnis-, Farb- und Linoleumindustrie für Anstrich-, Isolier- u. Imprägnierzwecke, sowie als Ersatz für Leinöl, Holzöl u. dgl. Verwendung finden.

Kl. 26a. Nr. 289694 vom 3/4. 1914. [13/1. 1916].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Beseitigung von Kohlenoxyd aus Gasgemischen mit Hilfe von Kupferoxydulverbindungen in eisernen Apparaten*, dadurch gekennzeichnet, daß man ammoniakal. Kupferoxydullsgg. verwendet, die kein oder doch nur wenig Halogen enthalten. Von be-

sonderem Wert ist das Verf. für die Entfernung kleiner *Kohlenoxydmengen* aus *Wasserstoff*. Eine geeignete Lsg. erhält man beispielsweise, wenn man Kupferoxydul mit Ammoniumcarbonat u. wss. Ammoniak, gegebenenfalls unter geringem Luftzutritt, rührt. Oder man kann Kupferhydroxyd in Ammoniak lösen und mit Zementkupfer schütteln, oder ammoniakal. Kupferoxydullsgg. unter Benutzung organischer SS., bezw. deren Salze herstellen, indem man z. B. 40 Tle. Kupferoxydul mit 100 Tln. Ammoniumformiat und 30 Tln. 25%ig. Ammoniak zusammenbringt. Eine weitere Darstellungsweise einer die eisernen Apparate nicht angreifenden Lsg. besteht darin, daß man Zementkupfer mit einer Lsg. von Ammoniak und Ammoniumcarbonat unter Zuführung bemessener, d. h. auf die Überführung in Oxydul gerichteter Mengen Luft oder noch besser Sauerstoff, gegebenenfalls unter Erwärmen, in Rk. treten läßt.

Kl. 30 h. Nr. 289620 vom 31/7. 1913. [8/1. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 229306; C. 1911. I. 184.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung anorganische Kolloide enthaltender Salbenpräparate. Nach Patent 268311 (C. 1914. I. 319) erhält man durch Einverleibung der Lsgg. von Salzen des zweiwertigen Platins oder Palladiums in Wollfett oder die daraus durch Verseifung darstellbaren Wollfettalkohole und Zusatz von Alkalicarbonat oder Seifenlsg. kolloidale Hydroxydule, bezw. Seifen dieser Metalle enthaltende Salbenkörper. Nach diesem Verf. können nicht nur die kolloidalen Hydroxydule oder Seifen des Platins oder Palladiums, sondern auch die der übrigen Metalle der Platingruppe, wie des Rutheniums, Iridiums, Osmiums oder Rhodiums hergestellt u. in Salbenkörper einverleibt werden.

Kl. 39 b. Nr. 289565 vom 9/12. 1911. [7/1. 1916].

Max Thiele, Berlin, Verfahren zur Herstellung einer dauernd modellierfähig bleibenden Masse, darin bestehend, daß man das aus Phenol, Paraform, Borsäure und Weinsäure, gegebenenfalls unter Zusatz von A., durch Erhitzen auf Temp. bis 100° erhaltene Zwischenprod. nach Zusatz von Paraform und Borax mit SS. behandelt und diese nachträglich wieder durch Auswaschen entfernt.

Kl. 39 b. Nr. 289597 vom 13/2. 1915. [7/1. 1916].

Hans Blücher, Leipzig-Gohlis, und Ernst Krause, Berlin-Steglitz, Verfahren zur Herstellung horn- oder hartgummiähnlicher Massen aus Hefe mit oder ohne Zusatz anderer Substanzen und Formaldehyd. Die mit Formaldehyd behandelten Hefemassen werden soweit wie möglich entwässert, gegebenenfalls zerkleinert und dann unter Erwärmung gepreßt.

Kl. 40 a. Nr. 289720 vom 7/6. 1912. [14/1. 1916].

E. Fleischer, Dresden, und Bunzlauer Werke, Lengersdorf & Co., Bunzlau i. Schl., Verfahren der Gewinnung von Zink durch Einleiten heißer reduzierender Gase von mindestens der Verdampfungstemperatur des Zinks in das Gemisch von Erz und Kohle, dadurch gekennzeichnet, daß die Temp. des Gases mindestens 1000° beträgt.

Kl. 42 k. Nr. 289557 vom 25/12. 1914. [4/1. 1916].

Leo Pinagel, Aachen, Verfahren zur Ermittlung der Widerstandsfähigkeit von Geweben gegen Verschleiß, wobei der zu untersuchende Gewebestreifen eine hin- und hergehende Bewegung zum Schleiforgan ausführt. Das Schleiforgan macht gleichzeitig eine hin- und hergehende Bewegung quer zur Bewegungsrichtung des Gewebestreifens.