

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I.

Nr. 8.

23. Februar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. M. Jaeger, *Über das Pasteursche Prinzip des Zusammenhanges zwischen molekularer und physikalischer Asymmetrie.* (Ztschr. f. Krystallogr. 55. 209—48. — C. 1915. II. 870.)
BYK.

A. Smits und A. H. W. Aten, *Die Anwendung der Theorie der Allotropie auf die elektromotorischen Gleichgewichte. II. Die Passivität des Eisens.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 88. 743; C. 1915. I. 1240.) Vff. stellen die Erfahrungen über die anodische Polarisation des Fe und die Passivität desselben, hervorgerufen durch anodische Polarisation u. chemische Mittel, zusammen. Es werden einige Theorien der Passivität besprochen, u. es wird gezeigt, daß die primäre Erscheinung, welche darin besteht, daß der Potentialsprung Eisen-Elektrolyt schon bei ziemlich kleiner Stromdichte dermaßen ansteigt, daß schließlich die Abscheidungsspannung des O₂ erreicht wird, von der Oxydtheorie nicht erklärt werden kann. Die Passivität hat ihren Sitz in der Metalloberfläche, u. Vff. zeigen, wie die Anschauungen der Theorie der Allotropie es ermöglichen, das Auftreten der Passivität, sowie den Übergang des passiven Zustandes in den aktiven und die abnorme kathodische Polarisation zu erklären. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 723—43. 23/12. [5/7.] 1915. Amsterdam. Anorgan.-chem. Lab. d. Univ.)
BYK.

V. Kubelka, *Zur Kenntnis der Adsorption. I.* Die neuen chemischen und physikalischen Theorien der Gerbung schreiben der Adsorption des gel. Gerbstoffs durch die Haut eine große Bedeutung zu. Vf. hat deshalb eingehend die Adsorption aliphatischer SS. durch die Haut verfolgt, um festzustellen, wie weit dieser Vorgang den Adsorptionen dieser SS. durch Kohle, Wolle u. a. ähnlich ist, und um damit zur Klärung der Ansichten über die bei der Gerbung eintretenden Vorgänge beizutragen. Zu den Verss. wurde das nichtchromierte Hautpulver der Freiburger Versuchsanstalt verwendet, an SS. kamen zur Prüfung Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure Marke „KAHLBAUM“, also reinste Präparate. Alles zu den Verss. verwendete destillierte W. war von CO₂ befreit; zu den Titrationen dienten $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{50}$ -n. Ba(OH)₂-Lsgg., Indicator war Phenolphthalein. Die Verss. wurden derart ausgeführt, daß in mit eingeschliffenen Stöpseln versehenen Glasflaschen von 200 ccm Inhalt die abgewogene Menge Hautpulver (5—6 g) mit 100 ccm der jeweils verwendeten Säurelsg. geschüttelt wurde, bei länger dauernden Verss. mit einer Schüttelmaschine, bei kürzeren Verss. mit der Hand. Dann wurde filtriert, abgesaugt oder abzentrifugiert. Die Temp. wurde während sämtlicher Verss. bei 19—21° gehalten. Wegen der Einzelheiten der sehr umfangreichen Erörterungen und Versuchsergebnisse muß auf das Original verwiesen werden. Die einschlägige Literatur wird eingangs besprochen.

Die Ergebnisse sind: 1. Es finden bei der Einw. der vier SS. auf Hautpulver in den Lsgg. Konzentrationsänderungen statt, die sehr rasch den Gleichgewichtszuständen zustreben. Diese Gleichgewichte sind unter den Bedingungen der Verss.

umkehrbar. — 2. Die Geschwindigkeit dieser Vorgänge ist sehr groß; bereits in den ersten 5 Sekunden sind weit über 50% Gesamtänderungen beendet; die Geschwindigkeit nimmt mit steigender Konzentration ab. — 3. Die quantitativen Verhältnisse beim Gleichgewichte lassen sich durch die Adsorptionsformel ausdrücken; die Konstanten dieser Gleichung wurden für die vier SS. ermittelt. — 4. Die Proportionalität der Dissoziationskonstante und der Absorptionskonstante β wurde festgestellt mit Ausnahme der Ameisensäure, bei der sich dieses Verhältnis der Proportionalität um so mehr nähert, je niedrigere Konzentrationen in Betracht kommen. (Collegium 1915. 389—408. 8/11. [9/10.] 1915. Brünn.) RÜHLE.

Hans Th. Wolf, *Zur Theorie der β -Strahlen*. Vf. legt seinen Betrachtungen das RUTHERFORDSche Atommodell zugrunde u. nimmt an, daß ein β -Strahlelektron vor seiner Aussendung den Atommittelpunkt mit großer Geschwindigkeit umkreist. Auf eine Energieausstrahlung des Elektrons wird nicht Rücksicht genommen, während im übrigen die Gesetze der Mechanik und Elektrizitätstheorie, sowie das Relativitätsprinzip als gültig angenommen werden. Wie die Unters. der in Betracht kommenden Energieverhältnisse zeigt, scheint die Arbeit, welche die von anderen im Atom vorhandenen negativen Ladungen ausgeübten abstoßenden Kräfte an dem Elektron leisten, zur Erzeugung der schnellsten β -Strahlen zu genügen. (Physikal. Ztschr. 16. 416—19. 15/11. [19/10.] 1915. Dresden.) BUGGE.

M. Born, *Über die Dispersion der Drehung der Polarisationssebene in Krystallen*. Richtigstellung einer Ungenauigkeit, die dem Vf. (siehe „Dynamik der Krystallgitter“, S. 113) bei der Diskussion der Formel für die Dispersion der Drehung der Polarisationssebene in der Richtung der Achse eines einachsigen Krystalles unterlaufen ist. (Physikal. Ztschr. 16. 437—38. 1/12. [12/11.] 1915.) BUGGE.

Paul Ludewig, *Das Verhalten der Röntgenröhre im praktischen Röntgenbetriebe*. Vf. entwickelt eine Theorie für das Verhalten der Röntgenröhre unter den in der Praxis gewöhnlich vorkommenden Versuchsbedingungen, die sich auf folgende Annahmen stützt: Bei einer Röntgenröhre ist wie beim Lichtbogen eine Hysteresis vorhanden; die Härte der Strahlen ist bei veränderlichen Vorgängen proportional der in jedem Augenblick an der Röhre liegenden Spannung; die Kurve der von der Hochspannungsquelle gelieferten Spannung besteht aus einzelnen kurzen Stößen. Vf. zeigt, daß in jedem Spannungsstoß erst eine Zündspannung überstiegen werden muß, und daß sich dann der Betriebszustand auf den durch die statische Charakteristik bedingten Betriebspunkt einstellt. Mit dieser Theorie wird eine Anzahl von Versuchsergebnissen des praktischen Röntgenbetriebes erklärt u. eine neue Lsg. für das Problem der Erzeugung sehr harter Röntgenstrahlen gegeben. (Physikal. Ztschr. 16. 438—50. 1/12. [4/11.] 1915. Bergakademie. Freiberg i. S. Phys. Lab.) BUGGE.

A. Sommerfeld, *Die neueren Fortschritte in der Physik der Röntgenstrahlung*. Vf. erörtert insbesondere die Entdeckung von LAUE, die Unters. der beiden BRAGG und die Folgerungen, die sich aus den neuen Einblicken in die Natur der X-Strahlen für die Krystallographie u. Chemie ergeben. (Die Naturwissenschaften 4. 1—8. 7/1. 13—18. 14/1.) BUGGE.

Julius Meyer, *Der Gefrierpunkt des Benzols als Fixpunkt in der Thermometrie*. (Vgl. RICHARDS u. SHIPLEY, Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1825; C. 1915. II. 823.) Der Erstarrungspunkt des Bzl. ist wegen seines Luftgehaltes auf mindestens 0,002° unsicher. Infolgedessen benutzt man zweckmäßiger als Fixpunkt in der Thermometrie den Schmelzpunkt des luftfreien, erstarrten Bzl. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 721—22. 23/12. [9/8.] 1915.) BYK.

Anorganische Chemie.

Pierre Breteau, *Darstellung phosphoreszierenden Calciumsulfids*. Vf. fand, daß Zusätze von Na_2CO_3 und NaCl (nach VERNEUIL) bei der Darst. nicht notwendig sind, u. daß am besten erst das reine Sulfid dargestellt wird. Das genaue Gemisch von 100 g rein gefälltem CaCO_3 (frei von Alkalicarbonaten und -chloriden) u. 30 g Schwefelpulver wird in einem bedeckten Tiegel und in einem Muffelofen 1 Stde. lang auf dunkler Rotglut gehalten. Nach der Abkühlung wird dem weißen Calciumsulfidpulver 0,0001 seines Gewichts Wismut zugesetzt. Zu diesem Zweck verwendet man eine Lsg. von 0,3 g basischen Wismutnitrats in 200 ccm absol. A. mit einigen Tropfen HNO_3 . 1 ccm dieser Lsg. wird mit der breiartigen Mischung von 10 g des Calciumsulfids u. absol. A. gut verrührt. Das Ganze wird nach dem Trocknen in einem bedeckten Tiegel 2 Stdn. lang auf schwacher Kirschrotglut erhalten u. im Ofen langsam abgekühlt. Das erhaltene Pulver zeigt schöne violette Phosphoreszenz. Bei der Erhitzung auf helle Rotglut ist die Phosphoreszenz schwach oder fehlt ganz, dagegen kann das Wismut durch Molybdän, noch besser durch Wolfram, weniger gut durch Vanadium ersetzt werden. Daß die Phosphoreszenz nichts mit geringen Mengen von Na_2CO_3 oder NaCl zu tun hat, geht daraus hervor, daß man ein gleiches Resultat erhält, wenn man zur Mischung von Schwefelcalcium und Wismut den hundertsten Gewichtsteil Na_2S zufügt und wie oben verfährt. Die Phosphoreszenz ist dann nicht besser als bei bloßem Zusatz von einer Spur Wismut. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 732—33. [13/12.* 1915].)

ETZOLD.

H. Freundlich und **H. Kaempfer**, *Über den Einfluß von Fremdstoffen auf die Aufnahme des Uran X_1 durch Kohle*. (Vgl. RITZEL, Ztschr. f. physik. Ch. 67. 784; C. 1909. II. 1911.) Es wurden die Verss. von RITZEL über die Verdrängung von Uran X_1 von der Blutkohle durch die Ggw. von Th bestätigt. Die Wrkg. tritt schon bei sehr kleinen Mengen ein; ein Gehalt von etwa 0,0004 Millimol $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (gleich etwa 0,2 mg in Lsg.) erhöht die nach dem Schütteln mit Kohle in der Lsg. verbleibende UX_1 -Menge um ungefähr 20%. Die Wrkg. ist aber nicht spezifisch für Th, auch nicht für Radioelemente, sondern findet sich bei einer größeren Zahl von Stoffen: *Zr-Salzen, Benzoesäure, Strychninnitrat*, basischen Farbstoffen u. a. m. Zwischen dem $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ und den anderen Fremdstoffen stellten sich aber doch Unterschiede heraus, als ihre Adsorption durch Blutkohle untersucht wurde. Die Adsorption von Benzoesäure, Strychninnitrat und Zirkonoxychlorid durch Blutkohle läßt sich mit Hilfe der Radioaktivität folgendermaßen messen: Man bestimmt die Endkonzentration in der Lsg. dieser Stoffe auf Grund der verdrängenden Wrkg., die sie auf das UX_1 ausüben, wenn sie mit diesem zusammen von der Kohle aufgenommen werden. Für die Benzoesäure u. das ZrOCl_2 ergab sich auch auf diesem Wege in dem untersuchten Konzentrationsgebiet die gewöhnliche Adsorptionsisotherme; Strychninnitrat strebte einer Sättigung zu. In allen drei Fällen wurde ein von der Zeit unabhängiger Endzustand erreicht. Als die Adsorption des $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ durch Blutkohle in dieser Weise gemessen werden sollte, ergab sich insofern ein auffallender Unterschied gegenüber dem Verhalten der eben erwähnten Stoffe, als die mit Hilfe der Aktivität bestimmten Endkonzentrationen im Laufe der Zeit sehr stark abzunehmen schienen. Diese Abnahme bestätigte sich nicht, als man die Endkonzentrationen an $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ mit dem Nephelometer auf Grund der Schwerlöslichkeit des Thoriumoxalats maß. Dieser Widerspruch klärte sich dahin auf, daß eine $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lsg., die mit Blutkohle geschüttelt worden ist, nachher in viel geringerem Betrag das UX_1 bei der gleich-

zeitigen Aufnahme von der Kohle zu verdrängen vermag. $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ unterscheidet sich auch dadurch von den anderen wirksamen Stoffen, daß es nicht bloß bei gleichzeitiger Adsorption das UX_1 zu verdrängen vermag, sondern auch dann, wenn es nachträglich zu einer Kohle zugegeben wird, die UX_1 aufgenommen hat. Die anderen Stoffe verdrängen nicht bei nachträglichem Zusatz. Die Verdrängung des UX_1 durch die anderen wirksamen Fremdstoffe beruht wohl wesentlich auf ihrer Adsorbierbarkeit, und zwar handelt es sich nicht bloß um eine Verdrängung durch die Adsorption, sondern auch darum, daß die Fremdstoffe in ähnlicher Weise das Eindringen des UX_1 in die Kohle verhindern, wie adsorbierte Stoffe ja auch die Krystallisation aus übersättigter Lsg. zu hemmen vermögen. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 681—716. 23/12. [24/7.] 1915. Braunschweig. Phys.-chem. Inst. d. Herzogl. Techn. Hochschule.) BYK.

Fritz Paneth, *Über die chemischen Reaktionen der Radioelemente.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 15. 924; C. 1915. I. 187.) Vf. gibt einen Überblick über die bisherigen experimentellen Ergebnisse der *Radiochemie* u. zieht daraus die folgenden theoretischen Schlüsse: Die Radioaktivität eines Elementes ist ohne Einfluß auf seinen chemischen Charakter. Es gibt Elemente, die sich durch ihre radioaktiven Eigenschaften und ihr At.-Gew. unterscheiden, und deren Atome einander trotzdem in allen chemischen und elektrochemischen Vorgängen so vollständig vertreten können, daß man ein Gemisch beider chemisch wie einen einheitlichen Stoff von mittlerem At.-Gew. betrachten kann. Der chemische Charakter eines Elementes kommt auch in äußerst verd. Lsgg. noch klar zum Vorschein; nicht Isomorphie, sondern Schwerlöslichkeit der analogen Verb. ist hier in erster Linie für das Mit-ausfallen mit einem Nd. bestimmend. Adsorptionseinflüsse sind von großer Bedeutung; da sie aber auf der Wrkg. derselben chemischen Valenzen beruhen, die für die B. von Ndd. maßgebend sind, verwirren sie die chemische Definiertheit nicht, sondern fördern sie im Gegenteil. Die elektrochemische Zersetzungsspannung behält auch für extrem verd. Lösungen Bedeutung. (Sonderdruck aus: Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 11. 451—70. Februar 1915.) BUGGE.

W. Stahl, *Über die Vorgänge beim Zusammenwirken von Gasen mit Blei und Silber.* Vf. gibt eine Literaturzusammenstellung des *Verhaltens von Sauerstoff, Schwefeldioxyd, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und der Kohlenwasserstoffe zu Blei, bzw. Silber, sowie von Argon und Helium zu Silber.* (Chem.-Ztg. 39. 885—86. 20/11. 1915.) GROSCHUFF.

W. Stahl, *Erörterung gewisser Erscheinungen und Vorgänge beim Spratzen des Silbers.* Aus der Literatur ergibt sich, daß *Schwefeldioxyd* das Spratzen nicht direkt herbeiführt, es aber indirekt beeinflussen kann, indem es in mäßigen Schmelzhitzen von Ag gel. wird, mit Ag und O_2 Sulfat bildet, welches in höheren Schmelzhitzen durch seine Zers. den Spratzeffekt steigert, während in niederen Schmelzhitzen das Spratzen unter erhöhter Silberverschlackung vermindert werden kann. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 12. 501—4. 22/12. 1915.)

GROSCHUFF.

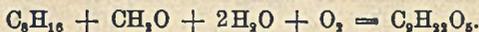
B. Cabrera und E. Moles, *Die Magnetochemie der Kupfersalze und die Theorie des Magnetons.* Vf. bestimmen neuerdings die magnetischen Suszeptibilitäten von CuSO_4 , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in wss. Lsg. bei verschiedenen Konzentrationen. Die Zahl der Magnetonen für das Cu -Ion ergibt sich zu 9,90, bzw. 9,93. Die Abweichung von dem ganzzahligen Wert 10 ist nicht so groß, daß sie nicht durch Komplexbildung nach dem Typus Cu_2SO_4 erklärt werden könnte. Beim Übergang

vom Ion zum neutralen Molekül findet eine starke Verminderung des paramagnetischen Charakters statt, vielleicht durch die Aufnahme von Valenzelektronen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 40. 284—90. 15/10. 1915. Madrid. Lab. f. physik. Unterr.)
BYK.

Henry S. Rawdon, *Normale Zinkbronzen: Beziehung zwischen Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften*. Bei eintretendem Bruch brachen im allgemeinen die einzelnen Krystalle der Legierung selbst auseinander. Anwesenheit der Oxyde von Sn und Zn setzt die mechanische Festigkeit der Bronze stark herab. (Journal of the Washington Academy of sciences 5. 631—32. 19/11. 1915. Bureau of Standards. Washington.)
BYK.

Organische Chemie.

Eyvind Boedtker, *Über die oxydierende Wirkung des Sonnenlichtes*. I. Oxydation des Diisobutyls, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. In einer mit *Diisobutyl* gefüllten, schlecht schließenden Glasstöpselflasche hatten sich im Laufe von 15 Jahren matte Prismen in einer Menge von 1 g abgeschieden. Zus.: $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5$. Anscheinend wird 1 Mol. des Diisobutyls zunächst unter B. von Formaldehyd, W. und anderen Prodd. oxydiert, worauf der Formaldehyd u. das W. unter Mitwrkg. des Luftsauerstoffs in folgendem Sinne reagieren:



Jedenfalls konnte die B. aldehydartiger Verb. bei der Oxydation des Diisobutyls unter dem Einfluß des Sonnenlichtes beobachtet werden. Der Körper $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5$, in dem wahrscheinlich das Keton eines mehrwertigen Alkohols vorliegt, schm. bei 106° unter Verlust von W. und B. einer dicklichen, nicht wieder erstarrenden Fl.; der Geruch erinnert stark an denjenigen der Butyllderivate. Im Vakuum über H_2SO_4 verliert die Verb. gleichfalls W.; die hierbei entstehende dickliche Fl. besitzt den gleichen Geruch und färbt sich rasch dunkel. Die Verb. ist l. in W. und A., reduziert weder ammoniakal. Silberlsg., noch FEHLINGSche Lsg., löst aber nach Alkalizusatz Cuprihydrat zu einer dunkelblauen Fl., färbt SCHIFFSches Reagens rot und entwickelt beim Erhitzen mit konz. HCl einen deutlichen Terpengeruch. Vers., die Oxydation des Diisobutyls zu beschleunigen, mißlingen. Dadurch, daß das Diisobutyl unter Luftzutritt möglichst häufig dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde, gelang es, innerhalb dreier Jahre 1 g der Verb. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5$ zu erhalten.

II. Oxydation des Isoamylnitrits, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{NO}$. Mit *Isoamylnitrit* gefüllte Flaschen hatten im Laufe der Zeit Krystalle von *Methantetracarbonsäure*, $\text{C}(\text{COOH})_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, F. 132° unter Verlust von W., abgeschieden. Nach Ansicht des Vfs. ist die B. dieser S. in der Weise zu erklären, daß sich zuerst die Verb. $[(\text{OH})_2\text{C}]_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{OH})_2\cdot\text{C}(\text{OH})_2$ bildet, welche sich dann durch Wanderung eines C-Atoms in ihr s. Isomeres, $(\text{OH})_2\text{C}\cdot\text{C}[\text{C}(\text{OH})_2]_2\cdot\text{C}(\text{OH})_2 = \text{C}(\text{COOH})_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, umlagert. Letztere S. nimmt alsdann noch 1 Mol. W. auf. $\text{C}(\text{COO})_2\text{Ba}_2$, weiße, Krystalle, unl. in Essigsäure. Die Methantetracarbonsäure reduziert ammoniakal. Silberlsg. nicht; sie löst nach Alkalizusatz Cuprihydrat zu einer tiefblauen Fl., welche in der Hitze keine Reduktion erleidet. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade tritt zuerst Entwässerung u. sodann Sublimation von Oxalsäure ein. Bei höherer Temp. tritt eine weitergehende Zers. ein, die vielleicht in dem Sinne verläuft, daß bei 170° 2 Mol. der S. in 3 Mol. Oxalsäure und 1 Mol. Mesoweinsäure zerfallen. Die letztere S. verliert dann bei 180° W. unter B. der FRÉMYschen Tartralsäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. — Die letzten Mutterlaugen der Methantetracarbonsäure lieferten einen nach Caramel riechenden, bräunlichen Sirup, welcher ammoniakal. Silberlsg. und

FEHLINGSche Lsg. reduzierte und stark sauer reagierte. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 369—74. 5.—20/9. [August] 1915. Christiania. Chem. Lab. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

A. Heiduschka und H. W. Gloth, *Beitrag zur Kenntnis des Sitosterins und des Stigmasterins*. Die Darst. des Sitosterins und Stigmasterins erfolgte nach den Angaben von WINDAUS aus Calabarbohnennfettpyosterin über die bromierten Acetate. — *Sitosterinsalicylsäureester*, $C_{34}H_{50}O_3$, aus Sitosterin und Salicylsäure bei 160—170° (Metallbad), weiße Krystalle aus Ä.-A., F. 147°, ll. in Chlf. und Ä., schwerer in Aceton, k. Eg. und k. A. — *Sitosterinphenylurethan*, $C_{34}H_{51}O_3N$, aus Sitosterin u. Phenylisocyanat bei 180° (Metallbad) während einiger Minuten (nicht länger!), Krystalle aus Ä. + PAe., F. 174°, ll. in Ä., Chlf. und CS_2 , wl. in k. A., leichter in h. A. und PAe. — Überschüssiges Brom bildet mit Sitosterin bei gewöhnlicher Temp. zwei Bromderivate, ein in A. unl. von der Zus. $C_{37}H_{58}OBr_{10}$ und ein in A. l. von der Zus. $C_{37}H_{58}OBr_8$. Das erstere Prod. ist ein braunes Pulver, F. ca. 185°, ll. in Chlf. und CS_2 , schwerer in Ä. u. Aceton, so gut wie unl. in A. Das letztere Prod. ist ein gelbes Pulver, F. ca. 120°, l. in A. und im übrigen wie das bromreichere Prod. — *Sitostenon*, $C_{37}H_{44}O$, durch Oxydation des Sitosterindibromids mit 4%ig. $KMnO_4$ -Lsg. in Ggw. von Bzl. und verd. H_2SO_4 und Behandeln des resultierenden Sitostenondibromids mit Zinkstaub u. Eg., Krystalle aus 30- bis 40%ig. Holzgeist, F. 82°, sl. in Ä., Chlf., CS_2 , ll. in Bzl., zwl. in k. A. und Holzgeist. — *Sitostenonsemicarbazon*, $C_{38}H_{47}ON_2$, Krystalle aus sd. Methylalkohol, sintert bei 243°, schm. bei 254° unter Zers., ll. in Chlf., wl. in Aceton u. Ä., swl. in k. A. und Methylalkohol.

Das Stigmasterin zeigte den F. 170°; seine Ester zeichnen sich durch eine hervorragende Krystallisationsfähigkeit aus. — *Stigmasterinpalmitinsäureester*, $C_{46}H_{80}O_3$, aus Stigmasterin und Palmitinsäure bei 200° (Ölbad), weiße, glänzende Krystalle aus absol. A., F. 99°, sl. in Chlf. und CS_2 , weniger in Ä. und Aceton, swl. in Eg. und A. — *Stigmasterinsteearinsäureester*, $C_{48}H_{84}O_3$, erhalten wie der vorhergehende Ester, weiße, glänzende Krystalle, F. 101°, in A. noch bedeutend schwerer l. als der Palmitinsäureester. — *Stigmasterinölsäureester*, $C_{48}H_{82}O_3$, weiße Krystalle aus absol. A., F. 44°, sl. in Ä. und Chlf., schwerer in Aceton, ll. in h. Eg., in A. bedeutend leichter l. als der Stearin- und Palmitinsäureester. — *Stigmasterinsalicylsäureester*, $C_{37}H_{54}O_3$, erhalten wie der Sitosterinester, weiße Nadeln aus A., F. 175°, sl. in Chlf. u. CS_2 , weniger in Ä., wl. in Aceton, k. Eg. u. k. A. — *Stigmasterinzimtsäureester*, $C_{39}H_{58}O_3$, aus Stigmasterin und Zimtsäurechlorid bei 180—190° (Ölbad), weiße Krystalle aus absol. A., F. 155°, ll. in Chlf. und CS_2 , schwerer in Ä. und Aceton, swl. in k. Eg. und k. A. — *Stigmasterintetrabromid*, $C_{30}H_{50}OBr_4$, aus 2,5 g Stigmasterin, gel. in 100 ccm Ä., und 2,5 g Brom, gel. in 25 ccm Eg., weiße Krystalle aus Chlf., Ä. u. A., F. 205° unter Bräunung u. Zers., ll. in Chlf. u. Bzl., schwerer in Ä., swl. in k. Eg. u. k. A. Dieses Tetrabromid lieferte bei der Oxydation in der oben beschriebenen Weise eine gut krystallisierende Verb. vom F. 140°, die aber keinen Ketoncharakter zeigte. (Arch. der Pharm. 253. 415—26. 11/12. [6/11.] 1915. München. Pharm. Inst. u. Lab. für angew. Chemie der Univ.)

DÜSTERBEHN.

Adrian Thomas, *Die Einwirkung einiger Elektrolyte und gewisser Fettlösungsmittel auf osmotischen Druck und Viscosität von Lecithinsuspensionen*. Es wurden osmotischer Druck u. Viscosität 1%iger Suspensionen von Lecithin in Lsgg. wechselnder Konzentration von NaOH, NaCl, NaBr, NaJ, HCl, Äthyl-, Methyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Amyl-, Caprylalkohol u. Äthyläther bestimmt. Fast stets hatte der Zusatz eines Elektrolyten eine Abnahme des osmotischen Druckes und der Viscosität der Lecithinsuspensionen zur Folge, wogegen die Lipoidlösungs-

mittel den osmotischen Druck u. die Viscosität steigerten. (Journ. of Biol. Chem. 23. 359—76. Nov. 1915. Worcester, Massachusetts. CLARK University.) HENLE.

C. J. Enklaar, *Die Wagner-Saytzevsche Reaktion bei Olefinaldehyden*. Das *Allylisoalkylcarbinol*, $C_7H_{12}O$, wird in 16% Ausbeute erhalten, wenn man in absol. äth. Lsg. Crotonaldehyd mit Allylbromid an Stelle des früher benutzten Allyljodids (Chemisch Weekblad 10. 60. 188; C. 1913. I. 1003. 1328) in Ggw. von Zn umsetzt. Fl., Kp.₇₄ 68—69°; Kp.₇₆₅ 156—156,7° unter Zers. (Abspaltung von W. u. B. höher sd. Prodd.); D_{14}^{20} (vac.) 0,8668; $n_D = 1,45193$; $n_D = 1,45527$; $n_B = 1,46294$; $n_\gamma = 1,46959$ bei 13,7°. — Für das bereits früher aus dem Carbinol erhaltene Heptatrien, C_7H_{10} , wird die Analyse nachgetragen. Da der KW-stoff in sd. alkoh. Lsg. mit $HgCl_2$ kein Kalomel abscheidet, dürfte das 1,3,5-Heptatrien vorliegen. — Der nach VIGUIER (Ann. chim. [8] 28. 433; C. 1913. I. 1867) dargestellte *Crotonaldehyd* zeigte folgende Konstanten: Kp. 102,2—102,5°; D_{14}^{20} 0,8477; $n_D = 1,43195$; $n_D = 1,43620$; $n_B = 1,44692$ bei 20,5°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 211—13. 8/1. 1916. [24/11. 1915.] Haag.) SCHMIDT.

Francis Francis, Francis Henry Geake und James William Roche, *Die Bestimmung der Konzentration von Hydroxylionen*. Die Best. von $[OH']$ mittels der katalytischen Zers. von Nitrosotriacetamin (Journ. Chem. Soc. London 103. 1722; C. 1913. II. 1842) führt zu erheblich genaueren Ergebnissen, wenn man den Druck des entwickelten N anstatt des Volumens mißt, so daß jetzt auch kleine $[OH']$ gemessen werden können; k^{90}/OH' wurde zu 1,92 gefunden. Das Gebiet 0,05—0,35-n. OH' , in welchem die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante k einen Gang aufweist, konnte durch Anwendung von Nitrosovinyl-diacetonamin, $k^{40}/OH' = 0,171$, $k^{50}/OH' = 0,553$, und Nitrosoisobutyl-diacetonamin, $k^{40}/OH' = 0,241$, $k^{50}/OH' = 0,714$, überbrückt werden, da bei diesen der Gang von k erst bei etwa 0,4-n. OH' beginnt. Der Temperaturkoeffizient für Nitrosotriacetamin beträgt für 30—40° 2,35, bei höheren Temp. nähert er sich dem Wert 2. Bei größeren $[OH']$ nimmt die Genauigkeit des Verf. ab, auch treten dann Unterschiede zwischen KOH und NaOH auf. Nitrosotriacetamin kann oberhalb 0,35-n. bis 1,4-n. OH' für beide Basen benutzt werden, Nitrosovinyl-diacetonamin und ähnlich auch die Isobutylverb. von 1,4-n.—2,0-n. OH' für KOH und etwa 1,15-n.—1,55-n. OH' für NaOH. — Nitroso-*n*-butyl-diacetonamin zeigt den Gang von k bei 0,4 bis 0,9-n. OH' ; bei Nitrosovaleryl-diacetonamin beginnt der Gang früher als in den anderen Fällen; die letztere Verb. ist weniger löslich als die anderen und hat die kleinste Zersetzungsgeschwindigkeit. Bei höheren $[OH']$ tritt eine andere Rk. als bei kleineren ein. Der Einfluß von Neutralsalzen auf die Rk. kann nur zu einem kleinen Teile auf das Massenwirkungsgesetz und Änderung der Viscosität zurückgeführt werden. Die Reihenfolge der Anionen der Salze nach ihrer Wrkg. ist dieselbe wie in der lyotropischen Reihe; wahrscheinlich ist die Wrkg. der Salze eine spezifische und von der Natur der Rk. unabhängig. Die bei höheren $[OH']$ eintretenden Erscheinungen weisen auf die Existenz eines chemischen Gleichgewichts zwischen dem Nitrosamin und der undissoziierten Base hin. Durch Zusatz von KJ oder KCNS bei hoher $[OH']$ wird die Dissoziation des KOH vermindert u. die Rk. so beschleunigt, daß $[OH']$ in das Gebiet fällt, in dem k nicht konstant ist. Eine zusammenfassende Erklärung aller gemachten Beobachtungen kann nicht gegeben werden. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1651—73. November. [4/10.] 1915. Bristol. Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

Eric Doddrell Evens, Edgar Cranthorne Gifford und Walter Edward Lambourne Griffiths, *Die Einwirkung von Alkalien auf die Nitrosamine der*

4-Piperidonderivate. Durch Kondensation von Diacetonaminoxalat mit Aldehyden in A. wurden Oxalate von Alkyl- und Aryldiacetonaminen erhalten, die sich mit NaNO_2 zu folgenden Nitrosaminen umsetzen: *Nitrosopropylldiacetonamin*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 28°; *Nitroso-n-butylldiacetonamin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 44°; *Nitroso-p-tolylldiacetonamin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$, Öl; *Nitrosocinnamylldiacetonamin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 126°; *Nitrosovalerylldiacetonamin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 59°; *Nitrosoheptyldiacetonamin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$, Öl; *Nitrosoanisylldiacetonamin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 74°; *Nitrosovinylldiacetonamin*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 59°; *Nitrosophenylldiacetonamin*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 75°; *Nitrosoisobutylldiacetonamin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 56°. Die katalytische Zers. dieser Nitrosamine durch OH' verläuft nur in wenigen Fällen so glatt wie beim Nitrosotriacetamin (vgl. vorsteh. Ref.). — *Verb.* $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2 = [\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2]_3$, weiße Krystalle aus A., F. 88°, entsteht durch Polymerisation des aus Nitrosophenylldiacetonamin durch alkoh. NaOC_2H_5 gebildeten α -Phenyl- ϵ -methyl- $\Delta^{\alpha,\delta}$ -hexadien- γ -on, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$, gelbes Öl. — α -p-Methoxyphenyl- ϵ -methyl- $\Delta^{\alpha,\delta}$ -hexadien- γ -on, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$, aus Nitrosoanisylldiacetonamin und alkob. NaOC_2H_5 , gelbe Tafeln aus PAe., F. 56°. — α -Phenyl- η -methyl- $\Delta^{\alpha,\gamma,\zeta}$ -octatrien- ϵ -on, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$, aus Nitrosocinnamylldiacetonamin, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 87,5°, gibt mit Br in CS_2 das *Hexabromid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OBr}_6$, Krystalle aus Eg., F. 160°. — β,η -Dimethyl- $\Delta^{\alpha,\zeta}$ -octadien- ϵ -on, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$, aus Nitrosoisobutylldiacetonamin in geringer Ausbeute, Öl, Kp_{11} 93–98°, D_{25}^{25} 0,8804, $n_D^{25} = 1,48056$, liefert das *Tetrabromid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OBr}_4$, Krystalle aus verd. A., F. 76–77°. Die Zersetzungsprod. der übrigen Nitrosamine konnten nicht isoliert werden, da sie während ihrer B. Sauerstoff aufnahmen. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1673–77. November. [4/10.] 1915. Bristol. Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

E. Rupp und A. Hölzle, *Über die Einwirkung von Alkali- und Erdalkalicyaniden auf Zuckerarten*. II. Mitteilung. (Forts. von Arch. d. Pharm. 251. 553; C. 1914. I. 526.) Das swl. Ba-Salz der *Glucoheptonsäure*, mit dessen Hilfe die Reinigung des α -Glucoheptonsäureanhydrids (Hediosits) nach dem Verf. der DRP. Nr. 245267 und 253754 erfolgt, besitzt die Zus. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Ba}$. Der Hediosit kann alkalimetrisch in Ggw. von Phenolphthalein titriert werden, nachdem er zuvor mit überschüssiger Lauge auf dem Wasserbade erwärmt worden ist. — Die Bestst. der Reaktionsgeschwindigkeit u. des Cyanschwundes in Dextrose-KCN-Lsgg. ergaben, daß schwach säurehaltige Dextrose-HCN-Lsgg. in Wochen keinen stärkeren Cyanrückgang erleiden, als solche mit einem Minimum von Alkali binnen Stundenfrist. — *Mannose* entwickelt mit KCN- und $\text{Ba}(\text{CN})_2$ -Lsgg. sogleich reichlich NH_3 unter B. von *Mannosecarbonsäure*. Diese Bildungsweise der Mannosecarbonsäure ist ein bequemer Weg zu ihrer Darst. — Die Einw. von KCN und $\text{Ba}(\text{CN})_2$ auf *Lävulose* gibt sich zunächst durch einen kräftigen HCN-Geruch zu erkennen, der erst nach Stunden einem deutlichen NH_3 -Geruch weicht. Die Keto-hexose unterscheidet sich dadurch wesentlich von den Aldo-hexosen (Dextrose und Mannose), welche sofort NH_3 entwickeln. Das Reaktionsprod. ist *Lävulosecarbonsäure*, die aber in freier Form nicht in kristallinischem Zustande erhalten werden konnte. — Wie die Lävulose verhält sich auch die *Galaktose*, wobei *Galaktosecarbonsäure* entsteht. — *Lactose* bindet zunächst 1 Mol. Cyanid, und zwar um so rascher, je konzentrierter die Lag. ist. Ein weiteres Mol. Cyanid erfährt nur eine sehr langsame Zerlegung. Es ist also zu folgern, daß zuerst *Lactosecarbonsäure* gebildet wird, welche eine teilweise Hydrolyse zu Glucoheptonsäure und Galaktose erfährt. Die letztere fällt alsdann der weiteren Nitrilierung zu Galaktosecarbonsäure anheim. In Übereinstimmung hiermit steht die Beobachtung, daß cyanidreiche Reaktionsgemische fortgesetzt NH_3 entwickeln. — Ähnlich wie die Lactose verhält sich auch die

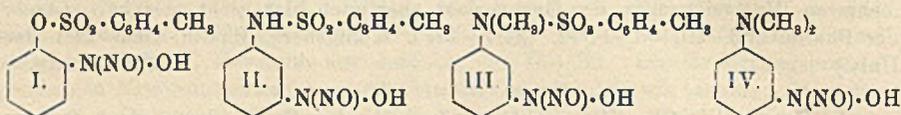
Maltose, jedoch bleibt hier ein zweites Mol. Cyanid nahezu völlig unverändert, woraus zu folgern ist, daß die Umsetzung im wesentlichen zur *Maltosecarbonsäure* führt, u. eine Hydrolyse derselben kaum stattfindet. (Arch. d. Pharm. 253. 404—15. 11/12. [27/8.] 1915. Königsberg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

E. Rupp und A. Hölzle, *Über den Cyanschwund in gezuckerten Bittermandelwasserzubereitungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. untersuchten das Verhalten von Bittermandelwasser in gesüßten Arzneimischungen, um festzustellen, ob in solchen der HCN-Gehalt einen Rückgang erfährt oder nicht. Es wurden Mischungen von verd. Bittermandelwasser mit Zucker-, Kirsch-, Himbeersirup und Invertzuckerlsg. versetzt und der Cyangehalt dieser Gemische nach verschiedenen bemessenen Zeitfristen ermittelt. Um eine vollständige Verflüchtigung des HCN im Bittermandelwasser zu erreichen, ist es notwendig, die Fl. vor der Dest. leicht natronalkal. u. etliche Minuten hinterher weinsauer zu machen. Hierauf wird bei guter Kühlung überdestilliert, wobei der Vorstoß in etwas W. eintaucht. Es ergab sich, daß der Cyangehalt in der Invertzuckerlsg. binnen Tagesfrist um etwa ein Drittel, innerhalb einer Woche auf die Hälfte zurückgegangen war. Ganz ebenso verhielten sich die fruchtsafthaltigen Gemische, während in der Rohrzuckerlsg. der Cyangehalt in einer Woche nur um einen praktisch bedeutungslosen Betrag zurückging. Nach mehreren Wochen wurde der Cyanverlust aber auch hier recht merkbar. (Arch. der Pharm. 253. 401—3. 11/12. [24/7.] 1915. Königsberg. Pharm.-chem. Inst. der Univ.) DÜSTERBEHN.

A. Hantzsch, *Über die angebliche Isomerie des Formanilids*. Nach ORLOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 37. 439; C. 1905. II. 403) existieren drei isomere Formanilide. Die von Julius Retinger ausgeführte Unters. dieser angeblichen Isomerie ergab jedoch, daß das flüssige Isomere von ORLOW stark verunreinigte Oxanilsäure, das feste Isomere vom F. 245° Oxanilid war. *Isomere Formanilide* existieren danach nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 232—34. 8/1. 1916. [6/12. 1915.]) SCHÖNFELD.

Oskar Baudisch, *Über den Einfluß von Kernsubstitution auf innere Komplexsalze bildende Gruppen*. I. Mitteilung: *Über Nitrosoarylhydroxylamine*. (Vgl. die drei folgenden Ref.) Der Vf. hat an den Nitrosoarylhydroxylaminen untersucht, wie weit man eine zur inneren Komplexsalzbildung befähigte Gruppe im Benzol- oder Naphthalinkern durch Kernsubstitution beeinflussen kann, insbesondere in welcher Art die individuelle Auswahl für gewisse Metalle durch Hinzutritt neuer Substituenten verändert werden kann. Ferner sollte festgestellt werden, ob durch diese Änderungen auch das Molekülbindungsvermögen der inneren Komplexsalze in Mitleidenschaft gezogen wird. Das Nitrosophenylhydroxylamin bildet mit Fe und Cu charakteristische innere Komplexsalze, die sich durch ihre abnorme Farbe und durch die leichte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auszeichnen. Ebenso verhalten sich noch Ti u. Zr, während alle anderen Metalle nur gewöhnliche Salze geben. Die Eigenschaft des Nitrosophenylhydroxylamins, nur mit den genannten vier Metallen innere Komplexsalze zu geben, ändert sich nicht, wenn man in den Benzolkern Cl, Br, NO₂, CH₃ oder O·CH₃ einführt. Durch die Einführung saurer Gruppen in den Benzolkern werden die inneren Metallkomplexsalze nur noch beständiger, aber ein Einfluß auf Nebenvalenzbindung anderen Metallen gegenüber ist nicht bemerkbar. Die Verhältnisse ändern sich, wenn man Seitenketten, wie O·SO₂·C₆H₄·CH₃, OH, NH·SO₂·C₆H₄·CH₃, N(CH₃)·SO₂·C₆H₄·CH₃, N(CH₃)₂, CHO in den Benzolkern in o- oder m-Stellung einführt. Die Eigenschaft, innere Komplexsalze zu bilden, überträgt sich nun auf fast alle Metalle. Der *p*-Toluolsulfo-

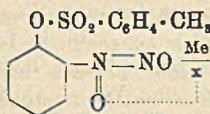
säure-[*o*-(nitrosohydroxyl)-aminophenyl]-ester (I.) gibt mit fast allen Metallen innere Komplexsalz, die sich durch leichte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und durch abnorme Farbe auszeichnen. Es wurden die Salze mit Fe, Cu, Ni, Co, Cr, Mn, Ur, Pb, Cd, Hg, Bi, Al, Ce, La und Th dargestellt. Der *o*-Toluolsulfosäure-[*o*-(nitrosohydroxylamino)-phenyl]-ester gibt Komplexsalze mit Cu, Co, Ni, Pb, Mg, Pr, Nd, La, Th, Y und Er. Diese auffallende Wrkg. der Seitenkette glaubte der Vf. zunächst auf das Schwefelatom zurückführen zu müssen. Diese Annahme trifft aber nicht zu. Zwar zeigt das *o*-Methoxynitrosophenylhydroxylamin, in welchem an Stelle des Toluolsulfurylrestes der Wasserstoff der Hydroxylgruppe methyliert ist, in der Fähigkeit, innere Komplexsalze zu bilden, nur eine geringe Verschiedenheit von der Stammsubstanz, dem Nitrosophenylhydroxylamin, andererseits liefert aber das der Methoxyverb. entsprechende Oxyderivat wieder mit fast allen Metallen typische innere Komplexsalze. Als Träger dieser Eigenschaft ist der Sauerstoff der Hydroxylgruppe mit seinen Restaffinitäten anzusehen. In der Methoxygruppe kann der beladene Sauerstoff nur noch wenig Affinitäten abgeben, wodurch die geringe Wirksamkeit der Methoxygruppe seine Erklärung fände. Dagegen kommen im Toluolsulfosäureester zwei doppelt verbundene Sauerstoffe in Betracht, die erhebliche Mengen Restaffinitäten zur Verfügung stellen können.



Um diese Erklärung zu stützen, werden das *p*-Toluolsulfuryl-*m*-aminonitrosophenylhydroxylamin (II.) und das *p*-Toluolsulfuryl-*N*-methyl-*m*-aminonitrosophenylhydroxylamin (III.) dargestellt, in welchen sich die Toluolsulfogruppe in der *m*-Stellung und außerdem in einer Aminogruppe befindet. Trotzdem geben diese Verb. mit fast allen Metallen innere Komplexsalze, die denjenigen des *o*- oder *p*-Toluolsulfosäure-[*o*-(nitrosohydroxylamino)-phenyl]-esters außerordentlich gleichen. Wird jedoch im *p*-Toluolsulfuryl-*N*-methyl-*m*-aminonitrosophenylhydroxylamin der Toluolsulfurylrest durch Methyl ersetzt, so daß das *m*-Dimethylaminonitrosophenylhydroxylamin (IV.) entsteht, so sind die hieraus gebildeten inneren Komplexsalze von einigen früher beschriebenen verschieden. Während z. B. die Cu-Salze aller bisher erwähnten Nitrosoarylhydroxylamine grau oder graublau gefärbt sind, ist das *m*-Dimethylaminonitrosophenylhydroxylaminkupfer zeisigrün gefärbt. Auch diese Verb. gibt mit fast allen Metallen innere Komplexsalze; als Träger dieser Eigenschaft kann nur das Stickstoffatom mit seinen Restaffinitäten angesehen werden. In den Seitenketten $\text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ u. $\text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ ist der Stickstoff schwer beladen und wird wenig freie Affinitäten mehr besitzen, außerdem macht sich aber in den Komplexsalzen mit diesen Seitengruppen wieder der doppelt gebundene Sauerstoff bemerkbar. Dieser findet sich auch in dem *o*-Aldehydonitrosophenylhydroxylamin, das nur mit Cu, Fe, Ni und Pb innere Komplexsalze gibt. Auch hier ist das Cu-Salz graublau gefärbt. Durch den Eintritt von Substituenten in den Benzolkern wird auch das Molekülbindungsvermögen der inneren Komplexsalze beeinflußt. Fast alle Komplexsalze haben noch Restaffinitäten zur Verfügung, mittels welcher sie neue Moleküle (Säuren, Basen, Neutralsalze oder auch Gase) binden können. — Der Vf. bespricht die eigentümliche physiologische Wrkg. der 1- und 1,8-Oxyanthranole, sowie die des Salvarsans, die mit der Fähigkeit, innere Komplexsalze zu bilden, in Beziehung stehen dürfte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 172—80. 8/1. 1916. [1/12. 1915.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.)

SCHMIDT.

Oskar Baudisch, H. Gurewitsch und S. Rothschild, *Über innere Metallkomplexsalze des p-Toluolsulfosäure-[o-(nitrosohydroxylamino)-phenyl]-esters*. II. Mitteilung über Nitrosoarylhydroxylamine. (Vgl. das vorhergehende Ref.) Als Ausgangsmaterial für die im folgenden beschriebenen Salze dient das von BAUDISCH und KARZEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1164; C. 1912. I. 1892) beschriebene Ammoniumsalz des p-Toluolsulfosäure-[o-(nitrosohydroxylamino)-phenyl]-esters. Das Salz ist in reinstem, destilliertem W. sl.; enthält das W. auch nur Spuren anorga-



nischer Salze, so trübt sich die Lsg. Die unten beschriebenen Metallsalze sind nach nebenstehender Formel zusammengesetzt und zeigen mit Ausnahme des Cu-Salzes eine auffallende leichte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. — $\text{Co} \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2$. Aus dem NH_4 -Salz in W.

mittels Kobaltnitrat. Schwachrosa gefärbtes Krystallpulver aus Chlf. + Lg.; ll. in Chlf. mit schwach gelbroter Farbe; die Lsg. färbt sich beim Einleiten von HCl blaugrün unter Abscheidung eines Nd.; Stickoxydgas verändert die Lsg. zunächst nicht, bei längerem Stehen erfolgt Trübung. Die Bzl.-Lsg. gleicht in der Farbe der Chlf.-Lsg. und wird durch HCl-Gas unter Abscheidung eines weißen Nd. entfärbt. Das Salz ist in Toluol in der Kälte wl., gibt bei schwachem Erwärmen eine blutrote Lsg., deren Farbe beim Erhitzen in Grün umschlägt. Bei weiterem Erhitzen tritt Zers. ein. Das Salz ist in Aceton ll. mit schwach gelber Farbe, die beim Einleiten von Stickoxyd oder HCl in Grün umschlägt. Die rötlichgelbe Lsg. in Essigester färbt sich mit HCl-Gas erst blau, dann grün. H_2S erzeugt in der Acetonlsg. einen schwarzen Nd. Das Salz löst sich in NH_3 mit schwach gelber, in Pyridin mit tieferer Farbe, ist in verd. HCl wl., leichter beim Erwärmen mit blaugrüner Farbe, die sich mit steigender Temp. vertieft. Bei anhaltendem Erhitzen erfolgt Zers. Das Salz ist in A. wl., in Ä. swl. — $\text{Ni} \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2$. Grüne Krystalle aus Chlf. + Lg. In Bzl. ll. mit schwach grüner Farbe; beim Erwärmen der Lsg. tritt Gelbfärbung ein, die beim Erkalten verschwindet; die Lsg. gibt mit HCl-Gas einen Nd. In k. Toluol mit grüner Farbe l. In Xylol in der Kälte swl., in der Wärme ll. mit grüngelber Farbe, die in der Hitze olivgrün wird; die Lsg. scheidet beim Erkalten einen rötlichbraunen Nd. aus. In Aceton sll. mit grüner Farbe; die Lsg. gibt mit HCl-Gas, sowie mit KNO_3 weiße Fällungen. In Essigester sll. mit grüner Farbe; die Lsg. gibt mit HCl-Gas eine weiße Fällung, wird durch Stickoxydgas entfärbt und liefert mit H_2S einen schwarzen Nd. In NH_3 farblos l.; ll. in Pyridin; in A. fast ohne Färbung l. Verhält sich gegen verd. HCl wie das Co-Salz. Heiße NaOH fällt Nickelhydroxyd. — $\text{Fe} \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2$. Gelbe Krystalle aus Bzl. + Lg. In Chlf. mit tieferer Farbe l.; die Lsg. trübt sich beim Einleiten von Stickoxydgas ein wenig, die Trübung nimmt beim Stehen unter Entfärbung und Ausscheidung eines Nd. ab. In Bzl. mit rotgelber Farbe l., die beim Einleiten von HCl verschwindet. In Aceton sll. mit roter Farbe, die beim Einleiten von Stickoxyd aufhellt; die Acetonlsg. wird durch HCl-Gas unter Erwärnung entfärbt, beim Abkühlen nimmt die Lsg. wieder die rote Farbe an. In Essigester sll. mit roter Farbe, die durch HCl-Gas zunächst vollkommen entfärbt, bei längerem Stehen jedoch gelb wird. Beim Einleiten von Stickoxydgas färbt sich die Essigesterlsg. hellgelb. — $\text{Cr} \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2$. Graue Krystalle aus Bzl. + Lg. — $\text{UO}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2$. Gelbe Krystalle aus Chlf. + Lg.; wl. in Toluol; ll. in Chlf., Bzl., Aceton, Essigester mit gelber Farbe; die Lsgg. werden durch HCl entfärbt, beim Stehen jedoch allmählich wieder gelb. — $\text{Pb} \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2$. Weiße Krystalle aus Chlf. + Lg.; Nadeln aus Bzl. oder A.; wl. in Ä., zll. in A., l. in Chlf. und Bzl., sll. in Aceton und Essigester. — $\text{Bi} \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2$. Schwach gelbes Krystallpulver aus Bzl. + Lg.; sll. in Aceton u. Essigester; ll. in Bzl. mit tiefgelber, in A. mit grüner Farbe; wl. in Ä. mit schwach gelber Farbe. — Hg .

$C_9H_{12}O_{10}N_4S_2$. Weiße Krystalle aus Chlf. + Lg., färbt sich nach einigen Tagen gelb u. dann gelbgrün; wl. in Bzl., A. u. mit grüner Farbe in Ä., zl. in Chlf. mit gelber Farbe, l. in Aceton mit grüner Farbe. Das aus der Bzl.-Lsg. durch Lg. gefällte Salz ist nach der Fällung in Bzl. ll. Die Acetonlag. gibt mit SO_2 einen grauen Nd. — $Ce/4 \cdot C_{18}H_{11}O_5N_2S$. Gelbes Krystallpulver aus Bzl. + Lg., ll. in Bzl. mit tieferer Farbe und in Chlf., wl. in Ä., unl. in A., Lg., W. — $La/3 \cdot C_{18}H_{11}O_5N_2S$. Weißes Pulver aus Chlf. + Lg. oder Nadeln aus Essigester + Lg., ll. in Bzl., Chlf., Aceton, Essigester, swl. in Ä. und w. A., unl. in Lg. und W. — $Th/4 \cdot C_{18}H_{11}O_5N_2S$. Krystallpulver aus Chlf. + Lg. oder Bzl. + Lg., unl. in Lg. und W., sonst ll. — $Al/3 \cdot C_{18}H_{11}O_5N_2S$. Krystallpulver aus Bzl. + Lg.; ll. in Chlf., Aceton, Essigester, Bzl., unl. in k. Methylalkohol, Lg. und W. — $Cd/2 \cdot C_{18}H_{11}O_5N_2S$. Krystallpulver aus Essigester + Lg., ll. in Bzl., Chlf., Essigester, Aceton, swl. in A. und Ä., unl. in W. und Lg. — $Cu/2 \cdot C_{18}H_{11}O_5N_2S$. Graublaues Krystallpulver aus Chlf. + Lg., spurenweise l. in h. Bzl., swl. in w. Essigester, wl. in w. Chlf. und w. Aceton mit blauer Farbe, unl. in W. und Lg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 180–90. 8/1. 1916. [1/12. 1915].) SCHMIDT.

Oskar Bandisch, A. E. Pistor und B. Silberblatt, *Über innere Metallkomplexsalze. III. Mitteilung über Nitrosoarylhydroxylamine*. (Vgl. die beiden vorhergehenden Ref.) Es werden die Darstellungsmethoden und Eigenschaften des o-Toluolsulfosäure-(o-[nitrosohydroxylamino]-phenyl)-esters, des p-Toluolsulfuryl-m-aminonitrosophenylhydroxylamins und des p-Toluolsulfuryl-N-methyl-m-aminonitrosophenylhydroxylamins beschrieben. — *o-Toluolsulfosäure-o-nitrosophenylester*. Aus o-Nitrophenol, o-Toluolsulfosäurechlorid und alkoh. Na-Äthylat auf dem Wasserbade. Blättchen aus A., F. 131–134°. — *o-Toluolsulfosäure-(o-hydroxylaminophenyl)-ester*, $C_6H_4(NH \cdot OH) \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Bei der Reduktion des Nitrosophenylesters in alkoh. Suspension mittels NH_3 und H_2S . Krystalle aus Essigester + Lg. oder Bzl. + Lg., Prismen aus CS_2 oder CCl_4 , F. 61°; sl. in A., Ä., Bzl., Essigester, unl. in Lg. — *o-Toluolsulfosäure-(o-[nitrosohydroxylamino]-phenyl)-ester*, $C_6H_4[N(NO) \cdot OH] \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *Ammoniumsalz*. Aus dem Hydroxylamin in absol. Ä. mittels Amylnitrit in Ggw. von Ammoniakgas. Nadeln aus A. + Ä., F. 118–122° (Zers.), ll. in W. mit schwach gelber Farbe, sl. in A. mit gelber Farbe; zers. sich an der Luft. — *Cu-Salz*. Graublaue Flocken, ist, ebenso wie die folgenden Salze, in W. unl. und in fast allen organischen Lösungsmitteln ll. — *Pb-Salz*. Weiße Nadeln aus Bzl. — *Co-Salz*. Rötlichweiße Krystalle aus Essigester + Lg., l. in h. absol. Ä. mit grüner Farbe, sl. in Bzl., Essigester, Chlf. — *Ni-Salz*. Grünlichweiße Krystalle aus Essigester + PAc., sl. in Chlf., wl. in Bzl., unl. in CCl_4 , CS_2 und Ä. — *Nd-Salz*. Hellblaue Flocken; läßt sich aus h. Bzl. umkrystallisieren, sl. in Chlf., Essigester, l. in der Wärme in Bzl., Toluol, Amylacetat. — *La-Salz*. Weiße Krystalle aus Methylalkohol + Lg., l. in Methylalkohol, Essigester, Aceton, in der Wärme in A., Xylol und Amylacetat. — *Pr-Salz*. Krystalle aus Bzl. — *Er-Salz*. Weiß; wird durch Umfällen aus Chlf. und Lg. rein erhalten. — *Y-Salz*. Weiße Flocken; wird aus Bzl. mit Lg. umgefällt. — *Th-Salz*. Weiße Flocken; wird aus Bzl. mit Lg. umgefällt. — *Mg-Salz*. Weiß; wird aus Chlf. durch Lg. umgefällt; färbt sich an der Luft gelb.

p-Toluolsulfuryl-m-nitranilin. Aus m-Nitranilin in W. mittels p-Toluolsulfoclorid und Na-Acetat auf dem Wasserbade. Krystalle aus 50%ig. Essigsäure, Nadeln aus A. + W., F. 139°; ll. in A., Ä., Chlf. und in Alkalien. — *p-Toluolsulfuryl-m-aminophenylhydroxylamin*, $C_6H_4(NH \cdot OH) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Bei der Reduktion des p-Toluolsulfuryl-m-nitranilins in A. mittels H_2S in Ggw. von NH_3 . Blättchen, l. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *p-Toluolsulfuryl-m-aminonitrosophenylhydroxylamin*, $C_6H_4[N(NO) \cdot OH] \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Bei der

Einw. von Amylnitrit auf das Hydroxylamin in Chlf. in Ggw. von NH_3 entsteht das Ammoniumsalz, das in wss. Lsg. mit Metaphosphorsäure das freie Nitrosohydroxylamin liefert. Fast weiße Schuppen aus Ä., F. 109–111°, unl. in W., sonst meist ll., färbt sich an der Luft braun. — *Ammoniumsalz*. Krystalle aus absol. A. + absol. Ä., ll. in W. und A., unl. in Ä. — *Fe-Salz*. Rotbraune Flocken, die aus Essigester durch PAe. umgefällt werden. — *Cu-Salz*. Hellblau; unl. in W., l. in w. A. und Methylalkohol, kann aus diesen Lsgg. durch PAe. gefällt werden. — *Co-Salz*. Hellrosa Flocken; wird aus Essigester mit PAe. umgefällt, in den meisten organischen Lösungsmitteln ll. — *Ni-Salz*. Hellgrüne Flocken; wird aus Essigester mit PAe. umgefällt; unl. in W., l. in fast allen organischen Lösungsmitteln.

p-Toluolsulfuryl-N-methylnitrilanilin. Aus dem Toluolsulfurylnitrilanilin in 20%ig. NaOH mittels Dimethylsulfat. Nadeln aus A., F. 111°. — *p-Toluolsulfuryl-N-methyl-m-aminophenylhydroxylamin*, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{NH} \cdot \text{OH}) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. Aus dem Toluolsulfuryl-N-methylnitrilanilin durch Reduktion mit H_2S und NH_3 . Nadeln aus Bzl., F. 119°. — *p-Toluolsulfuryl-N-methyl-m-aminonitrosophenylhydroxylamin*, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{N}(\text{NO}) \cdot \text{OH}] \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. *Ammoniumsalz*. Aus dem Hydroxylamin in absol. Ä. mittels Amylnitrit in Ggw. von NH_3 . Weiße Krystalle aus A. + absol. Ä., zers. sich bei 134–148°; unl. in Aceton und Chlf. — *Pb-Salz*. Weiße Flocken; wird aus Essigester mit Lg. umgefällt; wl. in Bzl., ll. in Chlf. — *Ni-Salz*. Grünlichweiße Krystalle aus Bzl., zers. sich bei 135°. — *Co-Salz*. Krystallpulver aus Chlf. + Lg.; sl. in Chlf. mit grünschillernder Farbe; ll. in fast allen organischen Lösungsmitteln. — *Cr-Salz*. Hellgelb; wird aus Essigester mit PAe. umgefällt; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe. — *Y-Salz*. Weiß; wird aus Essigester mit PAe. umgefällt; in der Wärme in fast allen organischen Lösungsmitteln ll. — *Al-Salz*. Weiß; wird aus Essigester mit PAe. umgefällt; meist ll. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 191–202. 8/1. 1916. [1/12. 1915].)

SCHMIDT.

Oskar Baudisch und Hermann Rom, *Über innere Metallkomplexsalze. Über Nitrosoarylhdroxylamine. IV.* (Vgl. die drei vorhergehenden Ref.) Das *m-Dimethylaminophenylhydroxylamin*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{OH}) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, wird erhalten, wenn man *m*-Nitrodimethylanilin in A. mittels H_2S u. NH_3 unter Eiskühlung reduziert. Gelbliche M. aus absol. Ä. + PAe., F. 107–108°, ll. in A., Aceton, Chlf., zl. in Bzl., unl. in Lg. und PAe.; färbt sich allmählich dunkler; reduziert FEHLINGSche Lsg. und ammoniakal. Ag-Lsg. in der Kälte. — *m-Dimethylaminonitrosophenylhydroxylamin*, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{N}(\text{NO}) \cdot \text{OH}] \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. *Ammoniumsalz*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$. Bei der Einw. von Amylnitrit auf eine äth., mit NH_3 gesättigte Lsg. von Dimethylaminophenylhydroxylamin unter Kühlung. Silberglänzende Nadeln, sl. in W., ll. in h. W., bräunt sich nach 1–2 Stdn. und wird dann in W. unl. Löst man in h. A. und läßt die Lsg. verdunsten, so scheiden sich rotviolette, nadelförmige Krystalle von eigenartigem Geruch aus, die in W. unl., aber in HCl mit roter Farbe l. sind. Sie geben, ebenso wie das silberglänzende NH_4 -Salz, in HCl-Lsg. mit FeCl_3 eine intensive Rotfärbung. — $\text{Cu}/2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3$. Zeisiggrüner Nd.; ll. in h. Chlf. und Bzl., swl. in h. A., unl. in Ä., Aceton und W., l. in S. mit dunkelroter Farbe. — $\text{Fe}/3 \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3$. Hellbraun; färbt sich beim Umkrystallisieren aus Chlf. + Lg. oder PAe. braunschwarz mit violetter Schimmer; wl. in Aceton, l. in Bzl., sl. in Chlf., ll. in Ä. mit roter Farbe. — $\text{Ni}/2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3$. Hellgrüne Krystalle aus Chlf., F. 151°; ll. in Methylalkohol mit gelber Farbe, in der Wärme in Bzl., Chlf., CS_2 , l. in warmem Nitrobenzol mit roter Farbe, unl. in PAe. Die anfangs farblose Lsg. in verdünnter HCl färbt sich allmählich dunkelrot. Die farblose Lösung in verd. HNO_3 färbt sich allmählich rot unter Ausscheidung eines gelbgrünen Körpers. Löst sich in konz. HNO_3 mit dunkelroter, in verd. H_2SO_4 mit gelbroter u. in konz.

H_2SO_4 mit tieferer Farbe. — *Th-Salz*. Hellgelber Nd., aus Chlf. + Bzl. mittels PAe. gefällt; wl. in h. Bzl., l. in Chlf. und h. A.; färbt sich an der Luft braun. — $\text{Co}/2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3$. Fleischroter Nd., wird aus Chlf. mit PAe. oder Lg. umgefällt; zers. sich bei etwa 110° ; wl. in Ä., ll. in Methylalkohol mit roter Farbe, in der Wärme in Bzl. mit roter Farbe, sowie in Chlf. und CS_2 ; l. in w. Nitrobenzol mit roter Farbe. Die farblose Lsg. in verd. HCl färbt sich allmählich gelb, und die farblose Lsg. in verd. HNO_3 allmählich stark rot unter Ausscheidung eines grünen Körpers. Löst sich in verd. H_2SO_4 mit roter u. in konz. H_2SO_4 mit dunkelroter Farbe. — $\text{Pr}/3 \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3$. Amorph, gelb, zers. sich bei 145° ; ll. in Aceton u. Chlf. mit gelber Farbe, l. in Pyridin und HCl. — $\text{Nd}/3 \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3$. Gelbgrün, wird aus Chlf. mit PAe. umgefällt; l. in Chlf., Aceton, Pyridin und mit roter Farbe in HCl. — $\text{La}/3 \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3$. Hellgelber Nd., wird aus Chlf. + Aceton mit hochad. PAe. umgefällt; ll. in Pyridin, l. in HCl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 203—10. 8/1. 1916. [9/12. 1915.])

SCHMIDT.

A. Hantzsch, *Zur Chromoisomerie der Phenolaldehydsalze*. Berichtigungen zu den Angaben von PAULY (S. 13). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 234—36. 8/1. 1916. [6/12. 1915.])

SCHÖNFELD.

L. Vanino und F. Herzer, *Das Benzoperoxyd. (Eine Monographie mit eigenen experimentellen Versuchen.)* Eine Nachprüfung der verschiedenen Darstellungsweisen auf ihre Ausbeuten ergab nur geringe Abweichungen von den angegebenen Zahlen. Nur bei Anwendung des technischen Benzoylchlorids zeigten sich ziemliche Unterschiede in den Methoden selbst. So ergab z. B. die Methode von v. PECHMANN und VANINO beim reinen Benzoylchlorid nahezu 85%, beim technischen dagegen 74,4%. Auch mit Natriumperborat läßt sich Benzoperoxyd darstellen, doch betrug die Ausbeute nur 30%. — Eigenschaften des Benzoperoxyds. F. $104\text{--}105^\circ$. Konz. HCl wirkt selbst im Rohr bei 200° nicht auf Benzoperoxyd ein. Dagegen reagiert letzteres mit HBr und besonders leicht mit HJ; beschleunigt werden diese Rkk. durch vorheriges Lösen des Benzoperoxyds in A. oder Aceton. Verd. HNO_3 zeigt auch bei mäßigem Erwärmen keine Einw. auf das Benzoperoxyd, während bei höherer Temp. Verflüssigung der Substanz u. Explosion eintritt. Konz. rauchende HNO_3 bildet dagegen leicht m-Nitrobenzoylperoxyd (s. u.). Verd. sd. KMnO_4 -Lsg. wird durch Benzoperoxyd nur sehr langsam reduziert. Leichter geht die Rk. vor sich, wenn man das Benzoperoxyd in mäßig konz. H_2SO_4 löst und nach Zugabe einiger Tropfen KMnO_4 -Lsg. schwach erwärmt; vielleicht beruht die Entfärbung in diesem Falle auf der Ggw. von freiem H_2O_2 . Gegen HNO_3 ist das Benzoperoxyd in der Kälte beständig.

Verhalten gegen Reduktionsmittel. SO_2 u. unterphosphorige S. ließen auch bei längerer Einw. das Benzoperoxyd in der Kälte wie in der Wärme unverändert. Geringe Reduktionswrkkgg. zeigen Na-Amalgam und Zinkstaub und HCl. Leichter erfolgt die Reduktion zu Benzoesäure, wenn man mit Zinkstaub und Eg. kocht, sehr leicht, wenn man in alkoh. Lsg. mit SnCl_2 erwärmt. Kochen mit wss. Chloralhydratlsg. bewirkt offenbar zunächst B. von Trichloressigsäure und Benzoesäure, worauf erstere weiter in Chlf. und CO_2 zerlegt wird. Bei mäßigem Erwärmen des Benzoperoxyds mit Glycerin ist deutlich Aldehydgeruch wahrnehmbar, bei stärkerem Erhitzen erfolgt eine explosionsartige Rk. Hydroxylamin wird vom Benzoperoxyd zu N oxydiert, ebenso tritt N-Entw. bei der Einw. von alkoh. NH_3 auf Benzoperoxyd ein. Gegen Ameisen-, Oxal- und Citronensäure ist das Benzoperoxyd beständig, dagegen wird letzteres durch Alkalien, besonders durch alkoh. Laugen glatt in Benzoesäure und O zerlegt.

Benzoperoxyd als S verdrängendes Mittel. Wie der Thioharnstoff

werden auch *o*- und *p*-Tolyl- und Diphenylsulfoharnstoff durch Benzoperoxyd in alkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. im Laufe einiger Tage entschwefelt. Natriumthiosulfat wird in wss. Lsg. durch Benzoperoxyd nicht angegriffen, dagegen tritt reichliche Abscheidung von S ein, wenn das Salz in seinem Krystallwasser geschmolzen und mit Benzoperoxyd versetzt wird.

Über die Nitrierung des Benzoperoxyds. Zur Darst. des *m*-Nitrobenzoperoxyds trägt man 10 g Benzoperoxyd in kleinen Mengen in 150 cem rauchende HNO₃ ein, nach jedem Zusatz wartend, bis alles in Lsg. gegangen ist, gießt in ca. 1 l Eiswasser, entfernt die vorhandene Benzoesäure u. Nitrobenzoesäure durch sd. W. u. krystallisiert das Nitrobenzoperoxyd aus Essigester um. Ausbeute 50%. Nadelchen, F. 139—140° unter Zers. Die von VANINO u. UHLFELDER angegebene Arbeitsweise liefert Ausbeuten bis zu 65%, erfordert aber gute Kühlung, besonders zu Beginn der Rk.

Analytisches über das Benzoperoxyd. Zur quantitativen Best. des Benzoperoxyds auf jodometrischem Wege löst man 0,2—0,3 g der Verb. in 10 bis 15 cem A. auf dem Wasserbade, setzt überschüssiges KJ (in Form von 1/2-n. Lsg.) hinzu, erhitzt noch 4 Min. auf dem Wasserbade, läßt erkalten und titriert nach 1/2 Stde. das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat. Auch das etwas umständlichere Verf. W. VAN DER HAARS gibt einwandfreie Resultate, welche freilich weniger genau als nach der jodometrischen Methode ausfallen. — Es folgen Literaturangaben über die Verwendung des Benzoperoxyds in technischer, physiologischer u. medizinischer Beziehung. (Arch. der Pharm. 253. 426—40. 11/12. [17/9.] 1915.)

DÜSTERBEHN.

David Henry Peacock, *Drehungsvermögen und Brechung*. Teil II. *Drehung, Brechung und molekulares Lösungsvolumen von Campher, Bromcampher und Weinsäureäthylester in mehreren Lösungsmitteln*. (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 105. 2782; C. 1915. I. 482.) Die weitere Unters. der Beziehung zwischen Drehungsvermögen und Brechung ergibt, daß die Konstante *a* von Lösungsmittel und gel. Stoff abhängt; in fast allen Fällen weichen die verd. Lsgg. von den für stärkere Lsgg. geltenden Beziehungen ab, bis ein Wert von *a* eintritt, der für ein größeres Konzentrationsgebiet gilt, u. der erheblich von den *a*-Werten der Lösungsbestandteile verschieden sein kann. — Für *p* = 20 hat *Campher*: $[\alpha]_D^{25} = +51,0^\circ$, *a* = -0,45 in Aceton; $[\alpha]_D^{25} = +52,5^\circ$, *a* = -0,45 in Essigester; $[\alpha]_D^{25} = +44,7^\circ$, *a* = -0,30 in A.; $[\alpha]_D^{25} = +43,7^\circ$, *a* = -0,68 in Bzl.; $[\alpha]_D^{25} = +43,4^\circ$, *a* = -0,60 in Chlorbenzol. — *Bromcampher*: $[\alpha]_D^{25} = +144,1^\circ$, *a* = -0,50 in Aceton; $[\alpha]_D^{25} = +142,8^\circ$, *a* = -0,47 in Essigester; $[\alpha]_D^{25} = +138,6^\circ$, *a* = -0,48 in A.; $[\alpha]_D^{25} = +125,0^\circ$, *a* = -0,97 in Bzl. — Für *Weinsäureäthylester*, der in Butylalkohol und Isobutylalkohol ein Minimum der Drehung hat, gilt die Beziehung zwischen Drehung und Brechung in Übereinstimmung mit der Theorie nicht; $[\alpha]_D^{25} = +8,47^\circ$ (*p* = 5,3231), = +6,86° (*p* = 59,440), = +7,07° (*p* = 80,990) in Butylalkohol. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1547—67. Nov. [2/10.] 1915. Ardeer. Ayrshire. NOBELS Explos. Factory. Unters.-Abt.)

FRANZ.

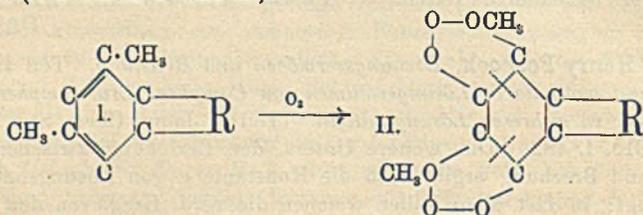
W. Fahrion, *Über die Autoxydation des Kolophoniums*. Vf. weist die Hypothese von PAUL (vgl. Seifensieder-Ztg. 42. 237. 640; C. 1915. I. 1285; II. 790) über die B. von *α*-Pininsäure u. *γ*-Pininsäure, über die B. der *β*-Pininsäure usw. als unbegründet zurück. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 22. 97—98. Nov. 1915.)

SCHÖNFELD.

Edwin Roy Watson und David B. Meek, *Die Natur der Schwingungen, die die Farbe von Farbstoffen hervorrufen*. Die Breite und Unbestimmtheit der Absorptionsbänder von Farbstoffen läßt vermuten, daß sie eine Folge erzwungener

Schwingungen sind. Nimmt man nun an, daß in Farbstoffen die Schwingungen durch Ketten von abwechselnden einfachen u. doppelten Bindungen (Journ. Chem. Soc. London 105. 759; C. 1914. I. 1860) gehen, so müßte in ähnlichen Molekeln die die Farbe hervorrufende Hauptschwingung eine der Länge der Kette proportionale Periode haben. Innerhalb der Grenzen, in denen das Maximum der Absorption genau festgestellt werden kann, wird diese Theorie durch das Verhältnis der Wellenlängen der Maxima von sieben Körperpaaren bestätigt. Diese sind: 4,4'-Tetramethyldiaminobenzhydrol u. 4,4'-Tetramethyldiaminobenzophenon, 6100/3680 = 1,65 = 5/3. — 4,4'-Diaminobenzhydrol u. 4,4'-Diaminobenzophenon, 5640/3414 = 1,65 = 5/3. — Reduziertes Morin u. Morin, 5860/3800 (?) = 1,54 (?). — Reduziertes Quercetin und Quercetin, 6100/3690 = 1,65. — Reduziertes Apigenin u. Apigenin, 5700/3410 = 1,67. — Pyronin-G u. 3,6-Tetramethyldiaminoxanthon, 5480/3861 = 1/41. — 3-Oxyfluoron u. 3,6-Dioxyxanthon, 5040/3810 = 1,32. — Die Absorptionsspektren wurden unter den Bedingungen tiefster Färbung, bei den Basen in verd. HCl, bei den Phenolen in verd. Alkali, untersucht. Die Reduktionsprodd. der Flavone wurden mittels Na-Amalgam und h. alkoh. HCl erhalten. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1567—78. Nov. [16/7.] 1915. Dacca. E. Bengal. Indien. Dacca College.) FRANZ.

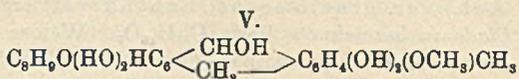
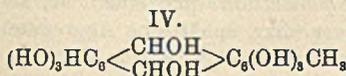
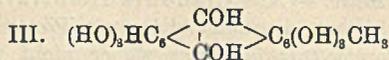
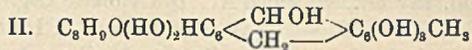
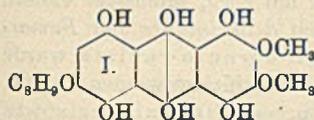
I. J. Rinkes, *Beiträge zur Kenntnis des Bixins*. Vf. hat Bixin nach der Methode von HARRIES mit Ozon behandelt. Unter den Spaltungsprodd. des Methylbixins wurde Methylglyoxal gefunden, wodurch die Formel von VAN HASSELT unterstützt wird (s. Formeln I. und II.).



Experimentelles. Annattopaste wurde mittels Äthylacetat vom Harz befreit. Aus der harzfreien Paste wurde nach VAN HASSELT (Diss. Delft 1910) Monokaliumbixinat und aus letzterem mit Dimethylsulfat Methylbixin dargestellt. Das rohe Methylbixin wird aus Äthylacetat und A. umkrystallisiert und bei 100° getrocknet. Die Ozonisierung des Methylbixins wurde in Chlf.-Lsg. ausgeführt. Nach 12-stünd. Stehen wurden die Ozonide auf 90° erwärmt. Die destillierten Spaltungsprodd. reduzieren FEHLINGSche Lsg. Mit Phenylhydrazin in Essigsäure lieferten sie das Phenylhydrazon des Methylglyoxals. Der Rückstand lieferte mit p-Nitrophenylhydrazin in 50%ig. Essigsäure das Nitrophenylhydrazon des Methylglyoxals. Gleichzeitig hat Acetylierung des Nitrophenylhydrazins stattgefunden unter B. von Acetyl-p-nitrophenylhydrazin, F. 206°. Mit Semicarbazid wurde aus den Spaltungsprodd. Methylglyoxalsemicarbazon gewonnen. (Chemisch Weekblad 12. 996—1000. 6/11. 1915. Bolsward. Chem. Lab. der Reichs-Molkereischule.) SCHÖNFELD.

O. Hesse, *Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile*. 13. Mitteilung. (12. Mitt. s. Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 22; C. 1911. I. 560.) Vf. berichtigt die früher gemachte Angabe (l. c.), daß in mehreren Rocellen dl-Erythrit vorkomme. Der aus Flechten und anderen Kryptogamen erhaltene Zucker ist von dl-Erythrit verschieden. Er kann als Mesoerythrit (i-Erythrit) oder als Treit bezeichnet werden. Der Sitz des Erythrits und des Erythrins ist insbesondere in der Rinde, also in dem sogenannten Pilz der Flechte, während die Gonidien, die sogenannte Alge, u. die Gonidienschicht diese Stoffe nicht enthalten.

Aspicilia calcarea (L.) Kbr. ergab *Erythrin* (nicht *Erythrina*!) und *Erythrit*. *Evernia prunastri* L. enthält, auf Birken, Linden, Buchen oder Buntsandstein gewachsen, nur *Atranorin* und *Evernsäure*, dagegen auf Eichen außer diesen Stoffen etwas *Usninsäure*. — *Evernsäure*. Krystalle aus Aceton, F. 169°. — $\text{KC}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_7$. Krystallisiert aus h., wss. konz. Lsg. wasserfrei. — $\text{NaC}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$. Weiße Nadeln, ll. in h. W. — $\text{Ba}(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_7)_2$. Wetzsteinförmige Krystalle aus W. + A., unl. in k. W. und k. A. — $\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_7)_2$. Farblose Nadeln aus verd. A. — $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_7)_2$. Grünlichweiße mkr. Nadeln, unl. in W. oder verd. A. — $\text{Pb}(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_7)_2$. Weiße Nadelchen. — $\text{AgC}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_7$. Mkr. Prismen. — *Diacetyl-evernsäure*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}_7$. Weiße Krystalle aus A., F. 144°. Gibt in alkoh. Lsg. mit FeCl_3 schwach bräunliche Färbung. — *Everninsäure*. Aus Evernsäure beim Kochen mit verd. Kalilauge unter Luftabschluß, F. 163–164° bei langsamem Erhitzen. Bei 158° beginnende Erweichung. — *Acetyl-everninsäure*, $\text{C}_9\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{O}_4$.



Farblose Prismen aus Bzl., F. 111°. Die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl_3 keine Färbung. — *Mononitroeverninsäure*, $\text{C}_9\text{H}_9(\text{NO}_2)\text{O}_4$. Aus Everninsäure in Eg. mit Salpetersäure bei 30°. Orangerote Nadeln aus W., ll. in A., Ä. u. h. W. Färbt sich über 175° rot, F. 195°; verpufft bei höherer Temp. — *Dinitroeverninsäure*, $\text{C}_9\text{H}_9(\text{NO}_2)_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Aus Everninsäure beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure. Goldgelbe Nadeln mit 1 Mol. H_2O , das bei 110° noch nicht entweicht. Bei höherer Temp. entweicht W., aber fast gleichzeitig verpufft die S., F. 87°. — $\text{KC}_9\text{H}_7(\text{NO}_2)_2\text{O}_4$. Gelbe Nadeln, sehr explosiv. *Evernia furfuracea* (L.) ergab *Evernursäure* u. *Physodysäure*, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_8$. (Weiße Nadeln aus Eg., F. 196°) Die sogenannte *Isidsäure* von ZOPF ist mit letztgenannter S. identisch u. daher zu streichen. *Parmelia caperata* (L.) enthält, auf Linden oder auf Stein gewachsen, *d-Usninsäure*, *Caprarsäure* u. *Caperat-säure*. Auf Eichen gewachsen, enthält sie außerdem noch *Caperin* und *Caperidin*. Die sogenannte *Physodalsäure* von ZOPF ist mit Caprarsäure identisch und daher zu streichen. *Solorina crocea* (L.) Ach. enthält *Mannit*, *Solorinsäure* u. *Solor-säure*. *Solorinsäure* (I.) hat die Zus. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_8 = \text{C}_{23}\text{H}_{19}(\text{OCH}_3)\text{O}_7$, und nicht, wie ZOPF annimmt, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_6$. Gelbe Blättchen aus Eg. oder aus Bzl. + A., F. 202°. *Acetylsolorinsäure* hat die Zus. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}_8$, nicht $\text{C}_{18}\text{H}_{17}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}_6$. — *Mono-benzoylsolorinsäure*, $\text{C}_{24}\text{H}_{21}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O}_8$. Aus Solorinsäure und Benzoesäureanhydrid bei 90–100°. Gelbbraune Nadeln aus Eg. + W., F. 153°; ll. in Chlf., wl. in A., Die alkoh. Lsg. färbt sich mit FeCl_3 dunkelbraunrot; l. in Sodalsg. u. verd. Natron-lauge erst beim Erwärmen. Solorinsäure liefert mit Zinkstaub u. h. Eg. *Solorinol*, $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_7$ (II.). Bräunlichgelbes, krystallinisches Pulver aus verd. Essigsäure, F. 162°, ll. in Eg. Mit Jodwasserstoffsäure liefert Solorinsäure *Solorol*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_7$ (IV.). Gelbbraune, mkr. Blättchen aus Eg., F. 216°, swl. in Bzl., Bzn., Chlf., sl. in h. A. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit FeCl_3 fast schwarz; bei starker Verdünnung bräunlich-violett. *Acetylsolorol* (*Heptaacetylsolorol*?). Gelbbraune Nadeln aus Eg. + W., F. 215°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eg. *Hexaacetylsoloron*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_6\text{O}_8$. Gelbbraune Nadeln, F. 197°; ll. in h. A. und Eg. — *Soloron*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_8$ (III.). Aus vorstehender Acetylverb. durch Verseifung mit verd. Kalilauge. Scharlachrote Nadeln, F. 280°, sl. in A. und verd. Essigsäure. — *Hydrosolorinol*,

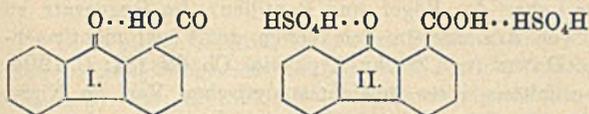
$C_{24}H_{32}O_7$ (V.), findet sich ebenfalls in der genannten Flechte, und zwar hauptsächlich in den Apothecien. Abgerundete, schwarze, in durchscheinendem Licht blaue violette Krystalle aus Ä.; ll. in A., Ä., Chlf. und Aceton. Besitzt keinen F. — *Solorsäure*, $C_{18}H_{18}O_7$. Findet sich in derselben Flechte. Farblose Nadeln aus Eg. + W., F. 205°; ll. in A. Die Lsg. gibt mit Chlorkalk blutrote, mit Eisenchlorid rotviolette Färbung; zll. in Ä., wl. in k. Bzl., l. in w. Sodalsg. Liefert beim Kochen mit Methylalkohol *Betaorcinolcarbonsäuremethylester*, $C_{10}H_{12}O_4$. Farblose Nadeln aus A. Verwittert im Exsiccator, F. 143°. Die alkoh. Lsg. gibt mit Chlorkalk blutrote, mit $FeCl_3$ braunviolette Färbung.

Cladonia macilenta (Ehrh.) Hoffm. enthielt *Coccellsäure*, *Thammolsäure*, eine noch nicht näher untersuchte amorphe S. und *Rhodocladonsäure*. Scharlachrotes, krystallinisches Pulver. Letzteres liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub u. Eg. *Hydrorhodocladonsäure*, $C_{16}H_{14}O_8$. Bläulichschwarzes, krystallinisches Pulver, unl. in Chlf., wl. in k. A. Die violette Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ intensiver violett. Hat keinen F. — *Cladonia tenuis*, Floerke enthielt *d-Usninsäure* und *Fumarprotocetrarsäure*. — Aus *Cladonia fimbriata* (L.) var. *cornuto-radiata* wurde eine S. erhalten, die nicht sicher als *Protocetrarsäure* identifiziert werden konnte. — *Fumarprotocetrarsäure* war sicher nicht vorhanden. — *Cladonia crispata* Ach.) var. *gracilescens* (Rabenhorst) ergab *Squamatsäure* und eine neue, als *Cladonin* bezeichnete Verb. $C_{30}H_{46}O_6$. Weißes Pulver (mkr. sphärische Aggregate) aus Aceton; wl. in sd. Bzl., Chlf. und Ä., zll. in h. A. u. Aceton, unl. in Alkalien. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. Konz. H_2SO_4 färbt rotbraun und löst in der Kälte gelb, beim Erwärmen rotbraun, F. 228°. — *Cladonia condensata* (Floerke) Zopf enthielt *l-Usninsäure*, eine andere, nicht näher untersuchte S. und *Cornicularin*, $C_{22}H_{24}O_5$. Mkr. kugelige Aggregate aus Aceton + W., F. 229 bis 230°. — *Pycnothelia papillaria* (Dufour) var. *molariformis* (Hoffm.) = *Cladonia papillaria* (Ehrh.) var. *molariformis* (Hoffm.) ergab neben *Atranorin* u. *Cladonin* eine mit anderen Stoffen verunreinigte *Proto- α -lichesterinsäure*. Dieselbe geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in *α -Lichesterinsäure*, $C_{18}H_{30}O_5$ (F. 124°) und beim Kochen mit Barytwasser in *Lichestronsäure*, $C_{17}H_{32}O_4$, über. Blättchen aus Eg., F. 82°. — *Cornicularia aculeata* var. *stuppea* Fw. enthielt *Cornicularin*, $C_{18}H_{24}O_5$. Dasselbe gibt in reinem Zustande mit $FeCl_3$ keine Färbung. Aus *Cornicularia aculeata* var. *acanthella* Ach. war früher (l. c.) eine süß schmeckende Verb. $C_{19}H_{26}O_{11}$, die jetzt in farblosen Nadeln erhalten wurde und sich als *Dimannit* erwies, erhalten worden. — *Pertusaria ocellata variosa* Fw. enthielt *Atranorin* u. *Gyrophorsäure*. Für letztere wurde durch Best. des Mol.-Gew. die Formel $C_{33}H_{28}O_{14}$ (nicht $C_{16}H_{14}O_7$) nachgewiesen. Nadeln aus Aceton + W., F. 202° unter Zers. — $C_{32}H_{26}O_{14}K_2$. Krystalle, ll. in W. — Danach hat die oben beschriebene *Solorsäure* offenbar auch die verdoppelte Formel $C_{36}H_{32}O_{14}$. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 92. 425—66. 22/12. [Nov.] 1915. Feuerbach bei Stuttgart.)

POSNER.

A. Hantzsch, *Über die optische Anomalie der Fluorenon- und Allochrysoketon-I-carbonsäure*. Die Tatsache, daß die *Fluorenon- und Allochrysoketon-I-carbonsäure* rot, die Salze und Ester der beiden SS. aber nur gold- bis orange gelb sind (vgl. GOLDSCHMIEDT, Monatshefte f. Chemie 25. 1175; C. 1907. II. 905, und STOBBE. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3384; 48. 441; C. 1915. I. 1170) steht im Widerspruch mit den früheren Beobachtungen des Vfs., daß organische SS. und Ester nicht wesentlich verschieden absorbieren, und daß die Salze niemals schwächer farbig sind, als die freien SS. Die Farbenunterschiede zwischen den beiden SS. u. ihren Estern und Salzen weisen somit auf eine konstitutive Verschiedenheit hin. Die unter Mitwirkung von A. Schwiete vorgenommenen Verss. zur Darst. isomerer Ester, Chloride und Salze (vgl. S. 293) waren hier erfolglos. Da die gelben Lsgg.

dieser Säuren entsprechend den gelben Lösungen der Benzil-o-carbonsäure sicher ketoid und die lactoiden Formen höchstens gelbstichig sein könnten, so können die dunkelfarbigsten SS. nicht Oxylactonformeln besitzen, sondern nur konstitutiv veränderte Formen der echten Ketonsäuren sein. Die Farbvertiefung dieser optisch abnormen SS. wird mit einer intramolekularen Rk. zwischen dem benachbarten Carbonyl und Carboxyl zusammenhängen. Da aber eine Isomerisation zum Oxylactonkomplex infolge der Dunkelfarbigkeit ausgeschlossen ist, so bleibt für die *Fluorenon-1-carbonsäure* nur noch die Formel I. eines inneren Oxoniumsalzes. In Analogie mit Fluorenonnitrat (MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 161; C. 1910. I. 743) wird das Oxoniumsalz durch Lösungsmittel aufgespalten, das deshalb in verd. A. die gelbe Farbe und Absorption echter Ketoester zeigt. Mit dieser Annahme erklärt sich auch, warum die isomere Fluorenon-4-carbonsäure optisch normal, also gelb ist; B. eines Oxonium-



salzes kann hier nicht stattfinden. Die Farbe und Absorption der beiden dunkelfarbigsten SS. wird von der Natur des Lösungsmittels abnorm stark beeinflusst. Die Farbe und Absorption sind in indifferenten Mitteln, wie A., normal und fast identisch mit der der zugehörigen gelben Ketone und Ketoester; mit Zunahme der sauren Natur der Medien nimmt aber die Farbe zu und nähert sich der Farbe der festen SS. Beide SS. werden durch A. oder Chlf. gelb gel., von Essigsäure werden beide mit dunklerer Farbe aufgenommen, und in Trichloressigsäure wird die Fluorenoncarbonsäure zinnoberrot und die Allochrysoketoncarbonsäure bordeauxrot gel. Entsprechend wird auch die Absorption verändert. Die festen dunkelfarbigsten Oxoniumsalze werden also durch indifferente Lösungsmittel zu den echten offenen Ketonsäuren aufgespalten, aber mit zunehmender Acidität der Medien werden sie mit zunehmender Konz. als Oxoniumsalze gel. — Beide SS. erleiden durch konz. H_2SO_4 eine Farbvertiefung. Fluorenoncarbonsäure färbt sich mit H_2SO_4 tief bordeauxrot, Allochrysoketoncarbonsäure braunviolett, worauf beide SS. mit derselben Farbe in Lsg. gehen. Dabei wird auch die Absorptionskurve (s. im Original) zwar verschoben, aber nicht wesentlich gegenüber der der Eg.-Lsg. verändert. Vf. nimmt an, daß in diesen Lsgg. ein Dioxoniumsulfat der Formel II. vorliegt. Auch *Benzoessäure* absorbiert in konz. H_2SO_4 viel stärker, als in anderen Lösungsmitteln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 226—32. 8/1. 1916. [6/12. 1915.]) SCHÖNF.

Physiologische Chemie.

Fritz Schanz, *Zum Farbensinn der Bienen*. Erwiderung auf die Ausführungen von STELLWAAG (S. 254). (Münch. med. Wehschr. 63. 11. 4/1. Dresden.) BORINSKI.

Hugo Mastbaum, *Über Kohlenwasserstoffe in Fischleberölen*. Eine Probe Fischleberöl des Handels enthielt nach Verss. des Vf. beträchtliche Mengen (ca. 83%) unverseifbarer Öle. Dies veranlaßte den Vf., die Leber der in Betracht kommenden Fische (Barroso, dessen jugendliche Exemplare Qualme genannt werden, u. Carcho, dessen Weibchen Paitona heißt) direkt zu untersuchen. Das vom Vf. daraus hergestellte Öl war ziemlich dünnflüssig, fast wasserhell, besaß einen nur sehr wenig fischigen, aber eigentümlich aromatischen, etwa an Harzessenz erinnernden Geruch. Öl vom Barroso, D.¹⁵₁₆ 0,8637, VZ. 15,4, SZ. (als Ölsäure berechnet) 0,097; Öl vom Carcho D.¹⁵₁₆ 0,8711, VZ. 36,7, SZ. 0,165. Danach liefern die Lebern mancher Fische ein Öl, enthaltend 80—90% unverseifbares Öl von der Beschaffenheit der Mineralöle.

Hierin liegt eine starke Stütze für die *Theorie der Erdölentstehung* aus Fischresten. Das aus dem Öl des Carocho abgeschiedene unverseifbare Öl fing bei 205° zu sieden an; bis 330° gingen 70% Destillate über, die anfangs wasserhell waren u. zunehmend gelblicher wurden; der Rückstand im Kolben erstarrte zu einer dunklen, paraffinartigen M. (Chem.-Ztg. 39. 889. 20/11. 1915. Lissabon.) GROSCHUFF.

S. Edlbacher, *Das Vorkommen der Arginase im tierischen Organismus und ihr Nachweis mittels der Formoltitration*. Bei Nachprüfung der Arbeiten CLEMENTIS (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 612; C. 1915. I. 1072) ergab sich folgendes: Die SÖRENSENsche Formoltitration ist ein zuverlässiges Mittel zum Nachweis der Arginase. Die Arginase kommt in keinem anderen Organe als in der Leber vor; sie fehlt in der Leber der Vögel und Reptilien. Im Gegensatz zu CLEMENTI konnte die Ggw. von Arginase in den Nieren der Vögel nicht nachgewiesen werden. KOSSEL u. DAKIN (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 42. 184; C. 1904. II. 959) fanden die Arginase mittels ihres gewichtsanalytischen Verf. in Niere, Thymus und Darmschleimhaut. In diesen Organen läßt sich durch Formoltitration Arginase nicht nachweisen. Es ist bei den Verss. gleichgültig, ob die Organe bluthaltig oder blutfrei sind. Es gelang nicht, durch Zusatz von Serum in unwirksamen Organsuspensionen und Preßsäften Arginasewrkg. zu aktivieren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 95. 81—87. 19/10. [19/7.] 1915. Physiolog. Inst. in Heidelberg.) PFLÜCKE.

Jacques Loeb und Mc Keen Cattell, *Der Einfluß von Elektrolyten auf die Diffusion von Kalium aus der Zelle und in die Zelle*. Embryohaltige Funduluseier wurden in KCl-Lsgg. gebracht, bis das Herz des Embryos zu schlagen aufhörte; alsdann brachte man die Eier in andere Lsgg. u. beobachtete, ob die Herztätigkeit wieder einsetzte. Auf diese Weise wurde ermittelt, daß durch KCl vergiftete Funduluseier sich nicht erholen, wenn sie in dest. W. oder in eine Lsg. von Saccharose gebracht werden, daß sie sich aber erholen, wenn man sie in eine Salzlsg. einbringt oder in dest. W., welchem eine Spur S. zugesetzt ist. Eier, die mehrere Tage in Lsgg. von Nichtelektrolyten gelegen und sich nicht erholt hatten, erholten sich rasch, wenn sie in Salzlsgg. gebracht wurden. Die relative Wirksamkeit der Salze in bezug auf die Wiederbelebung der Herzen wuchs mit der Konzentration (innerhalb gewisser Grenzen) u. mit der Wertigkeit des Anions. — In gewisser Beziehung ist das Verhalten der Eier gegen K analog ihrem Verhalten gegen Neutralrot. Werden mit Neutralrot gefärbte Funduluseier in dest. W. gebracht, so entfärben sie sich nicht; sie geben aber ihre Farbe ab, wenn dem W. eine Spur S. oder etwas Salz zugesetzt wird. — Mit dest. W. vorbehandelte Funduluseier werden viel langsamer von KCl vergiftet als Eier, die sofort aus Meerwasser in KCl-Lsg. überführt werden. (Journ. of Biol. Chem. 23. 41—66. Nov. 1915. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.) HENLE.

Jacques Loeb, *Über die Rolle der Elektrolyten bei der Diffusion von Säure in das Ei von Fundulus*. In der im vorst. Ref. beschriebenen Weise wurde die Einw. von Essigsäure auf Fundulusembryonen in Ggw. und in Abwesenheit von Salzen untersucht. Es zeigte sich, daß Salze die toxische Wrkg. von SS. auf den Embryo hemmen, und daß die hemmende Wrkg. eine Funktion sowohl des Anions wie des Kations ist. Sulfocyanate, Acetate, Sulfate u. Tartrate hemmen sehr stark; Chloride, Bromide und Nitrate weniger; Jodide am wenigsten. Zweiwertige Kationen, wie Ca, Sr u. Mg, hemmen stärker als einwertige Kationen. Die antagonistische Wrkg. der Anionen dürfte darauf beruhen, daß sie die Diffusion der S. durch die Membran hindurch verzögern. (Journ. of Biol. Chem. 23. 139—44. Nov. 1915. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

Jaques Loeb und Hardolph Wasteneys, *Die scheinbare Änderung des osmotischen Drucks des Zellinhalts mit dem osmotischen Druck der umgebenden Lösung.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 21. 223; C. 1915. II. 752.) Der osmotische Druck des Inhalts der Eier von *Fundulus* entspricht einer Gefrierpunktserniedrigung von 0,76°. Der osmotische Druck befruchteter Funduluseier erwies sich gleich dem unbefruchteter Eier. Wird das Ei gewaschen oder in Lsgg. verschiedener Konzentration gebracht, so variiert der osmotische Druck des aus dem Ei ausgepreßten Saftes mit dem der äußeren Umgebung. Die Erklärung dürfte darin liegen, daß die Membran aus Fibrillen besteht, und daß ein Teil der äußeren Lsg. den Maschen des äußeren Teils der Membran anhaftet, ohne aber in das Ei einzudringen. (Journ. of Biol. Chem. 23. 157—62. Nov. 1915. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

D. Wright Wilson, Thornton Stearns und Madge De G. Thurlow, *Das Säure-Basengleichgewicht im Blut nach Parathyreoidektomie.* (Vergl. Journ. of Biol. Chem. 21. 169; C. 1915. II. 723.) Es wurde die Rk. des Blutes parathyreoidektomierter Hunde in der Weise untersucht, daß man die Schwankungen des Wertes der Dissoziationskonstanten des Oxyhämoglobins und den alveolären CO_2 -Druck beobachtete u. die H-Ionenkonzentration des Blutes ermittelte. Die Verss. lehren, daß sich nach Entfernung der Glandulae parathyreoideae ein Zustand von Alkalosis entwickeln kann, welche aber durch die sauren Produkte, die bei der mit der Tetanie verbundenen Muskeltätigkeit gebildet werden, neutralisiert wird. Nach Perioden akuter Tetanie kann Acidosis eintreten. Die periodischen Anfälle scheinen von periodischen Schwankungen im Säure-Basengleichgewicht begleitet zu sein. Wurden den Tieren während der Tetanie Ca-Salze injiziert, so sank der Wert der Dissoziationskonstanten des Oxyhämoglobins u. der alveoläre CO_2 -Druck; eine Wrkg. ähnlich der, welche durch Säurezufuhr hervorgerufen wird. (Journ. of Biol. Chem. 23. 89—121. Nov. 1915. Baltimore. JOHNS HOPKINS University.) HENLE.

D. Wright Wilson, Thornton Stearns und J. H. Janney jr., *Die Ausscheidung von Säuren und Ammoniak nach Parathyreoidektomie.* Es wurden Gesamt-N-, NH_3 -, Säuregehalt und H-Ionenkonzentration des Harns parathyreoidektomierter Hunde bestimmt. Es zeigte sich, daß die Entfernung der Glandulae parathyreoideae bei Hunden gewöhnlich eine plötzliche Abnahme der Säure- und NH_3 -Ausscheidung und ein Absinken des Verhältnisses Ammoniak-N : Gesamt-N und der H-Ionenkonzentration des Harns zur Folge hat. Mit Entw. der Tetanie nimmt die Ausscheidung von SS. und NH_3 zu; gleichzeitig steigt die H-Ionenkonzentration des Harns und der Wert für das Verhältnis Ammoniak-N : Gesamt-N. Die Erscheinungen deuten darauf hin, daß Parathyreoidektomie einen Zustand von Alkalosis zur Folge hat, welcher aber durch die darauf einsetzende Tetanie neutralisiert wird. Nach akuter oder chronischer Tetanie kann Acidosis eintreten. (Journ. of Biol. Chem. 23. 123—37. Nov. 1915. Baltimore. JOHNS HOPKINS University.) HENLE.

William Küster, *Über den Chemismus der Bildung des Gallenfarbstoffs aus der eisenhaltigen Komponente des Blutfarbstoffs.* Ein Bericht über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete, schließend mit einem Hinweis auf die noch zu erreichenden Ziele. (Arch. der Pharm. 253. 457—97. 11/12. 1915. u. 8/1. 1916. [14/10. 1915.]) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

K. A. Weithofer, *Beiträge zur Kenntnis fossiler Kohlen.* (Montanistische Rundschau 7. 107—10. 10/2. 1915. 133—42. 1/3. 1915. — C. 1914. II. 587.) ETZOLD.

Ed. Donath, *Die Unterscheidung der Mineralkohlen vom technischen und bergrechtlichen Standpunkte.* Vgl. knüpft an die oben angeführte Arbeit WEITHOFERS an und führt aus, daß sowohl Geologen wie Chemiker in großer Zahl zugeben u. dafür eintreten, daß Steinkohlen und Braunkohlen verschiedene Dinge sind. Wenn sich auch die Braunkohlen nach geologischen Zeiträumen einmal hinsichtlich ihrer presentariischen Zus. den Steinkohlen nähern mögen, so braucht der Techniker bereits jetzt eine geeignete Diagnose zur Unterscheidung von Braun- und Steinkohle, wahl er ja die beiden wirtschaftlich ganz verschieden verwerten kann. Eine für die Technik hinreichende Unterscheidung der Stein- und Braunkohlen wird in der nächsten Zukunft besonders notwendig und wichtig, da man mehr und mehr dazu übergehen wird, alle Kohlen Entgasungs- oder Destillationsprozessen zu unterwerfen. (Montanistische Rundschau S. 1—6. 1/1. 32—37. 16/1. Brünn.) ETZOLD.

Wallace E. Pratt, *Petroleum und dessen bituminöse Rückstände in Leyte.* In der Gegend von Villaba kommt an leicht zugänglichen Stellen fl. Petroleum und der bituminöse Rückstand von solchem vor. Das Petroleum scheint aus dem unteren oder obersten Vigosechiefer zu stammen, steigt aber bis in quartäre Gesteine hinauf, das Bitumen findet sich in einem Tontuff (Canguinsa). Aus demselben Horizont und denselben 200 m mächtigen Sediementen wird das Handelspetroleum auf Sumatra, Formosa und in Japan gewonnen. Das Petroleum enthält Paraffin und verschiedene aromatische Öle (Analyse im Original). Ein bituminöser Kalkstein (Asphalt) dürfte sich zur Straßenpflasterung eignen, das reine Bitumen für andere Zwecke Verwendung finden. (The Philippine Journal of Science 10. 241 die 276. Juli 1915. Bureau of Science, Manila.) ETZOLD.

Klaus Hirtz und Erich Kasper, *Zur angewandten Konstanz der Mineralquellen.* Auf Grund jahrelanger Prüfung des chemischen Verhaltens von Mineralquellen mit dem Vgl. die Lehre von deren Konstanz für unzulässig. Hauptsächlich werden die Mineralquellen durch das Grundwasser beeinflusst, es sei tief- und hochgelegte Quellen zu unterscheiden. Bei dem ersteren ist, solange gute Abdeckung vorhanden ist, die Zus. konstant und im allgemeinen gleichmäßig und dies um so mehr, um je größerer Tiefe das Mineralwasser kommt oder je tiefer die Passung hinabreicht, wenn nicht durch Spalten und Klüfte das Oberwasser seinen Druck in die Tiefe ausüben kann. Als Beispiel für tiefgelegte, vom Grundwasser vollständig unabhängige Mineralwasser werden Zahlen für den Wiesbadener Kesselbrunnen von 1847 bis 1908 und für den 1881 in einer Tiefe von 29,7 m erschlossenen Groden Sprudel zu Neuenahr angeführt. Die hochgelegten, vom dem vorstehenden selbstverständlich nicht so weit abgegrenzten Quellen zeigen je nach Art, Alter oder Schichtung der Passung mit zunehmendem Grundwasserstand entweder erhöhte Schüttung und erhöhte Konzentration oder erhöhte Schüttung und abnehmende Konzentration. Es handelt sich hier meist um nicht gleichmäßig geschlossene Wasserleiter, wahren um Summen von mehr oder weniger ergiebigen, verschieden zusammengesetzten und verschieden beeinflussten Schichten. Die Unterschiede treten dann am schärfsten hervor, wenn das relative Verhältnis der in der Mineralquelle vorhandenen Feststoffe festgestellt wird, indem man einen Bestandteil als Einheit nimmt und auf ihn die übrigen bezieht. Durch häufige Wä-

derholung erhält man dann Verhältniszahlen für den Wechsel in der Zus. des W., und zwar nicht nur für die ganze Konzentration, sondern auch für das relative Verhältnis der einzelnen Bestandteile. Daß der Barometerstand die Schüttung beeinflusst, ist längst bekannt, weniger bekannt aber ist, daß er unter Umständen auch das Verhältnis der einzelnen gelösten Bestandteile beeinflusst (als Beispiel wird eine graphische Darst. für den Lamscheider Stahlbrunnen gegeben). Die Hauptbeeinflussung der Schüttung geht von dem Grundwasser u. damit in letzter Instanz von dem Meteorwasser aus, u. zwar so, daß die Schwankungen im Grundwasserstand sich eine Zeit später beim Mineralwasser in der Konzentration zeigen. Unterss. von den hier angegebenen Gesichtspunkten aus sind von der größten Bedeutung für die Wertschätzung einer Quelle u. deren therapeutische Verwendung. Der Mediziner muß nicht nur die Beschaffenheit des Mineralwassers kennen, sondern auch über dessen Veränderungen auf dem Laufenden erhalten werden. (Ztschr. f. prakt. Geologie 23. 122—26. Aug.—Sept. 1915. Wiesbaden-Gießen.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Bud. Wegscheider, *Theorie der acidimetrischen Indicatoren*. Es wird die Theorie des Farbumschlags der Indicatoren unter der Voraussetzung entwickelt, daß undissoziierte Verbb. und gleichkonstituierte Ionen gleichgefärbt sind, und der Farbwechsel auf einer Konstitutionsänderung beruht. Insbesondere werden auch Formeln für den Gehalt der Lsg. an freier S. oder freier Base bei bestimmten Wasserstoffionen- und Indicatorkonzentrationen für den Wasserstoffionengehalt beim Äquivalenzpunkt für starke SS. und Basen und für die Indicatorkonzentrationen gegeben, die angewendet werden müssen, um genau auf den Äquivalenzpunkt (Punkt, bei dem äquivalente Mengen von S. und Base in der Fl. sind) zu titrieren.

Handelt es sich um einfarbige Indicatoren, so verhalten sich ideale Indicatoren (d. h. solche, bei denen die eine Form nur in ionisierter, die andere nur in nicht-ionisierter Form auftritt) wesentlich anders als nichtideale. Bei idealen Indicatoren wächst die Empfindlichkeit fortwährend mit der Indicatorkonzentration, bei nicht-idealen dagegen tritt bei bestimmten Indicatorkonzentrationen ein Maximum der Empfindlichkeit auf. Nichtideale Indicatoren verhalten sich ungünstiger als ideale. Nur bei der Titration auf den Äquivalenzpunkt wird der Vorzug der idealen Indicatoren gering. Für die Berechnung aller Erscheinungen genügt die scheinbare K . und die K . der farbigen Form; diese beiden Konstanten können immer ermittelt werden. Für die Titration auf den Äquivalenzpunkt eignen sich in alkal. Lsg. gefärbte Indicatorsäuren oder in saurer Lsg. gefärbte Indicatorbasen besser als in saurer Lsg. gefärbte Indicatorsäuren oder in alkal. Lsg. gefärbte Indicatorbasen.

Zweifarbige Indicatoren können sich verschieden verhalten. Behandelt werden typische zweifarbige Indicatoren, d. h. solche, bei denen auf einen bestimmten Farbton (unabhängig von der Farbstärke) titriert werden kann. Ihr Verhalten läßt sich völlig durch die scheinbare K . darstellen. Ideale und nichtideale zweifarbige Indicatoren verhalten sich gleich.

Die sämtlichen Gleichgewichtskonstanten eines nichtidealen Indicators (Dissoziationskonstanten der beiden Formen und Umlagerungskonstante) können mittels der üblichen chemischen und optischen Methoden nur bestimmt werden, wenn man Spektralbezirke ausfindig machen kann, in denen nur je eine Form absorbiert. Der Nachweis, daß diese Bedingung erfüllt ist, wird aber bei zweifarbigen Indicatoren schwer zu führen sein. Es ist daher bei nichtidealen einfarbigen Indicatoren neben der scheinbaren K . nur die K . der farbigen Form, bei zweifarbigen Indicatoren

nur die scheinbare *K.* mittels der üblichen Methoden mit Sicherheit bestimmbar. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 641—80. 23/12. [21/7.] 1915. Wien. I. Chem. Univ.-Lab.)

BYK.

K. Feist, *Zur Bestimmung von Oxychlorid und freier Salzsäure in Ferrichloridlösungen.* Die Thiosulfatrk. des D. A.-B. wird stets, wenn nicht viel HCl im Überschuß ist, entsprechend der Natur des Eisenchlorids, Oxychlorid und freie HCl anzeigen. Immerhin ist die Rk. rasch ausführbar und hat für den Geübten einen gewissen Wert. Die darauf gegründete quantitative Bestimmungsmethode von ROMJN (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 25. 142; C. 1915. II. 52) gibt unter Zugrundelegung eines normalen Präparats über den Säuregehalt des Eisenliquors Aufschluß. Es dürfte sich aber empfehlen, nachdem die Eisenchloridlg. sich sonst als rein erwiesen hat, im Anschluß an die Eisenbest. eine Chlorbest., die eine exakte Beurteilung des Präparats ermöglicht, in das D. A.-B. etwa in folgender Form aufzunehmen: 5 cem der Mischung (5 g : 100 cem) werden mit 1 cem HNO₃, 20 cem W. und 20 cem $\frac{1}{10}$ -n. Silberlg. versetzt, worauf der Überschuß an letzterer durch $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanlg. zurücktitriert wird. Hierzu sollen 6,4—6,9 cem erforderlich sein. Drei vorschriftsmäßige Eisenchloridlgg. zeigten die D.¹⁵ 1,2857, 1,285, 1,286, während das D. A.-B. eine D. von 1,280—1,282 vorschreibt. (Arch. der Pharm. 253. 451—56. 11/12. [12/10.] 1915.)

DÜSTERBEHN.

E. Rupp und **F. Lehmann**, *Über ein neues Verfahren der Jodbestimmung in organischen Präparaten.* Das Verf. besteht darin, die organische Substanz in Ggw. von AgNO₃ durch KMnO₄ und konz. H₂SO₄ zu zerstören, wobei Cl und Br entweichen, während das J als Silberjodat gebunden wird. Letzteres wird durch Ferrosulfat zu Jodid reduziert u. das überschüssige AgNO₃ sodann durch Rhodanmonium zurücktitriert. — In einem Kjeldahlkolben von etwa 500 cem Rauminhalt werden 20 cem konz. H₂SO₄ u. 25 cem $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃-Lsg. gemischt. Die Fl. wird so lange erbitzt, bis der Kolben sich mit weißen Schwefelsäuredämpfen anfüllt. Nach dem Erkalten fügt man 2,5 g fein pulverisiertes KMnO₄ hinzu u. läßt dann die in einem Glaseimerchen genau abgewogene Substanz in das Oxydationsgemisch hinabgleiten. Tritt beim Umschwenken keine lebhaft Gasentw. ein, so gibt man sofort 5 cem W. hinzu, anderenfalls wartet man hiermit, bis die anfängliche Rk. annähernd beendet ist. Nach dem Wasserzusatz schüttelt man 1—2 Minuten kräftig durch und läßt alsdann die Mischung 15 Minuten unter häufigem Umschwenken stehen. Nunmehr erhitzt man den Kolben mit eingehängtem Trichter in schräger Richtung anfangs schwach, bis die Fl. sd., dann stark. Durch öfteres Drehen des Kolbens bewirkt man, daß die in dem Halse sich kondensierenden Dämpfe verspritzte Substanz u. Braunsteinteilchen wieder hinabspülen. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis das MnO₂ bis auf geringe Reste zers. u. eine tiefblau gefärbte Lsg. entstanden ist. Alsdann läßt man vollständig erkalten, übergießt das Reaktionsprod. in raschem Guss mit einer frisch bereiteten Lsg. von 5 g krystallisiertem FeSO₄ in 100 cem W. und schüttelt einige Minuten lang kräftig durch, bis das AgJ sich käsig abgeschieden hat u. die überstehende Fl. ganz klar geworden ist. Jetzt spült man den Kolbeninhalt in ein geräumiges Becherglas, wäscht mit 20—30 cem W. in kleinen Mengen nach u. titriert nach dem Erkalten den Silberüberschuß mit $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanlg. zurück.

Zur Jodbest. im Aiol kann man die obige Methode etwas vereinfachen. 0,5 g Aiol werden mit 20 cem 25%ig. HNO₃ und 20 cem $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃-Lsg. 2—3 Minuten lang gekocht. Darauf verd. man mit 50 cem W., läßt erkalten, fügt zur Oxydation etwa gebildeter HNO₂ etwas KMnO₄ hinzu, nimmt den Überschuß an KMnO₄ mit etwas FeSO₄ wieder weg u. titriert den Silberüberschuß mit $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanlg. Hierzu sollen nicht mehr als 12,1 cem (= 20% J) verbraucht werden

(Arch. der Pharm. 253. 443—51. 11/12. [11/10.] 1915. Königsberg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Carl Neuberg, *Über Farbenreaktionen der 3-Kohlenstoffzucker und des Methylglyoxals*. Frühere Untersuchungen Vfs. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1901. 270; C. 1901. I. 1017) sind erweitert worden. (Vgl. auch S. 93.) A) *Farbenreaktionen des Glycerinaldehyds*. α) Orcinprobe. d-, l-Glycerinaldehyd gibt, wie früher (l. c.) gezeigt, bei der üblichen Ausführung der Reaktion (angegeben in NEUBERG, Der Harn, S. 335—45) eine positive Rk.; es entsteht ein weißes Kondensationsprod., das sich bei weiterem Erwärmen grün färbt und grün in Amylalkohol löst. Je nach der Art des Erhitzens, namentlich bei mehrminütigem Kochen der verd. Aldehydsg. (1%ig. und weniger) mit den Reagenzien u. bei nicht sofortigem Ausziehen mit Amylalkohol erhält man auch violette bis bräunliche Farbentöne, die in Amylalkohol den typischen Streifen zeigen, der 30 Stdn. beständig ist. Ein Körnchen fester Glycerinaldehyd, gel. in 3 ccm Eg., gibt mit Orcin und 3 Tropfen rauchender HCl anfangs eine rote Lsg., die den Absorptionsstreifen nicht sehr kräftig gibt und dann einen dunkelbraunen Nd. absetzt. — β) Verhalten zu Phloroglucin. Damit und mit HCl entsteht das bekannte weiße Kondensationsprod., das bei längerem Erhitzen blaugrau bis braun wird; unl. in Amylalkohol. Ein Körnchen fester Glycerinaldehyd gel. in 2,5 ccm Eg. und erhitzt mit Phloroglucin und 3 Tropfen HCl (D. 1,18) gibt eine klare, rotbraune Lsg. mit einem Absorptionsstreifen im Grün. — γ) Verhalten zu Resorcin. Eine typische Resorcinprobe tritt nicht ein. — δ) Verhalten zu Nitroprussidnatrium. Eine typische Rk. tritt nicht ein.

B) *Farbenreaktionen des Dioxyacetons*. α) Orcinprobe. Eine 1%ig. wss. Lsg. des Dioxyacetons gibt beim Erwärmen mit wenig festem Orcin u. 2—3 ccm rauchender HCl Grünfärbung; bei sofortigem Schütteln mit Amylalkohol färbt sich dieser grün und zeigt schwach den typischen Orcinstreifen. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. wird die Färbung des Amylalkohols olivbraun, der Streifen wird schwächer u. ist am nächsten Tage verschwunden. Erwärmt man die Lsg. etwas länger (mindestens 3 Min.), so entsteht ein grünlichweißer Nd., der sich schmutzig rotbraun in Amylalkohol löst; diese Lsg. zeigt Totalabsorption in Blau, aber keinen typischen Streifen. Am nächsten Tage ist die Färbung dunkelbraun, u. es zeigt sich nach Verdünnen mit Amylalkohol schwach wieder ein Absorptionsstreifen zwischen C und D. Bei Ausführung der Probe mit festen Stoffen in Eg. und mit HCl, wie A β , entsteht eine klare, blaugrüne Lsg., die den typischen Streifen zeigte und in etwa $\frac{1}{4}$ Stde. verblaßt unter allmählichem Verschwinden des Absorptionsstreifens u. Braungelbfärbung der Amylalkoholschicht. — β) Verhalten zu Phloroglucin. 2,5 ccm 1%ig. Dioxyacetonslg. geben, mit wenig festem Phloroglucin u. HCl erwärmt, eine violettstichige Fl. mit Absorptionsstreifen im Gelb. Bei längerem Erwärmen entsteht ein Nd., der sich in Amylalkohol rotbraun löst; im Gelb ist wieder ein nach 10 Stdn. noch unveränderter Streifen vorhanden. Das Ausschütteln mit Amylalkohol muß sogleich beim Bilden des Nd. geschehen. Mit überschüssigem Phloroglucin entsteht ein weißgelbes Prod., bräunlich l. in Amylalkohol ohne Streifen. Bei Ausführung der Rk. mit den festen Stoffen in Eg. und Zugabe von 3 Tropfen rauchender HCl entsteht eine kirsch- bis blaurote Lsg., die beim Verdünnen mit Eg. ein starkes Band im Grün zeigt, das nach 24 Stdn. noch unverändert vorhanden ist. — γ) Verhalten zu Resorcin. Wird die Probe in Lsg. unter Zusatz des gleichen Raunteiles 12%ig. HCl ausgeführt, so entsteht ein gelbroter Farbstoff, der in Amylalkohol granatrot bis himbeerfarben l. ist; breites, nach 24 Stdn. unverändertes Band im Grünblau. Bei Ausführung der Rk. in Eg. mit festen Stoffen und konz. HCl erhält man eine rote Lsg., dann einen roten Nd., l. in Amylalkohol

Absorptionsband im Blaugrün. — δ) Verhalten zu Nitroprussidnatrium. 2 ccm 1%ig. Lsg. geben mit wenig gesättigter Nitroprussidnatriumlsg. und NaOH Braun- bis Gelbrotfärbung, die mit Essigsäure olivgrün, dann hellgrün wird. Wird an Stelle der Lauge Piperidin oder Diäthylaminlsg. verwendet, so wird die Lsg. etwas stärker gelb u. mit Essigsäure grünstichig blau.

C) *Farbenreaktionen des Methylglyoxals.* α) Verhalten zu Orcin. Eine 1%ig. Lsg. gibt mit etwas Orcin und rauchender HCl einen gelbweißen Nd., gelblich l. in Amylalkohol, kein Streifen. Mit wasserfreiem Methylglyoxal in Eg. angestellt, gibt die Probe eine bräunliche Lsg. ohne Streifen. — β) Verhalten zu Phloroglucin. Die wie üblich angestellte Rk. gibt einen gelbweißen Nd., braungelb l. in Amylalkohol, kein Streifen. Mit wasserfreiem Methylglyoxal in Eg. gelbbraune Lsg., kein Streifen. — γ) Verhalten zu Resorcin. Bei der üblichen Anstellung der Rk. tritt Gelbfärbung ein; der Amylalkoholauszug ist gelbrot, ohne scharfen Absorptionsstreifen. Nimmt man 0,15 g 100%ig. Methylglyoxal, festes Resorcin u. 3 ccm 12%ig. HCl, so entsteht Rotfärbung, später Trübung; der Amylalkoholauszug ist rosarot, Band im Grün. — δ) Verhalten zu Nitroprussidnatrium In üblicher Weise angestellt (vgl. B δ) entsteht tiefrote Färbung, die auf Zusatz von Essigsäure violett wird. Nimmt man für NaOH Diäthylamin- oder besser Piperidinlsg., so entsteht Violettfärbung, die mit Essigsäure stahlblau wird. Mit *Methylglyoxalacetal* erhält man bei beiderlei Ausführung der Rk. stark violette Töne, die mit Essigsäure Violettblau geben.

D) *Zur Frage der Bildung von Furfurol aus den Triosen und Methylglyoxal.* Es gelingt beim trockenen Erhitzen größerer Mengen, etwa 2 g, von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton Anilinacetatpapier rötende Dämpfe zu entwickeln. Massenhaft entstehen dabei aber andere brenzliche Prodd., die kein Furfurol sind. Die Rk. ist ersichtlich von ganz anderer Größenordnung als etwa bei den Hexosen; Kondensation zweier Triosenmolekeln zum 6-Kohlenstoffzucker tritt hierbei offenbar nur in ganz geringem Umfange ein. Auf keine Weise ist es gelungen, aus Methylglyoxal auch nur Spuren Furfurol zu erhalten. Es ist unzulässig (vgl. Vf., l. c.), die Farbenproben von Zuckern als „Furfurolproben“ zu bezeichnen, da sich Furfurol ganz anders verhält. Die ungleichen Rkk. des Glycerinaldehyds, Dioxyacetons und Methylglyoxals zeigen auch, daß hier Furfurol als Farbstoffbildner nicht in Frage kommt.

Mittels der Farbenrkk. kann Glycerinaldehyd dadurch von Dioxyaceton unterschieden werden, daß nur letzteres eine positive Phloroglucinrk. gibt. Beide Triosen geben eine positive Orcinprobe. Von Pentosen u. Glucuronsäure ist der Glycerinaldehyd durch das Ausbleiben der Färbung mit Phloroglucin zu unterscheiden. Weiter reagiert nur Dioxyaceton typisch mit Resorcin. Methylglyoxal gibt weder eine Orcin- u. Phloroglucin, noch eine ganz typische Resorcinprobe. Dagegen gibt es mit Nitroprussidnatrium kräftige Rotfärbung; Glycerinaldehyd und Dioxyaceton reagieren damit ganz abweichend. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1915. 679—85. 12/1. Berlin-Dahlem. Chem. Abt. d. Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therapie.)
RÜHLE.

Ernst Fischer, *Zur zollamtlichen Untersuchung fetter pflanzlicher Öle mittels des Aräometers.* Die Unterss. des Vfs. führten zu folgenden Ergebnissen: Die *Oberflächenspannung* der für die Zollabfertigung in Betracht kommenden fetten pflanzlichen Öle ist fast die gleiche; die *Capillaritätskonstante* beträgt im Mittel 3,58, entspricht der der schweren Mineralöle; für alle derartigen Öle kann dasselbe Aräometer verwendet werden. Die Ausdehnung ist so wenig verschieden, daß beim Abweichen von der Normaltemp. derselbe Reduktionsfaktor genügt. (Chem.-Ztg. 39. 975—77. 22/12. 1915. Kais. Normaleichungskommission.)
JUNG.

S. Nagasaki, *Über die Bestimmung kleiner Zuckermengen im Harn*. Normaler menschlicher Harn enthält neben Glucose einen wahrscheinlich zu den Disacchariden gehörenden, von BAISCH und LEMAIRE als Isomaltose betrachteten Zucker und eine dextrinartige Substanz; bei Wöchnerinnen noch Lactose. Um nun geringe Schwankungen im *Glucosegehalt des normalen Harnes* feststellen zu können, bestimmt Vf. die reduzierende Kraft des Harnes nach der Methode von S. R. BENEDICT (vgl. Journ. of Biol. Chem. 9. 57; C. 1911. I. 1251) vor und nach der Vergärung mit der von KLUYVER aus Bierhefe isolierten *Torula monosa*, welche nur Monosen angreift: Zu 10 cem BENEDICTscher Kupferlsg. wird der zu untersuchende Harn aus der Bürette unter Erwärmen langsam hinzugegeben, bis die Färbung der Kupferlsg. vollständig verschwunden ist. Zur Reduktion von 10 cem Kupferlsg. sind 20 mg Glucose nötig. Alsdann werden 100 cem Harn in einem sterilisierten Kolben unter Watteverschluß 10 Minuten lang gekocht, nach Abkühlung mit einer ziemlich großen Platinöse einer Agarkultur von *Torula monosa* geimpft und 24 Stdn. bei ca. 30° vergoren. Nach Auffüllen auf 100 cem und Filtrieren wird mit Kupferlsg. titriert. Die Abnahme des Reduktionsvermögens gibt dann den wahren Glucosegehalt. Unzuverlässig waren die Resultate bei schon in alkal. Gärung befindlichem Harn. Ggw. von Milchzucker u. Rohrzucker beeinträchtigen die Genauigkeit der Methode nicht. Mit dieser Methode läßt sich auch der *Isomaltose-* und der *Harndextrin*gehalt bestimmen. Beim Kochen des vergorenen Harnes mit 2%ig. Citronensäure wird die Isomaltose invertiert. Durch abermalige Vergärung mit *Torula* läßt sich der Gehalt an Isomaltose, als Glucose berechnet, bestimmen. Durch Kochen des einmal vergorenen Harnes mit 1%ig. HCl ca. 10 Minuten lang u. darauffolgendem Titrieren mit Kupferlsg. wird der Gehalt an Isomaltose + Dextrin erhalten. — Nach Einnehmen von 25, 50 u. 100 g Glucose wurde die Glucoseausscheidung erhöht gefunden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 95. 61 bis 77. 19/10. [10/7.] 1915. Physiolog. Lab. d. Univ. Utrecht.) PFLÜCKE.

A. Bolland und A. Krausz, *Über die Anwendbarkeit von Trockenhefe für die Untersuchung von Harnzucker*. Bei Harnzuckerbest. mittels der Gärungsprobe muß die Hefe täglich auf Gärfähigkeit und auf Selbstgärung untersucht werden. Diesen Übelständen kann abgeholfen werden durch Anwendung von haltbarer *Trockenhefe*. Die mit einer Trockenhefe der Preßhefefabrik RUDOLF ADLER, Wien II., durchgeführten Verss. ergaben folgendes: Für die Gärungsprobe im EINHORNschen Gärungsröhrchen sollen 0,5 g Trockenhefe angewendet werden. Die Gärung ist nach 15—20 Stdn. beendet; Selbstgärung tritt in dieser Zeit nicht ein. Acetonhaltiger Zuckerharn hindert die Gärung nicht. Es genügt, bei Einlieferung der Hefe festzustellen, daß sie Gärkraft besitzt und keine Selbstgärung zeigt, und die Best. von Monat zu Monat nachzuprüfen. (Chem.-Ztg. 39. 947—48. 11/12. 1915. K. K. Reservespital Trencsén.) SCHÖNFELD.

S. E. C. Bosch, *Permangan- (oder Urochromogen-)reaktion und Diazoreaktion*. Die Unters. von ca. 1000 Urinen ergab, daß die Diazork. nie vorkam, ohne die Permanganrk., daß aber unter den schwer tuberkulösen Patienten die positive Permanganrk. mehr als zweimal so oft angetroffen wurde als die positive Diazork. In prognostischer Hinsicht zeigten sich beide Rkk. gleich zuverlässig. (Dtsch. med. Wochenschr. 42. 17—18. 6/1. Amsterdam. WILHELMINA-Hospital.) BORINSKI.

J. Herzog, *Kurze Notiz zur Gehaltsbestimmung organischer Silberpräparate*. Vf. bestätigt die Angabe von F. LEHMANN (Arch. der Pharm. 253. 42; C. 1915. I. 577), wonach von den l. c. aufgezählten Methoden keine Vorzüge vor dem Permanganatverf. von RUPP und MARSCHNER (Apoth.-Ztg. 27. 887; C. 1912. II. 2150)

besitzt. Empfehlenswert dürfte es sein, die Originalangaben als allgemeine Vorschrift für sämtliche Silberpräparate gelten zu lassen u. für jedes einzelne Präparat die geeignetste Menge an Silberpräparat und KMnO_4 im Laufe der wiederholten Bestat. festzustellen. Bei der Unters. chloridhaltiger Präparate, bei denen das Erhitzen des Präparates mit H_2SO_4 in einem geräumigen Erlenmeyerkolben stattfinden soll, zieht Vf. einen Kjeldahlkolben vor. (Arch. der Pharm. 253. 441—42. 11/12. [9/10.] 1915. Berlin. Lab. d. Hageda.)

DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

V. Hölbling, *Bericht über die Fortschritte auf den Hauptgebieten der anorganisch-chemischen Großindustrie.* (Chem. Ind. 38. 340—60. Aug. u. 388—410. Sept. 1915.)

JUNG.

Bruno Wäser, *Die anorganische Großindustrie.* Fortschritte in den Jahren 1913 u. 1914. (Chem.-Ztg. 39. 741—43. 2/10. 750—54. 6/10. 782—85. 16/10. 848—49. 6/11. 886—89. 20/11. 902—6. 27/11. 915—17. 1/12. 934—35. 8/12. 957—61. 15/12. 967—69. 18/12. 977—79. 22/12. 988—89. 25/12. 1915.)

JUNG.

Victor Schmah, *Über den Einfluß heißer Abwässer auf die Dichtungen von Steinzeugrohren und über die Eigenschaften geeigneten Muffenkittes.* Ein für Steinzeugrohrdichtungen geeigneter Muffenkitt muß folgende Eigenschaften besitzen. Der knetbare Zustand, für dessen Feststellung eine einfache Methode angegeben wird, soll höher als 50° liegen. Dabei darf der Kitt bei $+8$ bis 10° noch nicht spröde sein. Ein Zusatz von mineralischen Stoffen ist schädlich. Bei Verwendung eines derartigen Muffenkittes kann man von der üblichen Einschränkung, daß Abwässer, die in das städtische Kanalnetz geleitet werden, nicht wärmer als 35° sein dürfen, absehen. (Gesundheitsingenieur 38. 618—20. 25/12. 1915. Uelzen.)

BORINSKI.

Herm. Ley, *Beitrag zur Zinnphosphaterschwerung der Seide. II.* Im Anschluß an seine frühere Arbeit (Chem.-Ztg. 36. 1405; C. 1913. I. 1475) hat der Vf. die Waschwässer u. Schwingwässer der einzelnen Phasen der *Zinnphosphaterschwerung der Seide* untersucht. Bei dem Waschen nach dem Pinken nimmt ein Teil des W. an dem Erschwerungsprozeß teil, indem das im Seideninneren sitzende Chlorzinn durch W. gespalten wird. Die Waschwässer von Phosphat und die Absäurebäder haben dagegen nur reinigenden Charakter. Die Unterss. der Schwingwässer vom Zentrifugieren zeigen, daß erhebliche Mengen von Spaltungsprodd. erst durch das Ausschwingen aus der Seide entfernt werden. Die Waschwässer nach dem Phosphatieren enthalten kein Ätznatron. Die *Heermannsche Theorie des Phosphatierprozesses* (Chem.-Ztg. 35. 829; C. 1911. II. 917) läßt sich damit nicht in Einklang bringen. (Chem.-Ztg. 39. 973—75. 22/12. und 986—87. 25/10. 1915. Elberfeld.)

JUNG.

W. Moeller, *Kaliabwässer und Lederindustrie.* Vf. bespricht an Hand eines Einzelfalles, eines Gutachtens von PAESSLER, von Mitteilungen DUNBARS (vgl. S. 122) und eigener Unterss. die schädlichen Einww., die mit Kaliabwässern verunreinigtes W. auf die Gerbung in jedem Abschnitte des Gerbvorganges ausübt. (Collegium 1915. 373—82. 2/10.; 417—26. 8/11. 1915. Hamburg.)

RÜHLE.

W. Fahrion, *Zur Theorie der Lederbildung. III.* (II. vgl. Collegium 1915. 332; C. 1915. II. 989.) Vf. legt aus Anlaß der Erwiderung MOELLERS (S. 39) nochmals seine Einwendungen gegen MOELLERS Theorie dar. Vf. läßt neben der che-

mischen Rk. auch andere physikalischen und physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Gerbung gelten und behauptet nur, daß der letzte Vorgang, der die Hautfaser endgültig in Leder überführt, chemischer Art ist, während MOELLER die rein physikalische Auffassung der Gerbung vertritt. Der Hauptgrund, der MOELLERS Theorie für Vf. bis jetzt unannehmbar macht, ist der, daß sie nicht die Wasserbeständigkeit des Leders zu erklären vermag. Eine solche grundlegende Änderung der Eigenschaften ist nur auf chemischem Wege möglich. (Collegium 1915. 409 bis 413. 8/11. [20/10.] 1915.)
RÜHLE.

Patente.

Kl. 6b. Nr. 290075 vom 14/1. 1914. [2/2. 1916].

Ernst Hinterlach, München, *Verfahren zur Herstellung von alkoholarmen Bieren durch Mischen eines konsumreifen Bieres mit einem unvergorenen Biere*. Die Mischung wird bei niedriger Temp. bis zur Reife gelagert und sodann in üblicher Weise nach Filtrieren abgefüllt und event. pasteurisiert.

Kl. 8i. Nr. 289906 vom 26/6. 1914. [25/1. 1916].

Rudolf Franz, Berlin, *Verfahren zur Entfernung von Zeichentusche aus Pausleinen*, gekennzeichnet durch Verwendung einer aus Alkohol, Salicylsäure u. Chlor, bezw. Hypochloriten bestehenden Mischung.

Kl. 8m. Nr. 289875 vom 13/3. 1914. [21/1. 1916].

(Die Priorität der italienischen Anmeldung vom 18/3. 1913 ist beansprucht.)

Paolo Caminada, Castellanza, und **Pietro Ruggeri**, Gallarate, Italien, *Verfahren zur Erzeugung von Färbereffekten bei im Stück zu färbenden Geweben aus pflanzlicher Faser*, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil der Gewebefäden vor der Verwebung wenigstens an ihrer Oberfläche direkt in Nitrocellulose umwandelt und gewünschtenfalls zur Erzielung noch besonderer Wrkgg. diese oberflächlich umgewandelten Fäden oder Fasern mit besonderen Bädern behandelt, um sie bei dem Färben im Stück unanfärbbar zu machen.

Kl. 8m. Nr. 289908 vom 5./8. 1913. [21/1. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 275570; frühere Zus.-Patt. 278103 und 283716; C. 1915. I. 1031.)

R. Wedekind & Co. m. b. H., Urdingen, *Verfahren zur Erzeugung von echten gemischten Färbungen mit Küpen- und Beizenfarbstoffen*. Gemäß Pat. 283716 werden auf vorgeölter Baumwolle durch einfaches Klotzen mit Beizenfarbstoffen in Ggw. von Beizen in kurzem Bade und darauffolgendes Kochen unter W. oder Dämpfen tiefe echte Färbungen erzeugt. Um zu kombinierten Küpen- und Beizenfarbstofffärbungen zu gelangen, werden zu dem wie gewöhnlich angesetzten alkal. Vorölbade die gewünschten Mengen der Leukoverbb. von Küpenfarbstoffen zugesetzt, das Ölen der Ware also in Ggw. eines verküpten Küpenfarbstoff vorgenommen. Die Küpenfarbstoffe ziehen auch in Ggw. von großem Überschuß an Öl gut auf die Faser auf.

Kl. 12i. Nr. 289844 vom 26/7. 1913. [21/1. 1916].

W. Lachmann, Dresden, *Verfahren zur Gewinnung von Stickstoffsauerstoffverbindungen, insbesondere Stickoxyden, mit Hilfe freien Stickstoffs*, dadurch gekennzeichnet, daß der Stickstoff im Gemisch mit freiem Sauerstoff über einen Stoff, z. B. aus Magnesia, geleitet wird, welcher als Wärmespeicher wirkt, u. in welchem man vorher zu letzterem Zweck durch h. Verbrennungsgase, die vorzugsweise

unter Zuhilfenahme von Sauerstoff oder sauerstoffreichem Gas statt von atmosphärischer Luft erzeugt werden, Wärme von hoher Temp. aufspeichert.

Kl. 12o. Nr. 289946 vom 19/3. 1914. [29/1. 1916].

F. Hoffmann-La Roche & Co, Grenzach, Baden, *Verfahren zur Darstellung von Bromverbindungen der Saponine und ihrer Spaltungsprodukte*, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Lsgg. der Saponine und ihrer Spaltungsprodd. Brom einwirken läßt u. das Reaktionsprod. durch Fällung oder durch Eindampfen isoliert. Die teils wasserl., teils wasserunl. Prodd. zeichnen sich dadurch aus, daß ihnen die hämolytischen Eigenschaften der Saponine fehlen. Die Fähigkeit, Schaum zu geben, ist dagegen bei den wasserl. Bromverb. erhalten geblieben. Die Bromverb. der Saponine sollen an Stelle des Ausgangsstoffes für therapeutische Zwecke, sowie für die Herst. von Genußmitteln Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 290126 vom 7/2. 1914. [4/2. 1916].

Herman J. N. H. Kessener im Haag, Holland, *Verfahren zur Herstellung von Methan oder von Wasserstoff aus Abwässern*, gekennzeichnet durch Einimpfung von Methan oder Wasserstoff erzeugenden, der Natur des betreffenden Abwassers entsprechenden anaeroben Bakterien in den Schlamm der Abwässer oder in diese selbst, um die Entw. freien Stickstoffs zu verhindern, unter Durchführung der Methan-, bezw. Wasserstoffgärung bei geeigneten Temp. und in Ggw. geeigneter Nährsalze.

Kl. 22a. Nr. 290078 vom 19/5. 1914. [2/2. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 263192; C. 1913. II. 731.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe*, darin bestehend, daß man 2-Diazophenolsulfosäuren oder ihre Kernsubstitutionsprodd. mit 1-Arylsulfamino-7-naphtholen vereinigt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Kombination der Diazoverb. von 4-Chlor-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfosäure mit 1-Toluolsulfamino-7-oxynaphthalin.

Kl. 22a. Nr. 290102 vom 2/7. 1912. [3/2. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung für die Wollfärberei und Farblackbereitung geeigneter gelber Disazofarbstoffe*. Man erhält durch Kuppeln der Tetrazoverb. des Diaminotriphenylmethans oder dessen Derivaten mit Pyrazolon u. dessen Derivaten durch ihre reinen gelben Töne ausgezeichnete Farbstoffe, die sowohl für die Woll- und Seidenfärberei, als auch für die Farblackbereitung wertvoll sind. Diese Farbstoffe besitzen gegenüber den analogen Prodd. aus Diaminodiarylmethanen schönere, grünere Töne und eine bessere Walkechtheit, auch sind sie widerstandsfähiger gegen Behandlung mit Soda bei 60°. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kombination der Tetrazoverb. von 4,4'-Diaminotriphenylmethan mit 1,2'-Chlorphenyl-3-methyl-5-pyrazolon u. mit 1,2'-Chlor-5'-sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Kl. 22b. Nr. 290064 vom 13/6. 1914. [3/2. 1916].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von acridonartigen Beizenfarbstoffen*. Es entstehen Beizenfarbstoffe für Wolle, wenn die chinonanilidartigen Kondensationsprodd. aus primären oder sekundären Aminen der Benzol- oder Naphthalinreihe mit freier o-Stellung zur Aminogruppe u. der β -Naphthochinon-3-carbonsäure mit W. absplattendenden sauren Kondensationsmitteln behandelt werden. Diese Farbstoffe besitzen, in der Küpe gefärbt, zur Baumwollfaser nur ungenügende Verwandtschaft, färben aber Wolle im

sauren Bade in braunen, blauen bis schwarzen Tönen an, welche durch Behandeln mit geeigneten Beizen vertieft und vollkommen walk- u. pottingecht werden. Aus den Aminen der Benzolreihe entstehen hierbei meist braune bis braunschwarze Farbstoffe, besonders wertvolle Prodd. werden aus α -Naphthylamin, dessen N-Alkyl- und Arylderivaten und den Kernsubstitutionsprodd. dieser Basen erhalten. Diese letzteren Farbstoffe färben Wolle im sauren Bade unmittelbar blau bis blauschwarz, beim Nachchromieren entstehen sehr ergiebige, tiefschwarze Färbungen von sehr guter Walk- und Pottingechtheit.

Kl. 22b. Nr. 290065 vom 18/7. 1914. [2/2. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung lichtechter Triarylmethanfarbstoffe. Es wurde gefunden, daß 4-Halogen-4'-aminobenzophenon, seine Stickstoffsubstitutionsprodd. und Homologen, also Ketone, die nur eine Aminogruppe enthalten, mit α -substituierten Indolen bei Ggw. von Salzsäure ohne Kondensationsmittel glatt zu Farbstoffen der Triarylmethanreihe kondensiert werden. Während diese Prodd. nur geringeren technischen Wert besitzen, erhält man daraus wertvolle Farbstoffe durch Austausch des Halogens gegen aromatische Aminreste. Die so erhaltenen Farbstoffe können gegebenenfalls durch Sulfieren in Säurefarbstoffe übergeführt werden, die sich durch gute Lichtechtheit auszeichnen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von 4-Chlor-4'-dimethylaminobenzophenon, F. 129—130°, von 4-Chlor-4'-diäthylaminobenzophenon, F. 106°, von 4-Chlor-2'-methyl-4'-dimethylaminobenzophenon, F. 86°, und von 4-Chlor-4'-phenylmethylaminobenzophenon, F. 195°, sowie andererseits von N-Äthyl- α -phenylindol, N-Benzyl- α -methylindol, Kp.₁₅ 220—230°, N-Äthyl- α -methylindol und von N-Äthyl- α -methylindolsulfosäure.

Kl. 22b. Nr. 290079 vom 8/9. 1914. [2/2. 1916].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man die Einw. von Ätzalkalien auf Benzanthron oder dessen Derivate oder Analoge in Ggw. indifferenten hochsiedender Lösungs- oder Verdünnungsmittel vornimmt. Als solche sind Anilin, Pyridin und Naphthalin genannt.

Kl. 22r. Nr. 289878 vom 29/5. 1914. [22/1. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 286467; C. 1915. II. 570.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Herstellung von Farblacken. An Stelle von Phosphormetawolframsäure lassen sich auch andere Phosphorwolframsäuren oder analoge komplexe SS., wie die Silicowolframsäure und Phosphormolybdänsäure, zur Herstellung von Farblacken aus basischen Teerfarbstoffen verwenden.

Kl. 23b. Nr. 289879 vom 4/2. 1914. [25/1. 1916].

Allgemeine Gesellschaft für Chemische Industrie m. b. H., Berlin, Verfahren zur Reinigung von Paraffin. Das zu reinigende Paraffin wird bei solchen Temp. mit fl. schwefliger S. behandelt, bei welchen die gereinigte Paraffinmasse fl. ist. Dabei lösen sich die Verunreinigungen auf. Nach einem Beispiel erhält man bei 50° und 6—8 Atmosphären Druck ein Paraffin vom F. 52—55°.

Kl. 26a. Nr. 290119 vom 30/11. 1912. [5/2. 1916].

Heinrich Hirzel, G. m. b. H., Leipzig-Plagwitz, Verfahren zur vollständigen Auswaschung des Benzols und seiner Homologen nebst Naphthalin aus von Ammoniak befreiten Koksofengasen, dadurch gekennzeichnet, daß die warmen Gase unter

Vermeidung einer nennenswerten Abkühlung vor ihrer Einleitung in die eigentlichen Benzolwascher in mit Benzolwaschöl berieselte, mit Kühlvorrichtungen versehene Hordenvorwascher geleitet werden, in welchen Gas und Waschmittel während der Auswaschung von Bzl. und Naphthalin gleichzeitig gekühlt werden.

Kl. 29b. Nr. 290131 vom 31/5. 1913. [4/2. 1916].

Verein für Chem. Industrie in Mainz, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Vorbereitung der Cellulose für die Herstellung von Spinnlösungen*, darin bestehend, daß sie mit so geringen Mengen von SS. oder sauren Salzen in der Weise behandelt u. getrocknet wird, daß eine B. von Oxy- oder Hydrocellulose nicht eintritt. Mit etwa $\frac{1}{100}$ bis zu $\frac{1}{5}\%$ Schwefelsäure getränkte u. bei niedriger Temp. getrocknete Baumwolle nimmt 10—30% an Festigkeit zu und ist erheblich leichter auf Spinnlagg. zu verarbeiten, als die nicht vorbereitete Cellulose.

Kl. 30h. Nr. 289950 vom 26/4. 1914. [26/1. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von zu Injektionen geeigneten Lösungen von Norcampher*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Norcampher* in Lsgg. von Salzen der Oxybenzoesäuren auflöst.

Kl. 40a. Nr. 290013 vom 8/10. 1913. [3/2. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 252195; C. 1912. II. 1593.)

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Akt.-Ges., Frankfurt a/M., *Kontinuierliches Verfahren zur Gewinnung von Blei oder Zink oder beider Metalle aus ihren Erzen*. Bei dem Verfahren des Hauptpat. wird einem Drehofen das Gemenge von Erz und Brennstoff an einem Ende zugeführt, während von dem anderen Ende des Ofens die Heizgase eindringen. Dieses Verf. wird zweckmäßig unter Vermeidung der Schmelzung statt in oxydierender in reduzierender Atmosphäre ausgeübt. Um möglichst hohe Temp. anwenden zu können, wird die Beschickung mit Erzen oder Zuschlägen so gattiert, daß nur eine Sinterung u. keine Schmelzung eintritt.

Kl. 48a. Nr. 290090 vom 4/12. 1913. [3/2. 1916].

William D. Treadwell, Charlottenburg, und Edwin Beckh, Nürnberg, *Verfahren zur Erzeugung von elektrolytischen Bronzeniederschlägen* aus alkali- u. cyanalkalihaligen Lsgg. von Kupfer und Zinn, gekennzeichnet durch den Zusatz von Alkalisulfiden oder Alkalioxalaten zu den elektrolytischen Bädern. In diesen Lsgg. verhält sich *Zinn* ebenso edel oder noch edler als *Kupfer*; sie liefern gut haftende glänzende Überzüge aus *Bronze*.

Kl. 75c. Nr. 289935 vom 15/3. 1914. [26/1. 1916].

Alexander Faber, Weimar, *Verfahren zur Feststellung von Übermalungen bei Ölgemälden o. dgl.* durch Herst. eines Röntgenbildes.

Kl. 85b. Nr. 289938 vom 19/5. 1907. [28/1. 1916].

Carl Neff und August Brandes, Hannover, *Verfahren zur Brauchbarmachung von natürlichem Wasser (Brunnenwasser o. dgl.) für gewerbliche Zwecke*, dadurch gekennzeichnet, daß man das W. rasch über die Oberfläche eines Metalls, wie Aluminium, fließen läßt.