# Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I. Nr. 16. 19. April.

## Apparate.

**Spitta**, *Prüfung tragbarer Wasserfilter auf Keimdichtigkeit.* Geprüft wurden die Leistungen des Militärfilters Modell 1914 und des Armee- oder Taschenfilters *AFI.* Bezüglich des ersteren wurde in Übereinstimmung mit früheren Untersuchern festgestellt, daß es Keime von der Größe der Prodigiosusbakterien eine gewisse Zeit sicher zurückhielt, auch wenn sie sehr zahlreich im W. vorhanden waren. Die Bakteriendichtigkeit war abhängig von der Gleichmäßigkeit des Betriebes und ließ bei ruckweisem Saugen bald nach. Das zweite der genannten Filter ließ zwar bereits bei der Inbetriebsetzung Keime hindurchtreten, doch war ihre Zahl so beschränkt, nämlich weniger als 1 Keim in 1 ccm Filtrat, daß seine Leistungsfähigkeit als vorzüglich bezeichnet wird. Trotzdem wird vom streng hygienischen Standpunkt aus das Berkefeldfilter nur als Notbehelf betrachtet. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **50**. 263—77. [September.] Dezember. 1915. Berlin. BORINSKI.

**Otto Maass**, *Eine automatische Vakuumpumpe.* Es ist eine TÖPLERsche *Vakuumpumpe* mit der Modifikation von ANTROPOW (Chem.-Ztg. **34**. 979; C. **1910**. II. 1430) beschrieben, die in Verbindung mit einem Aspirator automatisch arbeitet. Die Einzelheiten der Pumpe sind aus der dem Original beigefügten Zeichnung ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2654—56. Dezember [20/9.] 1915. MC GILL Univ. Dept. of Chem.) STEINHORST.

**A. Baudrexel**, *Gasumlaufvorrichtung.* Durch Aufsetzen einer Zirkulationsröhre („Gasumlaufvorrichtung", s. Fig. 9) auf den die Gase oder verdampfenden Fll. enthaltenden Raum kann eine regelmäßige Durchmischung von dampfförmigen Substanzen zum Zweck chemischer *Gasrkk.* bewirkt werden. Über dem Gasraum oder der leicht flüchtigen Fl. (*a*) (z. B. äth. Öle) befindet sich die aus Glas oder Metall hergestellte Zirkulationsröhre, deren einer Schenkel mit Katalysatoren (*b*) gefüllt ist, deren andere Seite gekühlt wird. Die Kühlung der Gasumlaufvorrichtung wird dadurch bewerkstelligt, daß die Zirkulationsröhre (*c*) mit laufendem W. oder Eis usw. gekühlt wird. Bei Verwendung von stehendem W. oder Eis kommen die Kühlmittel in einen porösen Tonzylinder (*d*). Der App. wird vom Institut für Gärungsgewerbe, Berlin, Nr. 65, geliefert. (Ztschr. f. angew. Ch. **28**. 531—32. 24/12. 1915.) SCHÖNFELD.

**D. Sidersky**, *Prüfung der Saccharimeter.* Um die Richtigkeit der Graduierung eines Saccharimeters zu prüfen, schlägt Vf. vor, 3 Zuckerlsgg. zu bereiten, welche dem Normalgewicht, der Hälfte und einem Viertel desselben entsprechen, und diese zu polarisieren. Es werden die bei der Bereitung der Lsgg. zu beobachtenden Maßregeln beschrieben. (Ann. Chim. analyt. appl. **20**. 7—10. 15/1. 1915.) DÜSTERBEHN.

**Emm. Pozzi-Escot**, *Neuer Aufsatz zur raschen Destillation von Ammoniak.* Vf. hat mit Hilfe der Firma POULENC eine elektrische Heizvorrichtung konstruiert,

die es ermöglicht, gleichzeitig eine ganze Reihe von Erlenmeyerkolben zum Zwecke der Ammoniakdest. zu erhitzen. Diese Heizvorrichtung ruft aber ein solch lebhaftes Sieden hervor, daß sicher Spuren von Ätzalkali mit den $NH_3$-Dämpfen mit übergerissen werden. Um dies zu verhüten, hat Vf. jetzt den neuen Aufsatz mit Kühler (Fig. 10) erdacht. (Ann. Chim. analyt. appl. **20**. 125—26. Juni 1915. Lima.)
DÜSTERBEHN.

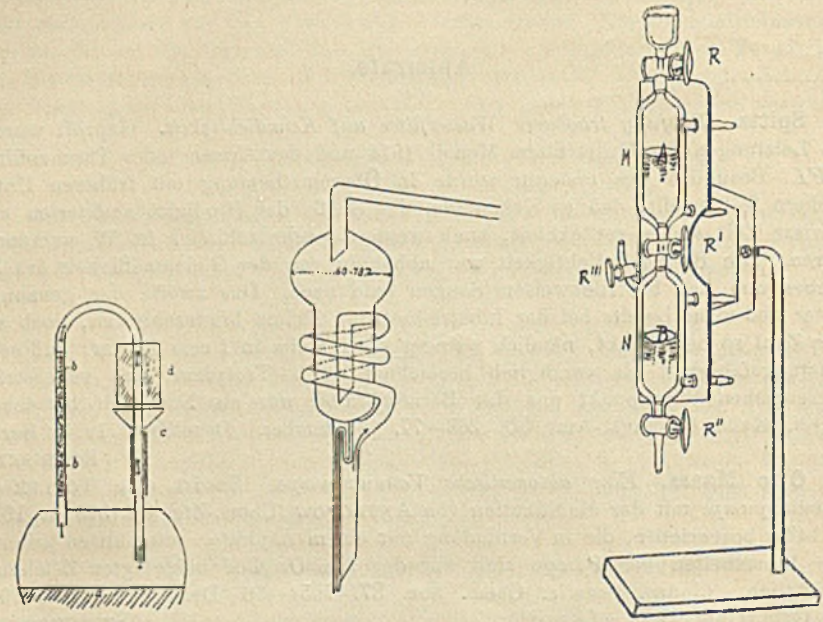



Fig. 9. Fig. 10. Fig. 11.

**L. Bertiaux**, *Trennungsapparat.* Der sehr widerstandsfähige App. (Fig. 11) ermöglicht die Trennung des Fe von den anderen Metallen durch Ä. nach der Methode von ROTHE in der Kälte. Der App. besteht aus 2 Glasgefäßen *A* und *B* von je 200 ccm Rauminhalt, die durch den Hahn *R'* miteinander verbunden sind und an ihren äußeren Enden je einen Hahn *R* und *R''* besitzen. Der seitliche Hahn *R'''* gestattet der Luft, aus *B* zu entweichen, wenn die Fl. von *A* nach *B* übergeführt wird. Die beiden Gefäße *A* und *B* sind von gläsernen Kühlmänteln *N* und *M* umgeben, welche ständig von k. W. durchflossen werden. Der App. ist in einem besonderen Stativ befestigt, welches ein Schütteln des App. und ein vollständiges Umkehren desselben ermöglicht. (Ann. Chim. analyt. appl. **20**. 213 bis 214. 15/10. 1915.)
DÜSTERBEHN.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**R. Kremann**, *Stöchiometrie.* Fortschrittsbericht über die Veröffentlichungen im I. Halbjahr 1915 nach folgender Einteilung: Die Zustandsgleichungen u. kritischen Erscheinungen, Eigenschaften binärer Gemische, Oberflächenspannung, innere Reibung (Fluidität), osmotische Erscheinungen. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **11**. 269—77. 15/3.)
PELÜCKE.

E. Kindscher, *Bericht über die Atomgewichtsforschung.* Fortschrittsbericht vom 10. November 1914 bis zum 10. November 1915. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **11.** 243—55. 15/3.) PFLÜCKE.

Tadeusz Oryng, *Zur Adsorption.* Leitfähigkeitsmessungen allein sind nicht imstande, ein richtiges Bild von dem Verlauf der Kohlenadsorption zu geben. (Elektrochem. Ztschr. **22.** 176—77. Nov./Dez. [Aug.] 1915. Wien.) BYK.

R. Beutner, *Die wahre Natur der vermeintlichen Adsorptionspotentiale.* Die Ladung von Öltropfen in W. wird durch Zusatz von Salzen beeinflußt. Dies beruht nicht auf der Wrkg. von Oberflächenkräften auf Ionen, sondern der Verteilung des Salzes zwischen Öl und W., einer gewissen elektrolytischen Dissoziation des Salzes in Öl und der Gültigkeit der osmotischen Formel für Potentialdifferenzen zwischen Öl u. W. Ein unabhängiger experimenteller Beweis für das Eindringen der Salze in Öl läßt sich durch Leitfähigkeitsmessungen erbringen; hiermit ist auch eine relative Messung der Verteilung der Salze möglich. (Elektrochem. Ztschr. **22.** 177—82. Nov./Dez. [April] 1915. New York. Biolog. Abt. des ROCKEFELLER Inst.) BYK.

J. Thovert, *Untersuchungen über die Diffusion der Lösungen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **138.** 481; C. **1904.** I. 914.) Die Änderung der Brechung mit der Konzentration bietet eine Methode zur Unters. der *Diffusion.* Ein Lichtstrahl, der durch eine Lsg. von langsam von Ort zu Ort veränderlicher Konzentration hindurchtritt, legt nämlich eine parabolische Bahn zurück; den Winkel, um den der Strahl abgelenkt wird, u. der von dem Konzentrationsgefälle in der Lsg. abhängt, kann man mit Hilfe einer Interferenzmethode bestimmen. Vf. gibt eine ausführliche mathematische Theorie der Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus den optischen Beobachtungen. Schwierigkeiten macht bei der Berechnung das Anfangsstadium der Diffusion. Die Methode wird an der Diffusion von NaCl in W. ausprobiert. Für 0,5-n. HCl nimmt der Diffusionskoeffizient, nach der optischen Methode des Vfs. gemessen, mit zunehmender Konzentration deutlich ab; dies deutet auf molekulare Einflüsse hin, die von der Theorie der elektrolytischen Dissoziation nicht in Betracht gezogen werden. Vergleicht man für NaCl Diffusion und innere Reibung, so ist das Prod. $D \cdot \eta$ ($D$ Diffusionskoeffizient, $\eta$ Koeffizient der inneren Reibung) zwischen 5 u. 30° auf etwa 9% konstant. Diese Abweichung trägt dem Einfluß der mit der Temp. wachsenden Molekularbewegung Rechnung. Vf. findet auch jetzt wieder die früher von ihm beobachtete rückschreitende Diffusion (C. r. d. l'Acad. des sciences **134.** 826; C. **1902.** I. 1145). Die Verss. betrafen diesmal Gemische von $H_2SO_4$, HCl, KCl, NaCl, KOH, NaOH, $HNO_3$, $KNO_3$, $NaNO_3$, A., Rohrzucker zu je zweien. Als Objekt für den Einfluß des Lösungsmittels auf den Diffusionskoeffizienten diente das *Phenol*, das in W., Methylalkohol, Äthylalkohol, Amylalkohol, Ä., Bzl., Chlf., $CS_2$ u. in Gemischen von A., Ä., Bzl., Glycerin zu je zweien untersucht wurde. Auch beim Übergang von einem Lösungsmittel zum anderen ist $D \cdot \eta$ annähernd konstant. Die Diffusion einer großen Reihe organischer Substanzen in W., Methylalkohol u. Bzl. wurde untersucht, um womöglich eine Beziehung zum Molekulargewicht festzustellen. Für die meisten Körper (Alkohole, Phenole, sauerstoffhaltige Körper, SS., Ester, Amine, Amide, Halogene und Nitroverbb.) ist der Diffusionskoeffizient dem Reibungskoeffizienten umgekehrt proportional. Der Wert von $D$ in Methylalkohol ist für eine bestimmte Substanz etwa doppelt so groß wie für W. Für Bzl. u. Methylalkohol sind die Werte annähernd dieselben. Für die Gruppe der Alkohole, Phenole, stickstoffhaltigen Verbb. und viele SS. ändert sich der Wert von $D\sqrt{M}$ ($M$ = Mol.-Gew.) nur wenig innerhalb desselben Lösungsmittels. Die übrigen Substanzen haben mehr individuelle Werte von $D\sqrt{M}$, die

mit der chemischen Konstitution in Beziehung stehen. Besonders hoch ist der Wert für die gechlorten KW-stofte. — Zum Schluß erörtert Vf. die Beziehung seiner Verss. zu den verschiedenen Theorien der Diffusion. (Ann. Phys. [9] **2**. 369—427. Nov./Dez. 1914. Lyon.) BYK.

**St. Procopiu**, *Über die Rolle des Kations bei der durch Bewegung erzeugten elektromotorischen Kraft.* (Vgl. Bulletin de la Section scientifique de l'Académie Roumaine **3**. 187; C. **1915**. I. 1041.) Die EMK. der Bewegung in W. und Salpetersäure, sowie in Schwefelsäure ist positiv oder negativ, je nachdem der osmotische Druck des Metalls größer oder kleiner als der des Wasserstoffs ist. Die erzeugte EMK. ist durch die empirische Formel gegeben: $e = k \log \frac{c_1}{c_2}$, wobei $c_1$ den osmotischen Druck des Metalls, $c_2$ den des Wasserstoffs darstellt. Alle Metalle werden negativ durch Bewegung in Kaliumhydrat, dagegen positiv durch Bewegung in den Salzen ihrer Kationen. (Bulletin de la Section scientifique de l'Académie Roumaine **4**. 126—36. 12/10. [1/10.] 1915. Bukarest. Elektrotechn. Inst. d. Univ.) BYK.

**Lüppo-Cramer**, *Kolloidchemie und Photographie. XXXIII. Harze in den Kollodiumschichten.* (Vgl. S. 129.) Zu den sogenannten Präservativen, die die normalerweise nur im nassen Zustand verwendbaren Kollodiumplatten für den Gebrauch als Trockenplatten geeignet machen, gehören auch die Harze. Durch den Harzzusatz bleibt überraschenderweise die Permeabilität der Schicht erhalten. Es wirkten gut und in nicht sehr verschiedener Weise Kolophonium, Schellack, Elemiharz, Terpentinöl und Canadabalsam. Die besten Bilder liefert Canadabalsam. Ricinusöl macht im Gegensatz zu den genannten Substanzen die Schicht völlig undurchdringlich. Gegen die Ausbildung des Plattenschleiers schützen die Harze nicht, so daß ihrer präservierenden Wrkg. wesentlich eine theoretische Bedeutung zukommt. (Kolloid-Zeitschrift **17**. 105—6. September/Oktober [24/8.] 1915. Frankfurt a. M. Wissenschaftl. Lab. der Dr. C. SCHLEUSSNER A.-G.) BYK.

**Debierne** und **Regaud**, *Über die Anwendung der kondensierten Radiumemanation in geschlossenen Röhren an Stelle von Radiumverbindungen, und über die Ermittlung der im allgemeinen bei radioaktiven Behandlungen verausgabten Energie (in Millicurie zerstörter Emanation).* (Vgl. DEBIERNE, Ann. Phys. [9] **3**. 18; C. **1915**. II. 995.) In der „lokalen Emanationstherapie" haben sich mit *Radiumemanation* gefüllte Glasröhrchen gut bewährt; die Emanation wird aus einer Radiumsalzlsg. abgesaugt u. in den Röhrchen durch Eintauchen in fl. Luft kondensiert. Die biologische Wirksamkeit der Emanation ist proportional der Emanationsmenge, die während ihrer Anwendung zerstört wird. Diese Menge wird vorteilhaft in Millicurie ausgedrückt; sie ergibt sich als Differenz aus der Messung der Radioaktivität des verwendeten App. zu Anfang u. am Ende der Behandlung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 422—24. [4/10. 1915].) BUGGE.

**C. Statescu**, *Über die Beziehungen zwischen dem Brechungsindex und der Dichte einiger Gase* (Vgl. Bulletin de la Section scientifique de l'Académie Roumaine **3**. 211; C. **1915**. I. 1105.) Vf. bestimmt den Brechungsexponenten der Luft im monochromatischen Na Licht für verschiedene Drucke zwischen zwei Atmosphären und einigen cm Hg bei konstanter Temp. Die Refraktionskonstanten von NEWTON $\frac{n^2-1}{\delta}$ und von LORENTZ $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{\delta}$ ($n$ Brechungsexponent, $\delta$ D.) ergeben sich als innerhalb der Versuchsfehler konstant. Weiter werden die Werte der Refraktionskonstanten für konstanten Druck und konstante Temp. bei veränderlicher

Wellenlänge aus älteren Experimentaldaten berechnet. Für Luft und $O_2$, die keine Absorptionsbanden im Ultrarot besitzen, nahmen die Refraktionskonstanten mit zunehmender Wellenlänge ab, gerade wie die Brechungsexponenten selbst. Für $CO_2$ mit den Absorptionsbanden bei $\lambda = 4{,}27$ und $\lambda = 14{,}7\ \mu$ besteht für die Refraktionskonstanten im Resonanzgebiet die gleiche Diskontinuität wie für die Dispersion der Brechungsexponenten selbst. (Bulletin de la Section scientifique de l'Académie Roumaine **4**. 175—84. 15/11. [8/10.] 1915.) BYK.

**L. Silberstein**, *Strahlung aus einer elektrischen Quelle und Linienspektra.* III. (Vgl. Philos. Magazine [6] **29**. 709; C. **1915**. II. 115.) Zur Erzeugung scharfer Linienspektra muß die Durchlässigkeit der Strahlungsquelle sehr groß sein. Berechnet man die aus der geforderten Durchlässigkeit sich ergebenden Dimensionen der Lichtquelle, so kommt man auf den Atomdurchmesser (etwa $10^{-8}$ cm). Die typische Form der Atomdispersion wird abgeleitet; die einfachste typische Form stellt das BALMERsche Gesetz asymptotisch dar. Anwendungen werden gemacht auf die diffuse Wasserstoffserie und die Hauptserien von Na und Li. (Philos. Magazine [6] **30**. 784—805. Dezember 1915. Rom.) BYK.

**E. Oettinger**, *Fortschritte der Optik des gesamten Spektrums.* Fortschrittsbericht vom 1. Juli 1914 bis 30. Juni 1915 mit folgender Einteilung: Meßmethoden, Reflexion, Brechung und Dispersion, Beugung u. Zerstreuung, Elektronentheorie der Optik, Phosphorescenz, Fluorescenz. Resonanzstrahlung, Strahlung, allgemeine Spektralanalyse, Lichtemission, ultrarotes Spektrum, Magneto- und Elektrooptik. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **11**. 203—18. 1/12. 1915. 257—68. 15/3 1916.) PFLÜCKE.

## Anorganische Chemie.

**Harold Smith**, *Ein Vergleich der positiven Strahlen mit dem Spektrum der positiven Säule in einem Gemisch von Helium und Wasserstoff.* Es besteht keine einfache Beziehung zwischen den Spektren von Gasgemischen und ihren positiven Strahlen. Danach scheint es so, als ob ein Gas, dessen Spektrum in der positiven Säule mehr oder minder durch das beigemischte Gas unterdrückt wird, dennoch eine beträchtliche Rolle beim Stromtransport durch den Dunkelraum spielen kann. (Philos. Magazine [6] **30**. 805—11. Dezember 1915. CAVENDISH Lab. Cambridge.) BYK.

**E. J. Evans**, *Einige Beobachtungen über die Absorptionsspektra der Dämpfe anorganischer Salze.* Bei der Unters. der Absorptionsspektra der Dämpfe von $NH_4Cl$, $HgCl$ und $HgCl_2$, $CdCl_2$, $CdBr_2$ und $CdJ_2$ wurde folgendes gefunden: Die Dämpfe liefern keine deutlichen Absorptionslinien oder Banden wie die Bromide und Jodide in dem Bereich 2500—6700 Angströmeinheiten. Sie liefern eine allgemeine selektive Absorption im Ultraviolett ($NH_4Cl$ vielleicht ausgenommen), die bei Cd-Salzen für das Bromid und das Jodid größer als für das Chlorid ist. (Philos. Magazine [6] **31**. 55—62. Januar 1916. [Dezember 1915.] Manchester University.) BYK.

**Marks Neidle** und **Joshua C. Witt**, *Oxydationen und Reduktionen ohne Säurezusatz.* Teil II. *Die Reaktion zwischen Stannochlorid und Kaliumdichromat. Ein Beitrag zur Kolloidchemie.* (Teil I. S. 204.) Die stöchiometrischen Beziehungen der Rk. zwischen Kaliumdichromat und Stannochlorid sind die gleichen mit oder ohne Säurezusatz. Die Reaktionsprodd. sind Kalium- und Chromchlorid und die kolloidalen Hydroxyde des Zinns und Chroms in Lsg. Ein klar gemischtes Hydrosol

der Hydroxyde des Zinns und Chroms, nahezu dem molaren Verhältnis $6SnO_2$ zu $1Cr_2O_3$ entsprechend, erhält man durch Vermischen äquivalenter Mengen von Dichromatlsg. und Stannochlorid und nachherigem Dialysieren. Das Hydrosol enthält das gesamte Zinn und praktisch eine Hälfte des zur Rk. verwendeten Chroms. Die Reaktionsgleichungen sind aufgestellt, und ist in bezug auf die Einzelheiten auf das Original zu verweisen. Die schon vollendeten, sowie in Arbeit befindlichen Unterss. über die Oxydation und Reduktion ohne Säurezusatz berechtigen zu dem Schluß, daß kolloidale Hydroxyde bei einer Oxydation-Reduktionsreaktion erhalten werden, bei welcher S. zur B. normaler Salze notwendig ist, wenn die stöchiometrischen Beziehungen mit oder ohne Säurezusatz die gleichen sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 47—52. Januar 1916. [2/11. 1915.] Pittsburgh. Univ. of Pittsburgh. School of Chemistry.) STEINHORST.

**L. Tschugajew** und **I. Tscherniajew**, *Über die Reihe der Triaminoaquosalze des zweiwertigen Platins*, $(Pt3NH_3 \cdot H_2O)X_2$. Leitet man in die Lsg. des Chlorids (I.) nach Zusatz von $NH_3$, Ammoniumsulfat (oder einem anderen l. Sulfat) und einer geringen Menge eines Cu-Salzes Luft ein, so wird der Hydroxylaminkomplex oxydiert und es scheidet sich ein farbloser, krystallinischer Körper ab, welcher in verd. $H_2SO_4$ teilweise l. ist). Diese filtrierte, saure Lsg. läßt auf Zusatz einer $K_2PtCl_4$-Lsg. grüne, in Berührung mit der Mutterlauge leicht zers. Nadeln des Chloroplatinits, $(Pt3NH_3 \cdot H_2O)PtCl_4$, der Aquobase, $(Pt3NH_3 \cdot H_2O)(OH)_2$, auskrystallisieren. Beim Erhitzen mit HCl oder einem l. Chlorid geht das Chloroplatinit gemäß der Gleichung:

$$2(Pt3NH_3 \cdot H_2O)PtCl_4 + 2KCl = (Pt3NH_3Cl)_2PtCl_4 + K_2PtCl_4$$

in das CLEVEsche Chloroplatinit über. — Ersetzt man bei der Fällung des grünen Chloroplatinits das $K_2PtCl_4$ durch $K_2PtBr_4$, so gelangt man zum entsprechenden, hellgrünen Bromoplatinit, $(Pt3NH_3 \cdot H_2O)PtBr_4$. Letzteres liefert beim Erhitzen mit HBr oder einem l. Bromid das violette Bromoplatinit, $(Pt3NH_3Br)_2PtBr_4$.

I. $\left[\begin{matrix} NH_3 \\ OH \cdot NH_2 \end{matrix}\!\!>\!Pt<\!\!\begin{matrix} NH_2OH \\ NH_3 \end{matrix}\right]Cl_2$ II. $\left[4NH_3Pt<\!\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\!\!>\!Pt4NH_3\right]SO_4$

Wiederholt man die Oxydation des trans-Chlorids, $(Pt2NH_3 \cdot 2NH_2OH)Cl_2$, unter bestimmten Bedingungen, so erhält man einen krystallinischen, in verd. $H_2SO_4$ völlig l. Nd. von der Formel II. Die saure Lsg. besitzt die gleichen Eigenschaften wie die obige Lsg. Diese Formel II. wird mit allem Vorbehalt aufgestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 792—94. [20/12.* 1915].) DÜSTERBEHN.

## Organische Chemie.

**C. Mannich** und **W. Geilmann**, *Über die Spaltung des Methylalkohols durch erhitztes Kupfer*. Nach SABATIER und SENDERENS (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 921; C. **1903**. I. 1118) zerfällt Methylalkohol beim Überleiten über erhitztes Cu in Formaldehyd und Wasserstoff. Vers., auf diese Rk. ein Verf. zum analytischen Nachweis des Methylalkohols zu gründen, zeigten, daß die Stärke der Formaldehydrk. nicht der jeweils abgespaltenen Wasserstoffmenge entsprach, und veranlaßten eine Nachprüfung der Angaben der genannten Autoren. Leitet man Methylalkohol über auf 240—260° erhitztes Cu, so erhält man aus 1 ccm Alkohol 250—300 ccm Gas, das aus Wasserstoff mit 10—12% CO besteht. Diesem Gehalt an CO entspricht ein Zerfall von etwa $^1/_7$ des primär gebildeten Formaldehyds in CO u. H. Ein großer Teil des entstehenden Formaldehyds geht in *Ameisensäure-*

*methylester* über, der sich als solcher aus den Reaktionsprodd. isolieren läßt, von SABATIER und SENDERENS aber übersehen wurde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 585—86. 11/3. [3/2.] Göttingen. Pharmaz. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

I. **Ostromysslenski** und **A. Bergman**, *Über die Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften der Gynocardsäure und einiger ihrer Derivate.* Vff. untersuchten die S. des *Chaulmoograöles*, die *Gynocardsäure.* Die rohe S. bildet eine amorphe M. von Vaselinekonsistenz; sie schm. unter 40° u. sd. unter Zers. bei ca. 210—230° bei 60 mm. Die reine S. wurde erhalten: 1. aus dem Cu-Salz der rohen S., 2. durch fraktionierte Krystallisation des Rohprod. aus A. Ähnlich der Elaidin- u. Ölsäure bildet Gynocardsäure eine fette, einbasische S. der Formel $C_{18}H_{34}O_2$ und enthält eine Äthylenbindung. Die rohe S. enthält in Form von Beimengungen hauptsächlich isomere SS.; die Gynocardsäure stellt also ein Gemisch mehrerer isomerer SS., $C_{17}H_{33}\cdot COOH$, dar; das abgeschiedene Isomere vom F. 67,5—68,5° bildet die Hauptmenge der Rohsäure.

Experimentelles. Darst. von *Gynocardsäure*, $C_{18}H_{34}O_2$, aus dem Cu-Salz. Cu-Gynocardat (s. folgendes Ref.) wird mit Wasserdampf behandelt, darauf mit W. u. w. A. gewaschen, in Ä. gel. u. mit A. gefällt. Das so gereinigte Salz vom F. 69° wird in äth. Lsg. mit verd. $H_2SO_4$ zers.; F. der S. 67,5—68,5°. — Die S. kann auch dargestellt werden durch fraktionierte Krystallisation der Rohsäure aus A. Reine Gynocardsäure bildet eine weiße, krystallinische M. von schwachem, an Cocosnußöl erinnerndem Geruch; Blättchen aus A.; ll. in Ä., A., Bzl., $CS_2$, $CCl_4$, Aceton, Terpentin, Gurjunbalsamöl usw.; weniger gut l. in Isopren, Amylen und niedrig sd. PAe.; gehört zu den schwer verbrennenden Stoffen; besitzt nur ein an O gebundenes H-Atom. — Die *Alkalisalze* bilden typische Seifen; wl. in W.; das $NH_4$-Salz ist wl. in W., besser l. in wss. A. — Das *Ba-Salz* zeigt kolloiden Charakter; l. in Bzl. u. aromatischen KW-stoffen, sonst unl. — Das *Cu-Salz* (Cuprum Gynocardicum) existiert in 2 ($\alpha$- und $\beta$-) Formen. Sie unterscheiden sich scharf durch die Löslichkeit, den F. u. die Befähigung zur B. von Doppelsalzen. Therapeutische Bedeutung kann nur die l. $\alpha$-Form erlangen. — *$\alpha$-Cu-Gynocardat*, erhalten durch allmähliche Zugabe von Cu-Acetat in W. zur alkoh. Lsg. der rohen S.; das abgeschiedene Öl wird mit Wasserdampf usw. gereinigt (s. oben). Bei der Behandlung dieses $\alpha$-Salzes mit A. erhält man 3 Fraktionen; eine dunkelgrüne Fraktion (Hauptmenge) bleibt ungel.; die nächste, in h. A. wl. Fraktion ist blau; sie ist isomer mit dem Salze der I. Fraktion; die III. Fraktion fällt zum Teil ölig aus. Das aus der reinen S. erhaltene $\alpha$-Cu-Salz schm. bei 69,5—70,5°. Das Salz bildet sich auch nach längerem Schütteln der alkoh. Lsg. der S. mit pulverigem CuO; es ist amorph, plastisch, dunkelgrün bis grünblau; erinnert an das Cu-Salz der Öl- und Elaidinsäure; bei längerem Aufbewahren steigt der F. infolge der Umwandlung in die $\beta$-Modifikation; das frisch dargestellte Salz ist ll. in k. Ä., Bzl., Bzn., Chlf., Aceton, Dipenten, $CS_2$ u. Terpentin; swl. in sd. A. u $CCl_4$; unl. in W.; die bei 50° gesättigte Terpentinlsg. erstarrt in der Kälte vaselineartig. Die $\alpha$-Form des Salzes ist ferner l. in Fetten u. Fettsäuren (in Ölsäure l. zu 3,4%); gibt mit Fetten und Fettsäuren eine übersättigte Lsg.; die k. gesättigte Lsg. in Olivenöl ist grün, die bei 130° hergestellte blaugrün u. durchsichtig; beim Schütteln u. Abkühlen der übersättigten Lsgg. fällt das Cu-Gynocardat in Form kleiner Fäden aus; l. im Methylester der Gynocardsäure (zu ca. 4%). Bei längerem Erhitzen der Lsgg. geht $\alpha$-gynocardsaures Cu in die $\beta$-Form über. Verwendet man bei der Darst. des Salzes überschüssiges Cu-Acetat, so fällt das *Doppelsalz*, $[(CH_3\cdot COO)_2Cu]_m\cdot[(C_{17}H_{33}\cdot COO)_2Cu]_n$, aus; das Salz fällt auch aus bei Zusatz von Cu-Acetatlsg. zum Cu-Gynocardat (Rk. auf das $\alpha$-Salz); ganz unl. in Ä. usw. Ähnliche *Doppelsalze* bilden sich mit $CaCl_2$, $BaCl_2$ u. $ZnCl_2$. Bei vorsichtigem Erwärmen der Lsg. des

$\alpha$-Salzes auf freier Flamme schlägt die Farbe der Lsg. in Braun um; nach längerem Stehen kehrt die grüne Farbe zurück. — *$\beta$-Cu-Gynocardat* entsteht (unvollständig) bei längerem Aufbewahren der $\alpha$-Form; unl. in sämtlichen Lösungsmitteln; beim Schütteln mit HCl bildet sich freie Gynocardsäure vom F. 67,5—68,5°; die Isomerie ist also nicht durch die verschiedene Struktur des organischen Radikals hervorgerufen; die $\beta$-Form ist vielmehr ein Polymeres des $\alpha$-Salzes. Die Umwandlung in die $\beta$-Form vollzieht sich auch in Lsg., sie geht auch in luftdicht verschlossenen Gefäßen vor sich. Besonders rasch erfolgt die Umwandlung der $\alpha$- in die $\beta$-Form in einer 4%ig. Ölsäurelsg. Die Umwandlung wurde aber nur in übersättigten Lsgg. beobachtet. Der Übergang der $\beta$- in die $\alpha$-Form kann nur auf chemischem Wege erfolgen (Zers. des $\beta$-Salzes mit SS. und Neudarst. des $\alpha$-Cu-Salzes). — *Methylester*, $C_{17}H_{33}COOCH_3$, erhalten beim Einleiten von HCl-Gas in die absol. methylalkoh. Lsg. der rohen Gynocardsäure; $Kp._{736}$ 300—318°; die reine S. lieferte einen Ester vom Kp. 320—330°; angenehm riechendes Öl mit bläulicher Fluorescenz; l. in konz. $H_2SO_4$, die Lsg. färbt sich allmählich schwarz; beim Verd. erhält man gelb u. grün fluorescierende Lsgg. — *Oxygynocardsäure*, erhalten durch Einw. von konz. $H_2SO_4$ auf Gynocardsäure, Verd. mit W. usw.; Nadeln, unl. in A. u. W.; l. in Ä. u. Eg. — *K-Salz*, ll. in W. — Gynocardsäure färbt sich mit Tetranitromethan gelb; entfärbt alkal. $KMnO_4$, addiert Br usw. — *Dibromid der Gynocardsäure*, $C_{17}H_{33}Br_2COOH$; schweres Öl; erstarrt in Eis zu einer weißen, krystallinischen M.; l. in Aceton, unl. in W.; Nadeln aus Aceton von 0°; nicht flüchtig mit Wasserdampf; zers. sich (bei 20 mm) bei 100°; mit $C(NO_2)_4$ keine Färbung. Rohe Gynocardsäure addiert beinahe die ganze für $C_{18}H_{34}O_2$ berechnete Brommenge; sie besteht demnach aus einem Gemisch von isomeren SS. der Formel $C_{17}H_{33}\cdot COOH$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 318—34. 10/4. 1915. Moskau.)

SCHÖNFELD.

I. **Ostromysslenski**, *Über $\alpha$-Kupfergynocardat ($\alpha$-Cuprum Gynocardicum) und dessen therapeutische Bedeutung bei der Behandlung von Tuberkulose und Lepra.* (Unter Mitwirkung von **D. Petrow.**) (Vgl. vorst. Ref.) Die bisher zur Behandlung von *Tuberkulose* verwendeten Cu-Salze waren für den Zweck wenig geeignet. Vor allem sind sie zu giftig. Die *$\alpha$-Form des Cu-Gynocardats* zeigt dagegen die Eigenschaften, welche ein Cu-Präparat bei der Verwendung zur Tuberkulosebehandlung besitzen soll. Der organische Rest ($C_{17}H_{33}COO$) ist nicht als Ballast zu betrachten; er wirkt als solcher sehr günstig auf die Tuberkulösen und *Lepra*kranken. In bestimmten Mengen und bei richtig durchgeführter subcutaner Injektion ist das Salz ganz ungefährlich. Die Verss. wurden an Kaninchen, Mäusen und Meerschweinchen vorgenommen. Am geeignetsten erwies sich eine 5%ig. Lsg. in Vasogen. Weiße Mäuse vertragen 0,005 g des Salzes. Ein Mensch würde also ca. 10 g des Salzes vertragen. Übersättigte Lsgg. des Salzes sind anormal giftig. Meerschweinchen vertragen längere Zeit Injektionen einer 1%ig. Lsg. von $\alpha$-Cu-Gynocardat in Olivenöl oder in Campheröl (10% Campher in Mandelöl), und zwar von 0,5 ccm in 48 Stdn. Intravenöse Injektionen des Salzes schützen Meerschweinchen vor Tuberkuloseansteckung. Vff. berichten ferner über Injektionen des Salzes in einer Lsg. von Gynocardsäuremethylester; die intravenösen Injektionen werden leicht vertragen. In einer 4%ig. Ölsäurelsg. geht das $\alpha$-Salz (bei 37,5°) allmählich in die $\beta$-Modifikation über. Dementsprechend wurde bei Injektionen eine starke lokale Rk. beobachtet, dagegen keine allgemeine Rk. 5%ig. Lsgg. des Salzes in Vasogen wurden leicht resorbiert und durch die Tiere gut vertragen. — Subcutane Injektionen des $\alpha$-Cu-Gynocardats in verschiedenen Lsgg. wirken sehr günstig auf den Verlauf der Tuberkulose bei Meerschweinchen („Impftuberkulose"). Das Präparat verlängert bedeutend das Leben der tuberkulösen Tiere. Die Wrkg. äußert sich bereits nach zweimaliger subcutaner Injektion von 0,01 g oder selbst nach

einmaliger Injektion von 0,0065 g und sogar im Falle, wenn das Meerschweinchen eine Portion Tuberkulosebacillen erhielt, welche das Kontrolltier in 4 Tagen zu töten vermag. Die Frage nach der gänzlichen Heilung von tuberkulösen Meerschweinchen mit Cu-Gynocardat bleibt vorläufig offen. Es ist zu erwarten, daß subcutane Injektionen des Salzes sehr günstig auf den Verlauf der *Lepra* einwirken werden. Das Salz kann injiziert werden entweder in Form einer 1%ig. Lsg. in Pflanzenölen, einer 1—5%ig. Lsg. in Vasogen oder einer 1—4%ig. Lsg. in Gynocardsäuremethylester. Opalescierende, trübe und übersättigte Lsgg. sind zu vermeiden. Es wird die Verwendung klarer, bei 130—150° sterilisierter Lsgg. empfohlen. Intravenöse Injektionen sind im Gegensatz zu subcutanen nicht ungefährlich. Wiederholte Injektionen schwacher (1—2%ig.) Lsgg. sind den Injektionen konz. Lsgg. (4—5%ig.) vorzuziehen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 335—363. 10/4. 1915. Moskau.) SCHÖNFELD.

**Hans Pringsheim** und **Stefanie Lichtenstein**, *Über krystallisierte Polysaccharide aus Glykogen.* (Vgl. auch PRINGSHEIM, Die Naturwissenschaften **3**. 95; C. **1915**. I. 936.) Bei der Vergärung durch den Bacillus macerans wurden aus *Glykogen* dieselben Abbauprodd. wie aus Stärke gebildet mit dem einzigen Unterschiede, daß das *Dextrin β*, die *β-Hexaamylose*, im Verhältnisse zum *Dextrin α*, der *Tetraamylose*, in größerer Menge entsteht, als bei der Stärke (vgl PRINGSHEIM und EISSLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2959; C. **1913**. II. 1791). Außerdem verläuft die Vergärung des Glykogens bedeutend langsamer als die der Stärke. — *Dextrin β*, *Hexaamylose*, $(C_6H_{10}O_5)_6$, $[\alpha]_D^{20} = +157,8°$ (in wss. Lsg.) gibt beim Versetzen seiner wss. Lsg. mit J-KJ-Lsg. die rotbraunen Prismen der *β*-Jodadditionsprodd.; *Dibrom-β-hexaamylose*, $(C_6H_{10}O_5)_6, 2Br$, orangefarbene Prismen. — *Dextrin α*, *Tetraamylose*, $(C_6H_{10}O_5)_4$, über das Jodadditionsprodukt aus dem Filtrat vom Dextrin *β* isoliert, $[\alpha]_D^{20} = +138,5°$ in wss. Lsg.; *Bromtetraamylose*, $(C_6H_{10}O_5)_4$, $1^1/_2Br$, hellgelbe Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 364—69. 12/2. [14/1.] Chem. u. Physiol. Inst. d. Univ. Berlin.) PFLÜCKE.

**Sigmund Fränkel** und **Felix Bruckner**, *Über aromatische Diglycine.* Die *Diglycine des o-, m- u. p-Phenylendiamins* werden aus den genannten Basen mittels Halogenessigsäuren in alkal. Lsg. bei einer zwischen 80° u. 120° liegenden Temp. erhalten. Bei niedrigerer Temp. entstehen Aminophenylglycine, bei höherer Temp. Methylaminophenylglycine und Anhydride der Diglycine. Die drei Diglycine sind in kaustischen oder kohlensauren Alkalien, sowie in verd. Mineralsäuren ll., in sd. W. oder h. Eg. weniger l. Die o- u. m-Verb. lösen sich auch in Aceton + A. Rauchende $HNO_3$ und $H_2SO_4$ wirken heftig ein. Mit $Cu(OH)_2$ entstehen grünliche Cu-Salze, mit wss. Pikrinsäure gelbe Pikrate. Die sauren Lsgg. geben mit schwachen Oxydationsmitteln ($FeCl_3$, $K_3FeCy_6$, $H_2O_2$) intensive Färbungen mit wechselnder Nuance. Bei der Kondensation durch KOH-Schmelze, sowie bei Verwendung von Natriumamid, Ätzkalk, KCN etc. als Kondensationsmittel entsteht in geringer Menge von nicht näher untersuchter blauer Farbstoff. — *p-Phenylendiglycin*, $C_{10}H_{12}O_4N_2$. Aus p-Phenylendiamin, Monochloressigsäure und der zur Bindung der frei werdenden HCl erforderlichen Menge NaOH auf dem Wasserbade. Krystalle aus Eg. und sd. W., F. 220°. — Das *Dinatriumsalz des m-Phenylenglycins* entsteht, wenn man m-Phenylendiamin mit Chloressigsäure u. einem Überschuß von NaOH in W. ohne Erwärmen umsetzt. Aus dem Salz erhält man durch Zerlegen mit verd. HCl das freie *m-Phenylendiglycin*, $C_{10}H_{12}O_4N_2$. Letztere Verb. entsteht direkt, wenn man das Reaktionsgemisch, wie es für die p-Verb. angegeben ist, im Rohr auf 100° erhitzt. Amorphes, rotes Pulver aus Aceton + A., F. 150°. — *Dinatriumsalz*, $Na_2 \cdot C_{10}H_{10}O_4N_2$. Krystalle aus W.; F. 117°. — Beim Erhitzen des m-Pheny-

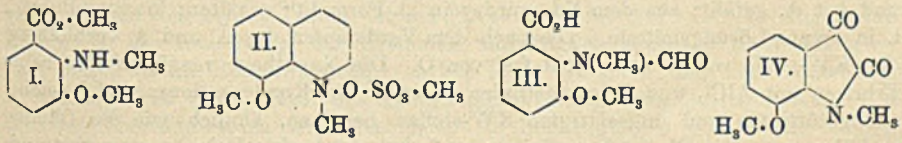
lenglycins über seinen F. erhält man das *Anhydrid*, $C_{10}H_{10}O_3N_2$, als einen intensiv roten Körper von nahezu gleichen Eigenschaften wie die des Ausgangskörpers. — *o-Phenylendiglycin*, $C_{10}H_{12}O_4N_2$. Aus o-Phenylendiamin, Chloressigsäure u. NaOH in wss. Lsg. unter Rückfluß oder besser im Rohr bei 100°. Krystalle aus A. und Ä., F. 150°. — Erhitzt das Reaktionsgemisch im Rohr auf 120—150°, so erhält man eine krystallinische Verb., die dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Diglycin aufweist und wahrscheinlich als ein *Methylaminophenylenglycin*, $C_9H_{12}O_2N_2$, aufzufassen ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 485—88. 11/3. [20/1.] Wien. Lab. d. LUDWIG-SPIEGEL-Stiftung.) SCHMIDT.

**W. O. Emery**, *Untersuchungen über organische Perjodide. I. Perjodide des Phenacetins, Methacetins und Triphenins. Die Hydrojodide des Phenacetins (Acetphenetidins) und des Methacetins (Acetanisidins).* Diese Salze erhält man durch Einw. von gasförmiger HJ, frei von J und Feuchtigkeit, auf eine Lsg. der Base in alkoholfreiem Essigäther oder in Chlf. HJ wird nach KASTLE und BULLOCK (Amer. Chem. Journ. **18**. 109) hergestellt. In trockener Luft sind die Hydrojodide stabil. — *Acetphenetidinhydrojodid*, $(C_2H_5OC_6H_4NHCOCH_3)_2 \cdot HJ$. Farblose Nadeln, F. 147—148° im geschlossenen Rohr, ll. in A. und Essigäther, mit W. tritt Zers. ein. — *Acetanisidinhydrojodid*, $(CH_3OC_6H_4NHCOCH_3)_2 \cdot HJ$. Farblose Krystalle, F. 125—127°. Die *Perjodide* sind nach verschiedenen Methoden herstellbar: 1. Behandlung der Base mit Jod, KJ und HCl; 2. Behandlung der Base mit Jod und wss. HJ bekannter Konzentration; 3. Behandlung der Base mit Jod und einer wss.-alkoh. HJ-Lsg. bekannter Konzentration, die man erhält durch Lösen der nötigen Menge KJ in möglichst wenig W. und Zufügen der nötigen Menge konz. HCl; durch Zusatz von absol. A. wird KCl ausgefällt und die Lsg. nach der Filtration verwendet; und 4. Behandlung des Hydrojodids mit der nötigen Menge Jod. — *Acetphenetidinhydrojodiddijodid*, $(C_{10}H_{13}O_2N)_2HJ \cdot J_2$. B. aus 6 g des Hydrojodids der Base und 3 g Jod in 20 ccm h. Eg. Beim Abkühlen scheiden sich rubinrote bis rotbraune, nadelartige Krystalle aus, die im geschlossenen Rohr bei 120—121° erweichen und bei 124—125° schmelzen. — *Acetphenetidinhydrojodidtetrajodid*, $(C_{10}H_{13}O_2N)_2 \cdot HJ \cdot J_4$. Die Verb. ist nach allen vier angegebenen Methoden herstellbar. Am geeignetsten zur Herst. ist die von SCHOLVIEN (Pharm. Zentralhalle **32**. 311) angegebene Methode, die etwas abgeändert ist. 30 g Phenacetin in 225 g Eg. und 30 g konz. HCl in 150 g W. werden heiß mit 45 g Jod in 65 g KJ und 65 g W. versetzt. Beim Abkühlen scheidet sich ein krystallinisches Magma aus, welches abgesaugt und mit gesättigter wss. Jodlsg. gewaschen wird. F. 133—134°. An der Luft ziemlich stabil. Diese Verb. dient als sehr empfindlicher Nachweis von Phenacetin (vgl. EMERY, Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 665; C. **1914**. II. 1127), es können noch Mengen von 0,5 mg nachgewiesen werden. — *Acetanisidinhydrojodiddijodid*, $(C_9H_{11}O_2N)_2HJ \cdot J_2$. In Wiederholung der Arbeit von PIUTTI (Gazz. chim. ital. **25**. 519) sind rotbraune Blättchen erhalten. Die erhaltenen Krystallformen, sowie die Färbungen variieren. Es sind rotbraune Blättchen oder Schuppen, rubinrote, prismenartige Aggregate, sowie dicke, granatfarbige, prismatische Platten, gebildet je nach der Temp., der Konzentration und dem Lösungsmittel. F. 142—143°. — *Propiophenetidinhydrojodiddijodid*, $(C_{11}H_{15}O_2N)_2 \cdot HJ \cdot J_2$. B. aus 5 g Triphenin (Propiophenetidin) in 10 g h. A. durch Zusatz einer Lsg. von 3,5 g Jod in 5 g HJ (D. 1,7) und 10 g w. W. Beim Abkühlen scheiden sich nadelartige Krystalle mit grünlichem Bronzeglanz aus. Es wird mit jodhaltigem A. gewaschen. F. 121—123° (im geschlossenen Rohr). Aus Eg. oder Propionsäure umkrystallisierbar. — Mit der nötigen Menge Jod in wenig h. Eg. resultiert *Propiophenetidinhydrojodidtetrajodid*, $(C_{11}H_{15}O_2N)_2 \cdot HJ \cdot J_4$. Purpurschwarze, seidige Nadeln, F. 92—94° (im geschlossenen Rohr), l. wie das Dijodid in A. und Eg., wl. in

verd. A. und verd. Eg. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 140—50. Januar 1916. [4/11. 1915.] Washington. Bureau of Chem. Synthetic Products Lab.) STEINHORST.

**Adolf Sonn**, *Über die Darstellung von β-Orcin.* Für die Darst. größerer Mengen von β-Orcin ist das Verf. von v. KOSTANECKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 2318) nicht geeignet. Man geht besser vom p-Xylidin aus. Acetyl-p-xylidin gibt mit rauchender $HNO_3$ das *m-Dinitro-p-acetylxylidin*, $C_6H(CH_3)_2^{1,4}(NH \cdot CO \cdot CH_3)^2 \cdot (NO_2)_2^{3,5}$. Aus dieser Verb. entsteht sehr reines *m-Dinitro-p-xylol*, $C_6H_2(CH_3)^{1,4} \cdot (NO_2)^{2,6}$, wenn man nach der Abspaltung des Essigsäurerestes die Aminogruppe durch Wasserstoff nach dem Verf. von WITT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2953; C. **1909**. II. 1425) ersetzt. Die Verss. von dem Dinitroxylol zu der noch unbekannten β-Orcincarbonsäure zu kommen, können zurzeit nicht fortgesetzt werden. — *m-Dinitro-p-acetylxylidin*, $C_{10}H_{11}O_5N_3$. Aus Acetyl-p-xylidin und rauchender $HNO_3$ unter Kühlung. Weiße Nadeln aus A., F. 228°; ll. in verd. NaOH. Ein unreines Dinitroprodukt scheint die von SCHAUMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11**. 1538) als Mononitro-p-acetxylid beschriebene Verbindung vom F. 192° gewesen zu sein. — *m-Dinitro-p-xylidin*, $C_6H_2(NH_2)^2(CH_3)_2^{1,4}(NO_2)_2^{3,5}$. Beim Kochen der Acetylverb. mit alkoh. $H_2SO_4$. — *m-Dinitro-p-xylol.* Man trägt unter Kühlung durch eine Kältemischung Dinitroxylidin in $SO_2$-haltige, konz. $HNO_3$ (D. 1,49) ein, gießt auf Eis, löst das Diazoniumsalz in W. und erwärmt die Lsg. nach Zusatz von etwas A. und $CuSO_4$ auf dem Wasserbade. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 621 bis 623. 11/3. [18/2.] Königsberg i. P. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

**Adolf Kaufmann** und **Ernst Rothlin**, *Über eine neue Synthese des Damascenins.* Durch die Unterss. von EWINS (Journ. Chem. Soc. London **101**. 544; C. **1912**. I. 1724) ist nachgewiesen, daß dem *Damascenin* die Konstitution eines 2-Methylamino-3-methoxybenzoesäuremethylesters (I.) zukommt. Diese Konstitution wird durch folgende Synthese bestätigt. 8-Methylchinolin gibt mit Dimethylsulfat das Additionsprod. II., das mit $KMnO_4$ in neutraler Lsg. zur *Formyldamasceninsäure* (III.) oxydiert wird. Letztere geht beim Kochen mit methylalkoh. HCl in das Damascenin über.




*8-Methoxychinolin* (vgl. u. a. FREYSS, PEIRA, Bull. Soc. ind. Mulhouse **72**. 239; C. **1903**. I. 35). Aus o-Oxychinolin mittels der berechneten Mengen KOH und Dimethylsulfat in w. wss. Lsg. $Kp_{14}$ 164°. — *8-Methoxychinolinmethylsulfomethylat* (II.). Aus dem Methoxychinolin mittels Dimethylsulfat oder aus 8-Oxychinolinnatrium mittels 2 Mol. Dimethylsulfat. Gelbliche Nadeln; sll. in W. — *Formyldamasceninsäure* (III.). Bei der Oxydation des eben beschriebenen quartären Salzes mittels 4%ig. $KMnO_4$-Lsg. in Ggw. von Magnesiumsulfat bei 0° neben Methoxy-N-methylisatin und etwas Methoxyformylmethylisatinsäure. Prismen aus A., F. 194—195°; l. in ca. 51 Tln. k. und 6 Tln. h. A.; ll. in h. W., wl. in Ä., Chlf., Lg. Spaltet sich beim Erhitzen mit verd. HCl in Ameisensäure und Damasceninsäure. — *Methoxy-N-methylisatin* (IV.). Beim Erhitzen der Oxydationslauge mit verd. Mineralsäure, wahrscheinlich durch Verseifung der als Zwischenprod. auftretenden Methoxyformylmethylisatinsäure, $C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot [N(CH_3) \cdot CHO] \cdot CO \cdot CO_2H$. Carminrote Nadeln, F. 187°; wl. in k. W. und verd. SS., l. in etwa 1200 Tln. w. Ä. und 45 Tln. h. A.; l. in Alkalien mit gelber Farbe. Gibt mit thiophenhaltigem

Bzl. die Indopheninreaktion. — Erwärmt man nach dem Ausfällen und Abfiltrieren der Formyldamasceninsäure die salzsaure Oxydationslauge auf dem Wasserbade, so erhält man neben dem Isatinderivat die *Damasceninsäure*, $C_6H_3(CO_2H)(O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$, deren Chlorhydrat in Prismen krystallisiert und bei 206—207° zu einer blauen Fl. schmilzt. — *Damascenin* (I.). Beim Erhitzen von salzsaurer Damasceninsäure oder von Formyldamasceninsäure mit etwa 5%ig. methylalkoh. HCl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 578—84. 11/3. [22/1.] Genf. Lab. für organ. Chem. d. Univ.) SCHMIDT.

**A. Nastjukow** und **N. Gurin**, *Über die Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid und Trioxymethylen auf Cyclohexan.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 1596; C. **1911**. I. 1511.) $AlCl_3$ und *Trioxymethylen* reagieren mit *Naphthenen* (vgl. Arbb. der Abt. Baku der Kais. Russ. Techn. Ges. 1913) unter B. von festen Prodd., aus denen nach Zers. mit W. *KW-stoffe* mit ganz anderen Eigenschaften, als die der Ausgangsprodd., erhalten werden. *Hexan* reagiert nicht. *Cyclohexan* reagiert, aber $AlCl_3$ allein wirkt auf Cyclohexan nicht ein unter B. einer Molekülverb. Die Reaktionsprodd. bestehen aus *cyclischen ungesättigten KW-stoffen*, die ein *Formolit* bilden. Aus der *Petroleum*fraktion 200—250° wurden KW-stoffe von der Formolitzahl 64 erhalten. *Cyclohexan* und *Methylcyclohexan* (vgl. l. c.), welche mit Formalin nicht reagieren, gaben ein KW-stoff-Gemisch, welches zur Formolitrk. befähigt war. Amerikanisches Petroleum reagierte gänzlich mit $AlCl_3$ und Trioxymethylen, ebenso rumänisches Petroleum; *PAe.* und *Lg.* reagieren nicht. *Pentan* reagiert nicht, *Heptan* und *Octan* treten in Rk. und liefern KW-stoffe, welche die Formolitreaktion zeigen, d. h. sie enthielten cyclische ungesättigte KW-stoffe. — Die Rk. des *Cyclohexans* mit $AlCl_3$ und *Trioxymethylen* wurde eingehend unters. Aus dem Reaktionsprod. wurden nach Zers. mit wss. KOH KW-stoffe mit der Formolitzahl 76 erhalten. Die weitere Trennung erfolgte durch fraktionierte Dest. Die KW-stoffe enthielten: 1. eine *Verb.* vom F. 164°; Krystalle. Sie sind vielleicht mit *Hexamethylbenzol* identisch. 2. Cyclohexan. 3. Die Hauptfraktion vom Kp. 212—215° enthält 1% O, von dem der KW-stoff nicht befreit werden konnte; er reagiert nicht mit Formaldehyd und konz. $H_2SO_4$; $n_D^{21} = 1{,}4661$; $D.^{20}$ 0,8664. Der KW-stoff ist vielleicht mit *Naphthalin* identisch. Der Destillationsrückstand wurde in Ä. gel. und mit A. gefällt; aus dem Nd. wurde ein „l. Formolit" erhalten; braunes Pulver, l. in organ. Lösungsmitteln. Die nach dem Verdampfen des Ä. und A. verbleibenden KW-stoffe waren auch nicht frei von O. Die Naphthene reagieren also beim Erhitzen mit $AlCl_3$ und Trioxymethylen unter B. von Kondensationsprodd., welche aus gesättigten und ungesättigten KW-stoffen bestehen, ähnlich wie die Olefine und Terpene. Die Rk. ist kompliziert: es findet gleichzeitig Dehydrogenisation und Kondensation statt; letztere führt auch zur B. von l. Formoliten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 46—52. 5/2. 1915. Techn. Lab. Univ. Moskau.) SCHÖNFELD.

**I. Ostromysslenski**, *Definition, Klassifikation und Bewertung von Kautschuk. I.* Eine rationelle Klassifikation von *Kautschukarten* wurde noch nicht vorgeschlagen. Die sog. typischen Eigenschaften von Kautschuk sind Eigenschaften aller Arten der Materie. Auch die Summe der elastischen Eigenschaften des natürlichen Kautschuks gehört mehr oder weniger allen Naturkörpern mit Ausnahme der Gase und Fll. an. Kautschuk wird charakterisiert durch die Fähigkeit, bei der Behandlung mit S vulkanisiert zu werden. Diese Fähigkeit kommt aber nicht allein dem natürlichen Kautschuk zu. So werden z. B. die polymeren *Acrylsäureester* unter den Bedingungen der Kautschukvulkanisation vulkanisiert, ferner *m-Styrol* usw. Es existiert eine ganze Menge kautschukähnlicher Verbb., deren physikalischen Eigenschaften dem natürlichen Kautschuk entsprechen, und die nichtsdestoweniger eine ganz andere Zus. und Molekularstruktur besitzen. Vf. bezeichnet diese Stoffe als

„*Resinoide*". Resinoide sind also kautschukähnliche Stoffe verschiedener Zus. und Struktur, die über die ganze Summe der elastischen Eigenschaften des natürlichen Kautschuks verfügen, wobei die Zahlenwerte dieser Eigenschaften den entsprechenden Werten des Naturkautschuks sehr nahekommen. [Resinoide sind Stoffe, welche sich entweder im elastischen („Kautschuk-") Zustand befinden oder in diesen Zustand übergeführt werden können.] Als Analoga der Resinoide sind die *Faktise* zu betrachten. Ein Resinoid braucht nicht eine bestimmte Verb. zu sein; auch ein Gemisch mehrerer Stoffe kann ein Resinoid darstellen. Es ist deshalb zwischen einfachen und gemischten Resinoiden zu unterscheiden. Als Beispiel eines gemischten Resinoids kann folgende Beobachtung des Vfs. dienen: Bei Einw. von $SO_2$ auf *Isopren* (bezw. dessen Homologe) erhält man eine amorphe Substanz von hohem Mol.-Gew. mit Eigenschaften der Kolloide. In reinem Zustand hat diese Substanz nichts an Kautschuk Erinnerndes. Im Gegensatz zu den Angaben der Badischen Anilin- und Sodafabrik ist der Stoff ll. in h. *Anilin*. Beim Versetzen der h. Lsg. mit A. fällt die Substanz, welche A. und Anilin adsorbiert enthält, aus; der abgeschiedene Stoff zeigt sämtliche elastischen Eigenschaften des natürlichen Kautschuks. Dieses physikalische System der 3 Verbb. (Isopren + $SO_2$, A., Anilin) ist ein typisches gemischtes Resinoid. Ähnlich verhält sich das aus der Lsg. in $C_6H_5Br$ mit A. gefällte *Parakautschukbromid* usw. Bei Verdunsten des A. verändern sich diese Resinoide, sie werden klebrig usw.

*Die „tote Temperatur" und die „Elastizitätstemperatur" von Kautschuk.* Der elastische oder Kautschukzustand der Materie existiert nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen. Die Temp., bei der ein Stoff in den Kautschukzustand übergeht, bezeichnet Vf. als die „Elastizitätstemp." Jede Kautschukart besitzt ihre eigene Elastizitätstemp. Bei rohem, natürlichem Kautschuk liegt sie unter 0°. Beim „Superoxyd-Na-Isoprenkautschuk" bei 160° usw. Verschiedene Kautschukarten werden durch die Elastizitätstemp. ebenso charakterisiert, wie krystallisierte Verbb. durch den F. und Fll. durch den Kp. Die Temp., bei der, umgekehrt, sämtliche elastischen Eigenschaften eines Stoffes verschwinden, wird die „tote Temp." genannt. Sie ist für Kautschuk ebenso charakteristisch, wie die Elastizitätstemp. Auf Grund dieser 2 Konstanten können die Kautschukarten charakterisiert werden. Das Intervall zwischen den beiden Tempp. ist das „Elastizitätsintervall". — Allgemeine Regeln: 1. Die tote Temp. der Resinoide und folglich auch der Kautschukarten liegt tiefer, als die Elastizitätstemp. 2. Die Lage der toten und Elastizitätstemp. ist von der Zus. und Struktur des Kautschuks abhängig. Die Elastizitätstemp. von isomeren Kautschukarten ist verschieden. 3. Beimengungen ändern die beiden Tempp. des Kautschuks. Die Elastizitätstemp. des Photopolymeren von *2,3-Dimethyl-Δ-1,3-Butadien*, vulkanisiert unter üblichen Bedingungen, liegt bei 80°; wird derselbe Kautschuk in Ggw. von 15—20% Terpineol vulkanisiert, so liegt die Elastizitätstemp. bei ca. 40°. Die Erniedrigung dieser Konstante kann nur nach Zusatz größerer Mengen eines Lösungsmittels erfolgen (nicht weniger als 10%). Deshalb sind die beiden Konstanten gegen Beimengungen wenig empfindlich. Sämtliche Kautschukarten, die durch direktes Erhitzen von *2,3-Dimethylerythren* bei 50—170°, in An- oder Abwesenheit von Katalysatoren (wie $BaO_2$, $BaO_2$ + Na, Na, Benzoylperoxyd usw.) erhalten wurden, zeigen dieselbe Elastizitätstemp. 4. Die beiden Konstanten des vulkanisierten und rohen Kautschuks fallen nicht zusammen. 5. Sinkt oder steigt die Elastizitätstemp. einer Kautschukart (z. B. durch Beimengungen), so verändert sich dementsprechend die tote Temp. 6. Das Elastizitätsintervall ist keine konstante Größe und für jede Kautschukart verschieden. (Über die quantitative Best. der beiden Konstanten vgl. folgendes Ref.)

Klassifikation der Kautschukarten und der Resinoide. Sind die 3 Konstanten (Elastizitätstemp., tote Temp., Elastizitätsintervall) eines Kautschuks

gleich oder annähernd gleich denen des natürlichen Kautschuks, so ist der Kautschuk als „normal“ zu bezeichnen. Ist das nicht der Fall, so handelt es sich um einen „anormalen“ Kautschuk. Normale und anormale Resinoide zerfallen ferner in einfache und gemischte Resinoide. Sie können ferner in stabile und labile Formen geteilt werden, denn es existiert ein stationärer und funktionaler elastischer Zustand der Materie. Der Einteilung der Kautschukarten in normale und anormale auf Grund der Zersetzungsprodd. ihrer Ozonide nach HARRIES kann keine praktische Bedeutung beigemessen werden. *Synthetische Kautschukarten*, erhalten 1. durch *Polymerisation von Isopren in Ggw. von Alkalimetallen*, bezw. 2. in Ggw. von $BaO_2$ *und Na*, ferner 3. durch Isomerisation erhaltener synthetischen Kautschuk, der sog. „*Na-Isoprenkautschuk*“ (mittels Benzoylperoxyd), 4. alle bekannten *Polymeren des 2,3-Dimethylerythrens*, sind, ähnlich dem *Kautschukregenerat*, anormale Kautschukarten. Sie werden deshalb nie eine weitgehende Bedeutung erlangen. Im Gegensatz dazu sind folgende Kautschukarten als normal zu bezeichnen: 1. *Erythrenkautschuk*, erhalten durch Einw. von *Zinkstaub* auf *Kauprenbromid*, oder 2. durch Einw. von Alkalimetallen auf *Erythren;* 3. *Isoprenkautschuk*, erhalten durch direktes Erhitzen von Isopren, oder 4. durch Einw. von *Peroxyden* auf Isopren, oder 5. durch Einw. von Peroxyd, darauf von Alkalimetallen auf Isopren; 6. Kautschuk, erhalten durch gleichzeitige Einw. von $BaO_2$ und Na auf *β-Myrcen*. Diese Kautschukarten sind als gleichwertig mit natürlichem Kautschuk zu betrachten. — Der technische Wert eines Kautschuks ist um so größer, je niedriger (von 0°) seine Elastizitätstemp. liegt. Ein „idealer“ Kautschuk ist ein Stoff (oder Gemisch), welcher sich bei Normaltemp. im elastischen Zustande befindet. Die tote Temp. des idealen Kautschuks soll möglichst tief liegen. Die Ggw. von *Alkyl*gruppen in den Seitenketten wird den technischen Wert eines synthetischen Kautschuks erniedrigen. Vf. untersuchte verschiedene *Isomere des Erythren-, Methylerythren- und Dimethylerythrenkautschuks.* Die Elastizitätstemp. und die tote Temp. des Erythrenkautschuks liegen niedriger als beim natürlichen Kautschuk. Beim Abkühlen verwandelt sich letzterer rascher in eine hornartige M.; d. h. Erythrenkautschuk ist elastischer als natürlicher Kautschuk. Die Isomeren des Dimethylerythrenkautschuks sind dagegen anormal; ihre Elastizitätstemp. liegt hoch. Nach diesen Konstanten kann man die Kautschukarten in die folgende Reihe einordnen:

1. *Erythrenkautschuk;* 2. *Methylerythren(Isopren-)kautschuk;* 3. *natürlicher Kautschuk;* 4 *Phenydiphenylerythren(Cinnamylidenfluoren-)kautschuk.* Die elastischen Eigenschaften dieser Reihe nehmen von 1.—4. ab. (Der durch Thermopolymerisation von Cinnamylidenfluoren in sd. Essigsäure erhaltene Kautschuk zeigt sehr geringe Elastizität.) (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1374—1401. 27. Sept. 1915. Moskau.)

SCHÖNFELD.

**I. Ostromysslenski** und **I. Kielbasinski**, *Über zwei neue Konstanten des Kautschuks: den „Elastizitätspunkt“ und die „tote Temperatur“*. (Vgl. vorst. Ref.) Der *Elastizitätspunkt* ist die Temp., bei der ein Resinoid qualitativ und quantitativ die gesamten elastischen Eigenschaften des natürlichen Kautschuks (bei Normaltemp.) besitzt. Die *Oberflächenspannungskurve von Kautschuklsgg.* bildet bis zu einer gewissen Temp. eine gerade Linie; bei dieser Temp. (Elastizitätspunkt) erfolgt die B. einer charakteristischen Krümmung in der Gestalt eines M. Die Kurve normaler Kautschuklsgg. zeigt zwischen 10—96° keine Knicke, da der Elastizitätspunkt unter 0° liegt. Die Kurve anormaler Kautschuklsgg. zeigt bei einer gewissen Temp. die erwähnte Krümmung; die Natur des Lösungsmittels spielt dabei keine Rolle. Analog verhält sich die *Viscositäts-* und *Dichtigkeitskurve*, obwohl bei der letzteren der Knick nicht so scharf ist. — Mit Hilfe eines im Original abgebildeten *Apparates* kann die *Oberflächenspannung* und *Viscosität* einer Lsg. (nach der Tropfenzahl-

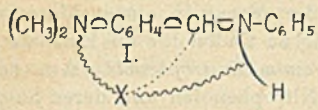
methode) gleichzeitig bestimmt werden. Der „*tote Punkt*", d. i. die Temp., bei der ein Resinoid seine elastischen Eigenschaften verliert, wird ähnlich wie der Elastizitätspunkt bestimmt. Besonders scharf läßt sich ersterer auf den Dichtigkeitskurven beobachten. Die Dichtigkeitskurve von Kautschuklsgg. zeigt zwischen —40° bis 100° zwei Krümmungen, bei der Elastizitätstemp. und beim toten Punkt. Die Ergebnisse der zahlreichen Bestimmungen der beiden Konstanten verschiedener normaler und anormaler Kautschukarten in Xylol, Limonen, Toluol usw. sind im Original in zahlreichen Tabellen zusammengestellt. Aus der Unters. ergeben sich folgende Schlüsse: Der Elastizitätspunkt und der tote Punkt stellen charakteristische Konstanten der *Resinoide* und folglich auch der *Kautschuk*arten dar; sie sind ebenso charakteristisch wie der F. und Kp. von einheitlichen Verbb. Die beiden Konstanten können in kolloidalen Lsgg. unters. werden. Im Gegensatz zur Viscosität, Oberflächenspannung usw. verändern sie sich nicht mit der Zeit und sind von der Natur des Lösungsmittels unabhängig. Den Elastizitätspunkt und den toten Punkt von Kautschuklsgg. kann man als die Temp. betrachten, bei der die Temperaturkurve der D., der Viscosität oder der Oberflächenspannung einen Knick zeigt, d. h. eine analytische Kurve zu sein aufhört; der Elastizitätspunkt liegt dabei stets höher als der tote Punkt. Die beiden Konstanten können durch die Viscosität, D. oder Oberflächenspannung bestimmt werden; die drei Methoden liefern genau dieselben Resultate. Die Ggw. von Fremdkörpern beeinflußt nicht die Lage des Elastizitätspunktes und der toten Temp.. Mit Hilfe der beiden Konstanten kann man verschiedene Kautschukarten identifizieren und erkennen. Es ist anzunehmen, daß der Elastizitätspunkt und der tote Punkt die ersten unveränderlichen Konstanten nicht nur des Kautschuks, sondern der *Kolloide* darstellen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1401—1441. 27/9. 1915. Moskau. SCHÖNFELD.

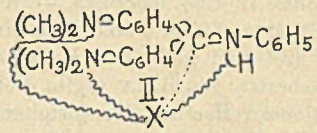
I. **Ostromysslenski**, *Über die Vulkanisation von synthetischem Kautschuk.* Zwecks Überführung von chemisch reinem synthetischem *Kautschuk* in ein dem natürlichen Kautschuk gleichwertiges Prod. ist folgendes erforderlich: 1. Zugabe von Stoffen, welche dieselbe Wrkg. haben wie die „Begleiter" des natürlichen Kautschuks. 2. Dem synthetischen Kautschuk muß man die physikalische Struktur des natürlichen Kautschuks verleihen. — Stoffe, welche Kautschuk vor der Zers. beim Liegen an der Luft und beim Transport schützen. Durch Zugabe von *Gerbstoffen* wird die *Elastizitätstemp.* des Kautschuks erhöht. Auch *aromatische Amine* wirken schädlich. Zu den Stoffen, welche den Kautschuk vor Zers. schützen und den schädlichen Einfluß des Tanins und der Amine nicht zeigen, gehören: *S* und verschiedene *Nitroverbb.*, z. B. *Nitrobenzol*, *1,3,5-Trinitrobenzol*, *Nitrocyclohexan* usw. Es ist dem Vf. gelungen, eine neue *Vulkanisationsmethode mit Hilfe von Nitroverbb.*, in Abwesenheit von S, zu finden. Die Methode, über die Vf. später berichten wird, wird wohl die übliche Vulkanisation verdrängen. In der Praxis genügen 1—0,5 Tle. S oder Trinitrobenzol, um Kautschuk vor der erwähnten Zers. zu schützen. Kautschuk kann dadurch vor Zers. geschützt werden, daß man ihn der unvollkommenen, h. Vulkanisation („Anvulkanisation") unterwirft. — Stoffe, welche die Vulkanisation von natürlichem und synthetischem Kautschuk beschleunigen. Als solche erwiesen sich Gemische *prim. und sek. aliphatischer Amine* mit *Metalloxyden*, z. B. ZnO, MgO, PbO usw. — 0,5—1% *piperidyldithiocarbaminsaures Piperidin* + 5% *MgO* oder *PbO* beschleunigen die Vulkanisation 40mal und erniedrigen die Vulkanisationstemp. um 50—80°. In Ggw. einer bestimmten Menge der Gemische kann man Kautschuk mit S bei Zimmertemp. vulkanisieren. Amine als solche besitzen keine beschleunigende Wrkg., diese kommt nur den Gemischen mit Metalloxyden zu. Auch Gemische von *Glycerin*, bzw. der Salze des Glyceryl-, Menthyl-, Isoamylesters der *Xanthogensäure* und Metalloxyden beschleunigen die Kautschuk-

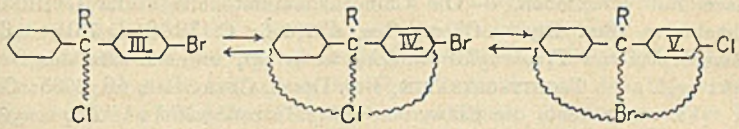
vulkanisation. Eine günstige Wirkung übt ferner auf die Vulkanisation von synthetischem Kautschuk *Zimtsäure* aus. — Wie Vf. früher gezeigt hat, kann man die mechanische Beständigkeit von vulkanisiertem Kautschuk durch Zusatz von Kolophonium usw. erhöhen. Diese Stoffe sind nicht nur bei der h., sondern auch bei der *kalten Vulkanisation* von synthetischem Kautschuk mit Chlorschwefel erforderlich — Die Zugabe von Eiweißkörpern genügt nicht, um dem chemisch reinen Kautschuk die eigentümliche Netzstruktur zu verleihen. Die diesbezüglichen Verss. von HEINEMANN entsprechen nicht den Tatsachen. Befriedigende Resultate erhielt Vf. beim Vermischen einer frischen Bzl.-Lsg. des natürlichen Kautschuks mit dem gleichen Vol. einer Bzl.-Lsg. von normalem Isoprenkautschuk. Nach Verdampfen des Bzl. besaß der Kautschuk die typische Struktur u. hohe Reißfestigkeit. Zum Schluß gibt Vf. Vorschriften zur kalten Vulkanisation, zur unvollkommenen Vulkanisation von synthetischem Kautschuk an usw. (vgl. Tabelle im Original). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1441—53. 27/9. 1915. Moskau.) SCHÖNFELD.

W. **Ismailski**, *Über die Beziehung zwischen Absorption und Konstitution. I. Erweiterung des Begriffes der Halochromie. Die Mängel der Carbonium-Chinonimid- und Chinocarboniumtheorie der halochromen Salze.* Die Formeln von GEBHARD (Journ. f. prakt. Ch. [2] **84**. 561; C. **1912**. I. 1292) können auf einfachere Verbb., welche keine auxochromen Gruppen enthalten, z. B. die *farbigen Salze des Triphenylcarbinols* erweitert werden. Die Ursache der Färbung liegt in solchen Fällen in einem besonderen Zustand des Radikals, hervorgerufen durch den Einfluß einiger Atome des Radikals auf das Anion. Diesen Zustand nennt Vf. den *Chromozustand;* das Radikal selbst, welches dem Säureradikal gegenüber eine besondere Valenz betätigt, die „Oniumvalenz", wird *Chromoniumradikal* (Chromoniumvalenz) genannt. Diese sind dadurch gekennzeichnet, daß sie aus ungesättigten Gruppen (Atomen) zusammengesetzt sind, die untereinander in einer bestimmten Bindung stehen und nur in Verb. mit gewissen Anionen in den Chromoniumzustand übergehen. Als halochrome Verbb. betrachtete man bisher nur solche, in deren Zus. ein organisches Radikal mit bas. Charakter, das mit einem Säureradikal verbunden war, eintrat. Vom gleichen Gesichtspunkte aus kann man aber eine Reihe von Salzen betrachten, die aus einem anorgan. Kation und einem organischen, gefärbten Anion bestehen. Das Kation ist in beiden Reihen nicht an ein bestimmtes Atom gebunden, sondern steht zu mehreren Atomen der Gruppe, bezw. zum ganzen gefärbten Komplex, zum *Chromaciradikal*, in Beziehung. Den Zustand dieser Radikale in den gefärbten Salzen nennt Vf. den *Chromaciszustand.* Unter Zuhilfenahme der Theorie der Elektronenstruktur des Atoms läßt sich diese Unterscheidung sehr einfach erklären. Dem Begriff der *Halochromie* können folgende Begriffe untergeordnet werden: 1. *Kathalochromie*, wenn der Farbträger ein Kation ist (Chromoniumradikal) und 2. *Anhalochromie*, wenn der Farbträger ein Anion ist (Chromaciradikal). Als Beispiele für anhalochrome Salze können die *Salze der Nitrophenole*, des *Benzaurins*, des *Phenolphthaleins* und der *Violursäuren* angesehen werden. Dazu gehört auch die von BALY und HANTZSCH beobachtete Zunahme der Absorption bei der Salzbildung aus *Acetessigester.* — Carboniumtheorie. Die Tatsache, daß ein und dasselbe Radikal, in Abhängigkeit von den Substituenten, befähigt ist, gefärbte Salze nicht nur mit Säureradikalen, sondern auch mit starken Basen zu liefern (Benzaurin und DOEBNERS Violett), ist der überzeugendste Beweis gegen die Carboniumtheorie von v. BAEYER. Die allgemeine Ursache der Färbung kann nicht auf die basischen Eigenschaften des C zurückgeführt werden. Daß man diese Ursache auf den Chromozustand des Radikals zurückführen muß, folgt u. a. aus der Unters. von MEYER und FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 70; C. **1913**. I. 810). Diese fanden, daß das Spek-

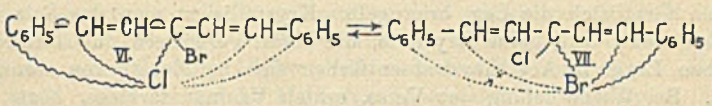
trum des Fuchsons denselben Charakter besitzt, wie dasjenige der Phenolphthaleinsalze. Die Zurückführung der Färbungserscheinungen auf chinoide Struktur begegnet ebenfalls vielen Schwierigkeiten.

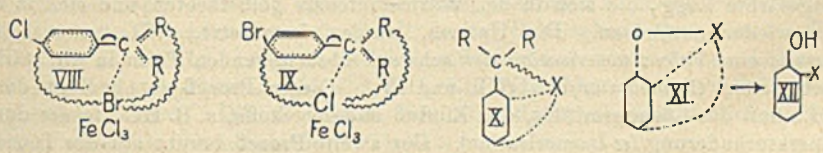


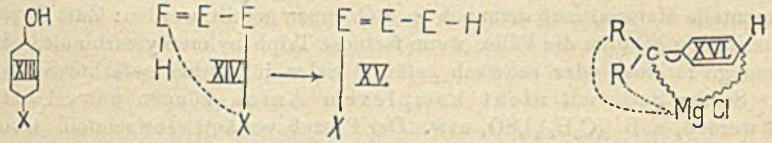




Carboniumform Chromoniumform



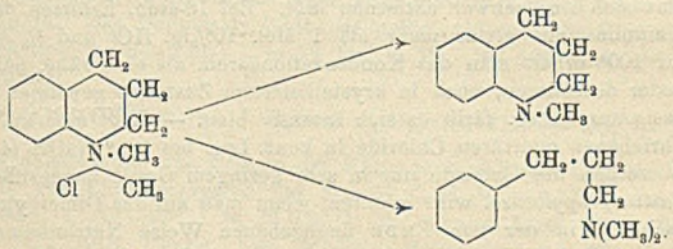




Kontinuität der Absorptionsspektren des Radikals bei Einführung neuer Faktoren: zwischen den sog. chinoiden und benzoiden Körpern existiert eine Reihe von Übergangstypen. Neben den Verbb. mit chinoider und benzoider Struktur gibt es eine Reihe von Verbb., welche hinsichtlich ihrer Absorption eine Mittelstellung einnehmen. Nach SEMPER (LIEBIGS Ann. **381**. 234; C. **1911**. II. 140) ist das *Acetylderivat des Auramins* chinoid, während Auramin selbst benzoide Struktur besitzt. Daß es sich aber hier nicht um eine Umlagerung aus dem benzoiden in den chinoiden Zustand, sondern um eine allmähliche Verstärkung des Chromozustandes handelt, beweisen die Beobachtungen des Vfs. über die *Anhydrobase des p-Dimethylaminobenzalanilins und deren Säureadditionsprodd.* Die Absorptionskurven der beiden Verbb. (s. im Original) haben einen ganz ähnlichen Charakter; beide sind stark selektiv. Der Chromozustand der beiden Verbb. unterscheidet sich also nur durch den Intensitätsgrad, genau wie im Falle des Fuchsons und des Fuchsonimmoniums. Aus dem Vergleich der Struktur der beiden Verbb. mit der des Auramins, des Phenyl- und Acetylauramins folgt (s. I. und II.), daß man es im violetten Acetylderivat mit der Verstärkung des Chromozustandes im Vergleich zu Phenyl-, Methyl- und Hydroderivaten einerseits und Alkylideniminen andererseits zu tun hat: Während bei den H-, $CH_3$-,

$C_6H_5$-, $NO_2 \cdot C_6H_5$-Derivaten die Betätigung der *Alkalivalenz* des N-Atoms (fünfte Valenz des fünfwertigen N) immer noch einen Einfluß auf X ausübt, ist dieser Einfluß beim Acetylderivat ausgeschlossen. — Ähnliche Gleichmäßigkeit in der Verschiebung der Absorption beobachtete Vf. bei den *Pyridinsalzen* (*HJ*-, $CH_3J$-, $C_6H_5J$-*Salze in Chlf. oder A.*). — Auf Grund der Annahme einer chinoiden Umlagerung ist es ferner unmöglich, eine Erklärung zu finden für die Existenz zweier Formen (rot und gelb) des *K-Salzes des Tribrom-m-dinitrophenols.* Aus den Absorptionsbestst. von BALY ergibt sich, daß bei Nitrophenolen und deren Salzen die Absorptionsstreifen bei den gleichen Konzz. erscheinen, wie bei m-Nitroanilin und m-Nitrodimethylanilin; sie sind vollkommen ähnlich und nur in verschiedenem Grade nach Rot verschoben. — Die Chinocarboniumtheorie stützt GOMBERG auf die Beobachtung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 406; C. **1909**. I. 751), daß *AgCl* auf *p-bromsubstituiertes Triphenylcarbinolchlorid* in $SO_2$ unter Ersatz des Br durch Cl einwirkt (vgl. auch TSCHITSCHIBABIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3965; C. **1907**. II. 1844). [Vf. untersuchte die Einw. von *Essigsäureanhydrid* auf *Triphenylmethylchlorid.* Beim Übergießen von Triphenylchlormethankrystallen mit Acetanhydrid färben sich die Krystalle intensiv gelb und gehen mit gelber Farbe in Lsg.; beim Erwärmen färbt sich die Lsg. braungelb. Krystallisiert man das Salz bei hoher Temp., so erhält man gelbe Krystalle, die sofort verwittern und farblos werden. Die gelben Lsgg. in Acetanhydrid entfärben sich bei Zusatz von wenig Ä. oder viel Bzl. Bei Wiederholung der Verss. erhielt Vf. nur farblose, bezw. schwach gelb gefärbte Lsgg., die sich in der Wärme intensiv gelb färbten und sich in der Kälte wieder entfärbten. Die Unterss. werden fortgesetzt.] Vf. unterscheidet einerseits eine *Valenzisomerisation* der schwach absorbierenden Form in die stärker absorbierende *Chromoniumform* (III. und IV.). Dieser Prozeß ist bedingt durch den Einfluß des Lösungsmittels, den Einfluß anderer Stoffe, z. B. HCl, ferner durch Temperaturänderung ($\alpha$-Isomerisation). Der zweite Prozeß beruht auf der Isomerisation der einen Chromoniumform in eine andere (V., $\beta$-Isomerisation). Das ganze experimentelle Material muß demnach in 2 Gruppen geteilt werden: Zum Typus der $\alpha$-Isomerisation gehören die Fälle, wenn farblose Triphenylmethylcarbinole, -chloride und analoge farblose oder schwach gefärbte Salze in stärker gefärbte Salze übergehen. Solche Salze mit nicht komplexem Anion können unter Umständen isoliert werden, z. B. $[(C_6H_5)_3]_2SO_4$ usw. Der Prozeß verläuft sehr schnell. Ganz verschieden von diesem Prozeß ist die $\beta$-Isomerisation, z. B. die des p-bromsubstituierten Chlorids (s. oben) in das p-chlorsubstituierte Bromid. Dieser Prozeß verläuft sehr langsam. — Die $\beta$-Isomerisation der *Chlorbromderivate des Dibenzalacetons* erfolgt im Sinne der Formeln VI. und VII. Die $\beta$-Isomerisation kann nur dann mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufen, wenn sich das Mol. im Chromoniumzustand befindet. Die schwach absorbierenden Formen des p-Bromtriphenylmethylchlorids sind zur $\beta$-Isomerisation nicht befähigt. Die Reaktionsfähigkeit des Broms im Benzolkern ist also ein indirekter Beweis für die Chromoniumtheorie; für diese ist es kennzeichnend, daß das ionogene Radikal des Anions nicht nur an das Methan-C-Atom gebunden ist, sondern Valenzen auch an die anderen C-Atome sendet. — Die Doppelsalze (von BAEYER): $[(ClC_6H_4)_3C](Br \cdot FeCl_3)$ und $[(BrC_6H_4)_3C](Cl \cdot FeCl_3)$ entsprechen (im Sinne der Theorie von GEBHARD und KAUFMANN) den Formeln VIII. und IX. — Daß die p-ständigen C-Atome im Bzl-Ring des Triphenylchlormethans zum Säureradikal X in Beziehung stehen, beweist auch folgendes: Das zentrale C-Atom steht unter dem Einfluß negativierender Gruppen, wodurch ihm eine negative Funktion induziert wird. Die Bindung des X ist dadurch geschwächt, das Radikal ist deshalb gezwungen, seine Restaffinitäten an andere Stellen zu richten (Formel X.). Diese Neigung zur Isomerisation muß mit einer allgemeinen Neigung zur *Umlagerung* derjenigen *Phenolderivate* und *arom. Amine*

verwandt sein, in denen an ein O- oder N-Atom ein negatives Radikal gebunden ist (XI.—XIII.). Das allgemeine Schema für solche Umlagerungen wird durch die Formeln XIV. und XV. veranschaulicht. — Auch die Tatsache, daß *Triphenylmagnesiumchlorid* so reagiert, als ob es in 2 Formen existierte, spricht zugunsten dieses Standpunktes. Die $\alpha$-Form dieser Mg-Verb. (vgl. SCHMIDLIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 426; C. **1908**. I. 842) ist nach XVI. zu formulieren. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 63—100. 14/2. 1915.) SCHÖNFELD.

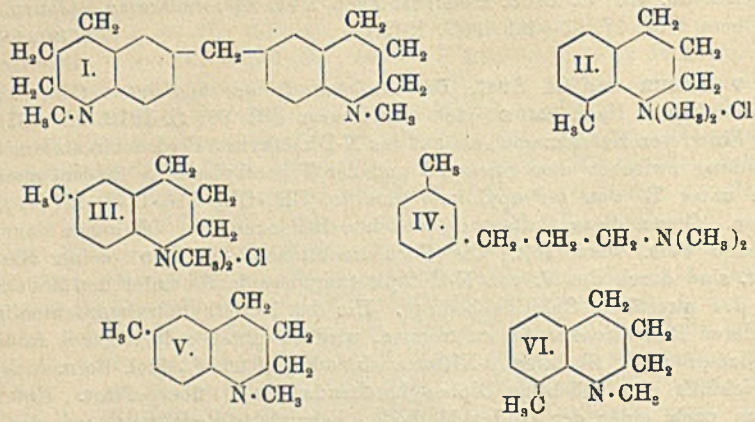
J. v. **Braun** und E. **Aust**, *Die Aufspaltung des hydrierten Chinolinringes durch Reduktion.* Nach EMDE (Arch. der Pharm. **391**. 88; C. **1912**. II. 1287) wird bei der Einw. von Natriumamalgam auf das N-Dimethyltetrahydrochinoliniumchlorid die Bindung zwischen dem Stickstoff und der Trimethylenkette in dem quartären Chlorid unter B. von o-Propyldimethylanilin, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, aufgespalten. Gegen diese Auffassung bestehen Bedenken; die Vff. haben daher den EMDEschen Vers. wiederholt. Die Farbenreaktionen, die EMDE seiner Base zuschreibt, sind durch das V. von N-Methyltetrahydrochinolin unter den Reduktionsprodd. des quartären Chlorids bedingt. Um das N-Methyltetrahydrochinolin von den anderen Reduktionsprodd. zu trennen, wird es mittels salpetriger S. in die mit Wasserdampf nicht flüchtige p-Nitrosoverb. oder mittels $^1/_2$ Mol. Formaldehyd in das gleichfalls nicht flüchtige Diphenylmethanderivat (I.) übergeführt. Unterwirft man das nach einer der beiden Methoden behandelte Reduktionsprod. der Dest. mit Wasserdampf, so erhält man eine Base, die nicht mehr die Farbenreaktion zeigt, in allen Eigenschaften scharf mit dem *$\gamma$-Dimethylaminopropylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, stimmt und als solches durch stufenweisen Abbau zum *$\gamma$-Methylaminopropylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$, und *$\gamma$-Chlorpropylbenzol* diagnostiziert wird. Die Reduktion des Dimethyltetrahydrochinoliniumchlorids verläuft nach folgendem Schema:




Die Zugehörigkeit des offenen Prod. zur fettaromatischen Reihe wird durch zwei weitere, analog verlaufende Fälle bewiesen. N-Methyl-N-propyltetrahydrochinoliniumchlorid gibt das $\gamma$-Phenylpropylmethylpropylamin, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CH_3) \cdot C_3H_7$; aus o- und p-Methyl-N-dimethyltetrahydrochinoliniumchlorid (II. und III.) wird ein identisches Amin (IV.) erhalten, was nur möglich ist, wenn die Bindung zwischen dem Stickstoff und dem aromatischen Kern durch Reduktion gel. wird. Auch die B. des N-Methyltetrahydrochinolins ist nicht durch die alkal. Rk. der Lsg. und höhere Temp. bedingt, sondern erfolgt durch reduktive Abspaltung des Methyls. Dies wird einerseits durch das Verhalten des Dimethyltetrahydrochinoliniumchlorids gegen NaOH unter entsprechenden Bedingungen und andererseits durch einen Vergleich mit dem Verhalten des N-Allyl-N-methyltetrahydrochinoliniumchlorids bewiesen; bei der geringen Haftfestigkeit der Allylgruppe am Stickstoff erstreckt sich hier die Wrkg. des Wasserstoffs fast ausschließlich auf die Stickstoff-Allylbindung, als einziges Prod. entsteht Methyltetrahydrochinolin.

Im Gegensatz zu den Angaben von EMDE wird das Dimethyltetrahydrochino-

liniumjodid (dasselbe gilt für die Methylpropylverb. und die im Benzolkern methylierten Derivate) von Natriumamalgam ebenso angegriffen wie das Chlorid, nur verläuft die Rk. langsamer. Es scheint rationeller, bei der Reduktion der Hydrochinoliniumsalze von den Chloriden auszugehen. Die Zus. des tertiären Basengemisches ist bei Verwendung des Jodids qualitativ und annähernd auch quanti-




tativ dieselbe wie bei Anwendung des Chlorids (60% fettaromatisches Amin, 40% tertiäre Hydrochinolinbase). Die Umwandlung des N-Methyltetrahydrochinolins in ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges Prod. läßt sich mittels salpetriger S. schneller als mit Hilfe von Formaldehyd bewirken. Letzteres Verf. verdient aber den Vorzug, da bei der Einw. von Nitrit auf eine saure Lsg. von N-Methyltetrahydrochinolin neben der Nitrosoverb. in geringer Menge ein intensiv gelb gefärbtes Prod. entsteht, das sich nur schwer entfernen läßt. Bei 16-stdg. Erhitzen des Methyltetrahydrochinolins mit etwas mehr als 1 Mol. 10%ig. HCl und ½ Mol. Formaldehyd auf 100° erhält man das Kondensationsprod. als eine zähe, halbfeste M., die sich weder destillieren, noch in krystallisiertem Zustande gewinnen läßt. Mit $PbO_2$ in essigsaurer Lsg. färbt es sich intensiv blau. — Läßt man auf eines der unten beschriebenen quartären Chloride in konz. Lsg. bei 100° NaOH (4 Mol.) einwirken, so werden die Chloride nur in sehr geringem Grade angegriffen. — Das *γ-Dimethylaminopropylbenzol* wird erhalten, wenn man auf das Dimethyltetrahydrochinoliniumchlorid in der von EMDE angegebenen Weise Natriumamalgam einwirken läßt, das Reduktionsprod. mit $HNO_2$ oder mit Formaldehyd behandelt und dann mit Wasserdampf destilliert. Die reine Base unterscheidet sich von dem ursprünglichen Reduktionsprod. durch das Fehlen des anilinähnlichen Geruches und der Farbenreaktionen. Die Überführung des Dimethylaminopropylbenzols in das Methylaminopropylbenzol erfolgt nach den Angaben von v. BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 3209; C. **1911**. I. 18) mittels Bromcyan. Aus der dickölligen Benzoylverb. des letztgenannten Amins erhält man durch Zusammenschmelzen mit $PCl_5$ und nachfolgende Dest. im Vakuum das *γ-Chlorpropylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. $Kp_{20}$ 110°. — Das *N-Methyl-N-propyltetrahydrochinoliniumjodid* wird zweckmäßig durch Erhitzen von N-Propyltetrahydrochinolin mit $CH_3J$ im Rohr auf 100° erhalten. Das aus dem Jodid mittels AgCl erhaltene *Chlorid* gibt bei der Einw. von Natriumamalgam ein basisches Rohprod., das intensive Nitrit- und Malachitgrünfärbung zeigt und sich mit Formaldehyd in ein nicht flüchtiges, dickfl. Diphenylmethanderivat und das unverändert bleibende, flüchtige *Phenylpropylmethylpropylamin*, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CH_3) \cdot C_3H_7$, zerlegen läßt. Ziemlich geruchlose, bläulich fluorescierende Fl., $Kp_{14}$ 117—118°; zeigt keine Farbenreaktionen; gibt ölige

Salze. — *Jodmethylat*, $C_{14}H_{24}NJ$. Aus dem Phenylpropylmethylpropylamin mittels $CH_3J$ oder aus dem Phenylpropyldimethylamin mittels Propyljodid. F. 76°; ll. in A. — *Dem Jodmethylat entsprechendes $PtCl_4$-Salz*, $C_{28}H_{48}N_2PtCl_6$. Gelbe Blättchen aus W., F. 173—174°; ll. in h. W. — Bei der Einw. von Natriumamalgam auf das Methylallyltetrahydrochinoliniumchlorid erhält man als einziges Reaktionsprod. Kairolin. — *Jodmethylat des p-Toluchinolins*. Aus den Komponenten in Bzl. auf dem Wasserbade. — *p-Methylkairolin* (V.). Aus dem Jodmethylat mittels Sn + konz. HCl. $Kp._{14}$ 130°; $Kp._{756}$ 264—265°; fluoresciert blau. — *Pikrat*. F. 152°; wl. in A. — *$PtCl_4$-Salz*. F. 175°; l. in h. W. — *Jodmethylat*, $C_{12}H_{18}NJ$. Krystalle aus A., F. 224°; wl. in A. — *Jodmethylat des o-Toluchinolins*. Aus den Komponenten im Rohr bei 100°. — *o-Methylkairolin* (VI.). Bei der Reduktion des zuletzt erwähnten Jodmethylats mittels Sn und konz. HCl. $Kp._{22}$ 127°; $Kp._{756}$ 247 bis 248°; fluoresciert schwächer als das p-Methylkairolin. — *Pikrat*. Rote Krystalle, F. 156°. — *$PtCl_4$-Salz*. F. 208°; wl. in h. W. — *Jodmethylat*, $C_{12}H_{18}NJ$. Krystalle aus A. + Ä., F. 189°; l. in A. — Werden die quartären Jodide der p- und der o-Reihe mittels AgCl in die Chloride (II. und III.) übergeführt, diese in konz. Lsg. mit Natriumamalgam reduziert und die basischen Prodd. mit W. durchgeschüttelt, so nimmt dieses in beiden Fällen das *m-Tolylpropyldimethylamin* (IV.) auf. Die mit Alkali abgeschiedene Base gibt mit $CH_3J$ das *Jodmethylat*, $C_{13}H_{22}NJ$, das nach dem Umkrystallisieren aus A. + Ä. bei 150° schm. und in A. ll. ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 501—10. 11/3. [21/1.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

P. **Golubew**, *Über Halogendoppelsalze von Chinin und Harnstoff*. II. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 189; C. **1914**. I. 2184.) *Verb. $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ \cdot CH_4N_2OHJ \cdot 5H_2O$*, erhalten durch Versetzen einer Lsg. von *Chininsulfat* u. *Harnstoff* in W. mit $BaJ_2$. Die Verb. kann auch dargestellt werden aus Chinindijodhydrat und Harnstoff; dabei bilden sich aber größere Mengen eines amorphen, roten Nebenprod. Das Doppelsalz bildet hellgelbe, prismatische Krystalle, F. 62 bis 64°; verwittert an der Luft; l. in 18 Tln. k. W. Bei 100° zers. sich das Salz nach der Formel:

$$C_{20}H_{24}N_2O_2HJ \cdot CH_4N_2O \cdot HJ + H_2O = C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HJ + CO_2 + NH_3.$$

Beim Verdunsten der wss. Lsg. in der Kälte zers. sich das Doppelsalz allmählich unter B. von *Chininjodhydrat* der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 1{,}5HJ$; nadelförmige, weiße Krystalle, F. 42—45°; l. in 22 Tln. k. W. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 14—17. 14/2. 1915. Pharm. Lab. Medizin. Kriegsakademie, St. Petersburg.) SCHÖNFELD.

**M. Scholtz**, *Die Entmethylierung des Isobebeerins*. (Vgl. M. SCHOLTZ und O. KOCH, Arch. der Pharm. **252**. 521; C. **1915**. I. 88.) Es gelingt verhältnismäßig leicht, das Methoxyl des Isobebeerins durch Erhitzen der Base mit rauchender HCl — am besten 2 g Isobebeerin mit 15 ccm HCl 5 Stdn. auf 120—130° — zu verseifen. Man gelangt dabei zu einem gut krystallisierenden Alkaloid mit 2 Phenolgruppen, dem *Isobebeeridin*, $C_{16}H_{14}O(OH)_2 \cdot NCH_3$. Die Verb. zeigt in so eindeutiger Weise die Farbenrkk. des Brenzcatechins, daß es nicht zweifelhaft sein kann, daß die beiden OH-Gruppen benachbart sind. Das Chlorhydrat des Isobebeeridins ist in konz. HCl und W. weit leichter l. als in verd. HCl. Aus der salzsauren Lsg. fällt die freie Base durch Sodazusatz zuerst amorph aus, wird aber durch einmaliges Aufkochen der Fl. in feine Nadeln verwandelt, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln unl. sind und sich nur aus Pyridin unter Zusatz von W. umkrystallisieren lassen. Man erhält das Isobebeeridin so in Form mkr. gelber Würfel, die hartnäckig Pyridin zurückhalten, sich oberhalb 220° rot färben u. bei 238—240° schm. Die Elementaranalyse der aus Pyridin krystallisierten Verb.

liefert aus dem oben erwähnten Grunde unsichere Resultate. Die Pyridinlösung zeigt Rechtsdrehung.

Salze des Isobebeeridins. $C_{17}H_{19}O_3N \cdot HCl \cdot 2H_2O$, sechseckige Säulen. — $C_{17}H_{19}O_3N \cdot HBr \cdot 2H_2O$, Nadeln. — $C_{17}H_{19}O_3N \cdot HJ \cdot H_2O$, oktaedrische Krystalle aus h. W., ll. in h. W. — $(C_{17}H_{19}O_3N)_2H_2SO_4 \cdot H_2O$, würfelförmige Krystalle. — $C_{17}H_{19}O_3N \cdot HClO_4 \cdot H_2O$, Nadeln, ll. in h. W. — Isobebeeridinmethyljodid, $C_{17}H_{19}O_3N \cdot CH_3J$, gelbe, zwischen 2 u. 3 Mol. Krystallwasser enthaltende Nadeln aus W., F. 265 bis 266°. — Isobebeeridinäthyljodid, $C_{17}H_{19}O_3N \cdot C_2H_5J$, gelbe Nadeln aus Wasser, F. 262—263°.

Farbenrkk. des Isobebeeridins. Das Isobebeeridin zeigt gegenüber folgenden Reagenzien das gleiche Verhalten wie Isobebeerin. Konz. $H_2SO_4$, konz. $HNO_3$, ERDMANNS Reagens, $H_2SO_4 + SeO_2$, MANDELINS Reagens, MARQUIS Reagens, $H_2SO_4$ + Wismutsubnitrat, $H_2SO_4$ + Zucker, Kaliumferricyanid + $FeCl_3$, Jodsäure. Hingegen weichen die folgenden Rkk. von denjenigen des Isobebeerins ab. Die Lsg. des Isobebeeridins in konz. $H_2SO_4$ bleibt auf Zusatz eines Tropfens $FeCl_3$ farblos. FRÖHDES Reagens gibt eine schmutziggrüne Färbung, bei mäßigem Erwärmen tritt ein intensives Rosa auf, welches, wenn man die Fl. jetzt erkalten läßt, beständig ist, bei weiterem Erwärmen aber in Braun übergeht. Arsensäurehaltige $H_2SO_4$ löst farblos, bei mäßigem Erwärmen wird die Lsg. schön violett, dann rotbraun. Die Lsg. des Isobebeeridins in Natronlauge ist grün. Die folgenden Rkk. zeigen die nahen Beziehungen des Isobebeeridins zum Brenzcatechin. Die sehr verd. neutrale Lsg. des Chlorhydrats wird durch einen Tropfen verd. $FeCl_3$-Lsg. blau gefärbt. In saurer Lsg. tritt nur eine wenig intensive grünblaue Färbung auf, die beim Neutralisieren durch Sodalsg. wieder in Blau übergeht, während ein weiterer Sodazusatz sie in Rotviolett verwandelt. Beim Neutralisieren mit HCl wird die Fl. wieder blau, auf Zusatz von überschüssiger Säure farblos. Ammoniummolybdat gibt sowohl in essigsaurer, wie in verd.-salzsaurer Lsg. einen rotbraunen Nd. Ein Tropfen 15%ig. $TiCl_3$-Lsg. ruft die gleiche orangegelbe bis rein gelbe Färbung wie beim Brenzcatechin hervor. MILLONS Reagens färbt die essigsaure Lsg. braun. — Gegen LIEBERMANNS Reagens verhalten sich Isobebeeridin und Isobebeerin gleich; sie lösen sich unter schwarzbrauner Färbung, nach dem Verdünnen mit W. und Übersättigen mit Natronlauge wird die Fl. intensiv gelb. Die Rk. nach GUARESCHI-LUSTGARTEN und die Indophenolrk. nach BERTHELOT-LEX treten wie beim Brenzcatechin nicht auf. (Arch. der Pharm. 253. 622—28. 5/2. [10/1.] Greifswald. Pharm. Abt. d. chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERB.

**Max Polonovski** und **Ch. Nitzberg**, *Untersuchung über die Alkaloide der Calabarbohne. IV. Teilsynthese des Eserins und Geneserins.* (Forts. von S. 107.) Eserin und Geneserin spalten bekanntlich bei der Verseifung die $CO \cdot NH \cdot CH_3$-Gruppe unter B. von Eserolin, bezw. Geneserolin ab. Wie zu erwarten war, gelingt es umgekehrt, aus Eserolin und Geneserolin durch Behandlung mit Methylisocyanat unter gewissen Bedingungen die beiden Alkaloide, Eserin und Geneserin, zu regenerieren. — Zunächst teilen Vff. mit, daß es vorteilhafter ist, zum Zweck der Darst. von *Eserolin* das Eserin mit konz. HCl oder 50%ig. $H_2SO_4$ anstatt durch Alkalien zu verseifen. Das gleiche gilt für die Darst. von *Geneserolin.* — Zur Darst. von reinem *Methylisocyanat* verfahren Vff. wie folgt. Verwendet man bei der Einw. von $CH_3J$ auf trockenes, fein pulverisiertes Silbercyanat einen 15 bis 20%ig. Überschuß an letzterem und setzt die Einw. unter häufigem Schütteln 8—10 Tage fort, so erreicht man eine vollständige Umwandlung des $CH_3J$ in Isocyanat. Andernfalls erhält man ein Gemisch von Methylisocyanat mit unverändertem Methyljodid, welches durch fraktionierte Dest. nicht zu trennen ist. Eine solche Trennung gelingt nach folgendem Verf. Man löst das Gemisch in

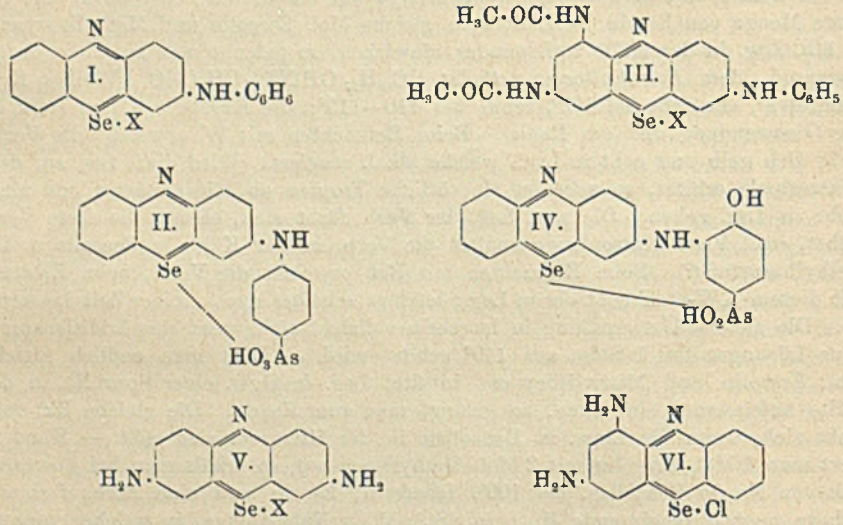
5 Tln. über Na getrocknetem Xylol, setzt das halbe Volumen an reinem Chinolin zu und läßt das Ganze in einer gut verschlossenen Flasche 2—3 Tage an einem kühlen Ort stehen, wobei sich das vorhandene $CH_3J$ als Chinolinjodmethylat abscheidet. Wenn nach Zusatz einer neuen Chinolinmenge die Fällung nicht weiter vermehrt wird, ist die Ausscheidung des $CH_3J$ beendigt. Man gießt die Xylollsg. ab und unterwirft sie der fraktionierten Dest.

Erhitzt man gleiche Mol. Eserolin und Methylisocyanat in Benzollsg. im Rohr auf 100°, so erhält man ein Isomeres des Eserins, das *Isoeserin*, $C_{15}H_{20}O_2N_3$ = $[C_{13}H_{16}(OH)N]N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. Krystalle, F. 195—196°, $\alpha_D$ = —236° (in A.), unl. in W., swl. in k. Bzl. und Ä., zl. in A. und Aceton, ll. in verd. SS., l. in verd. Natronlauge unter rascher Rotfärbung. Bildet ein in A. l. Pikrat vom F. 170°, aber kein Jodmethylat. Spaltet bei der Behandlung mit Barytwasser Methylamin und $CO_2$ ab, aber langsamer als das Eserin. Reagiert Lackmus gegenüber neutral. Neben dem Isoeserin entsteht, wohl infolge der Alkalinität des Glases, eine geringe Menge von Eserin. — Läßt man gleiche Mol. Eserolin und Methylisocyanat in äth. Lsg. in der Kälte aufeinander einwirken, so gelangt man zu einem Additionsprod., dem *Eserolinisocyanmethylat*, $[C_{13}H_{17}(OH)N]N \cdot CH_3CNO$. Weißes Krystallpulver, erweicht bei 102°, schm. bei 110—115°; die Krystalle haften stark an der Glaswandung und am Papier. Beim Befeuchten mit W. erweicht die Verb., färbt sich gelb und geht in Lsg., welche alkal. reagiert. Wird diese Lsg. auf dem Wasserbade erhitzt, so scheidet sie rötliche Tropfen ab, die erstarren und nicht mehr in Lsg. gehen. Die wss. Lsg. der Verb. färbt sich, ebenso die feste Verb. selbst, rot. Verd. Natronlauge spaltet die Verb. in der Kälte in Eserolin u. Dimethylharnstoff (?). Beim Befeuchten mit Bzl. erweicht die Verb., beim Erhitzen mit diesem KW-stoff geht sie in Lsg.; letztere scheidet nach einiger Zeit Isoeserin ab. Die gleiche Umwandlung in Isoeserin vollzieht sich, wenn das Additionsprod. ohne Lösungsmittel 1 Stde. auf 110° erhitzt wird. — Läßt man endlich gleiche Mol. Eserolin und Methylisocyanat in äth. Lsg. in Ggw. einer Spur Na in der Kälte aufeinander einwirken, so gelangt man zum Eserin. Die gleiche Rk. vollzieht sich, wenn die Einw. in Benzollsg. in der Hitze vor sich geht. — Kondensiert man 1 Mol. Eserolin mit 2 Mol. Methylisocyanat, so erhält man bei Abwesenheit von Na (in Benzollsg. bei 100°) Isoeserin, Eserin und eine zähe, farblose, nahezu neutral reagierende M., l. in SS., unl. in Natronlauge, in welcher vermutlich das Ureourethan, $(C_{13}H_{16}N)(N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3)$, vorliegt. In Ggw. einer Spur Na führt die Kondensation von Eserolin mit überschüssigem Methylisocyanat zu Eserin und geringen Mengen von Isoeserin, während ein Ureourethan nicht gebildet wird. Eserin selbst ist gegen Methylisocyanat in Ggw. von Na beständig.

Geneserolin reagiert mit Methylisocyanat bei Abwesenheit von Na weder in der Kälte, noch in der Hitze. In Ggw. von Na entsteht dagegen *Geneserin*. Das Geneserolin scheint demnach die Imidgruppe des Eserolins nicht mehr zu enthalten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 27—37. Jan. 1916. [11/11. 1915].) DÜSTERBEHN.

P. Karrer, *Über Selenazinfarbstoffe*. Das von CORNELIUS (Journ. f. prakt. Ch. [2] **88**. 395; C. **1913**. II. 1566) beschriebene Selenodiphenylamin reagiert analog dem Thiodiphenylamin mit Aminen unter B. von Selenazinfarbstoffen (s. Formel I.), die den entsprechenden Thiazinfarbstoffen sehr ähnlich sind. In der Erwartung, durch Einführung einer toxophoren Gruppe in das Molekül der dirigierenden Selenazinverb. zu therapeutisch wirksamen Stoffen zu gelangen, hat der Vf. Aminosubstitutionsprod. der Phenylarsinsäure mit Selenodiphenylamin zu Verbb. von der Form II. und IV. kombiniert. Das 3,6-Diaminoselenazin (V.), welches unter Vereinfachung der von CORNELIUS gegebenen Vorschrift gewonnen wird, ist ein

durchaus beständiger Körper und läßt sich z. B. mit konz. HCl kochen, ohne daß Zers. eintritt. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu der Angabe, daß das von A. v. WASSERMANN und E. WASSERMANN (DRP. 261793; C. **1913**. II. 397; FRAENKEL, DRP. 280713; C. **1915**. I. 106; vgl. auch CORNELIUS l. c.) durch Oxydation eines Gemisches von Dimethyl-p-phenylendiamin und Selenwasserstoff erhaltene *Tetramethyldiaminoselenazin* („*Selenmethylenblau*") eine sehr zersetzliche Substanz sein soll. Der Vf. erhielt nach dem WASSERMANNschen Verf. stets nur sehr geringe Mengen eines sehr unbeständigen, blauvioletten Farbstoffs, der keinesfalls ein Selenazinfarbstoff sein kann. Es erscheint sehr zweifelhaft, ob ein Selenmethylenblau wirklich schon einmal erhalten worden ist; das wirkliche Selenmethylenblau dürfte andere Eigenschaften als die im DRP. 261793 beschriebenen besitzen. Alle biologisch untersuchten Selenazinfarbstoffe zeigen die gleiche Toxizität wie die entsprechenden Thiazinfarbstoffe.




*3-Phenylaminoselenazinchlorhydrat* (I.). Aus Selenodiphenylamin in wenig A. mittels einer mit konz. HCl neutralisierten, alkoh. Anilinlsg. und einer konz. wss. $FeCl_3$-Lsg. Krystalle aus W. + etwas konz. HCl; sll. in A. mit grüner Farbe, etwas weniger l. in W. — *3-p-Phenylarsinsäureaminoselenazin* (II.). Aus Selenodiphenylamin in A. mittels Natriumarsanilat und $FeCl_3$ in W. Grüne Flocken; swl. in W. und A. mit grüner Farbe; sll. in Alkalien unter B. eines violettroten Alkalisalzes. — Durch Kochen des Zinndoppelsalzes des 6,8-Diaminoselenazins (VI.) mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid erhält man die entsprechende Acetylverb. als körniges Pulver. Wird diese in alkoh. Lsg. mit einer mit HCl neutralisierten Anilinlsg. und wss. $FeCl_3$ behandelt, so entsteht das *3-Phenylamino-8,3-diacetyldiaminoselenazinchlorhydrat* (III.). Blauschwarzes Krystallpulver aus A.; ll. in A., swl. in W. — *3-Oxyaminophenylarsinsäureselenazin* (IV.). Aus Selenodiphenylamin in A. mittels Aminophenolarsinsäure in wss. NaOH und $FeCl_3$. Dunkles Pulver; swl. in A. und W. mit grüner Farbe, l. in Alkalien mit rotvioletter Farbe. — Das *salzsaure 3,6-Diaminoselenazin* (V.) erhält man, wenn man das nach CORNELIUS dargestellte $ZnCl_2$-Doppelsalz des Farbstoffs in W. mit $H_2S$ zerlegt, die filtrierte Lsg. eindampft, bis kein $H_2S$ mehr nachweisbar ist, dann etwas konz. HCl hinzugibt u. mit $FeCl_3$ oxydiert. Das Chlorid wird aus wss. sehr verd. HCl in metallisch

glänzenden, seidenartigen Fäden gewonnen, die 2 Mol. W. enthalten. — CORNELIUS formuliert die Bildungsreaktion des Selenodiphenylamins nicht ganz richtig:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5 + SeCl_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} NH \\ Se \end{matrix} > C_6H_4 + 2HCl.$$

Selenchlorür hat nicht die Formel $SeCl_2$, sondern $Se_2Cl_2$. Dementsprechend ist die Rk. auch keineswegs so glatt, wie es die obige Gleichung erfordern sollte. Es entsteht u. a. stets reichlich Selen. Die Rk. dürfte in Wirklichkeit noch komplizierter verlaufen. — In einer Nachschrift teilt der Vf. mit, daß es ihm neuerdings auf anderem Wege gelungen ist, einen blauen Farbstoff darzustellen, in welchem höchstwahrscheinlich das Selenmethylenblau vorliegt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 597—603. 11/3. [7/2.] Frankfurt a. M. Chem. Abteil. des GEORG SPEYER-Hauses.) SCHMIDT.

**Carl L. A. Schmidt**, *Die Brechungsindices von Lösungen gewisser Proteine. IX. Edestin.* (Forts. von ROBERTSON, Journ. of Biol. Chem. **13**. 455; C. **1913**. I. 939.) Es wurde die Brechkraft 0,5-, 1-, 1,5- u. 2%iger Lsgg. von *Edestin* in $^1/_{50}$-, $^1/_{20}$-, $^1/_{10}$-n. KOH-, $^1/_{10}$-n. $NH_4OH$-, $^1/_{10}$-n. $Na_2CO_3$-, $^1/_{50}$-, $^1/_{20}$-, $^1/_{10}$-n. HCl-, $^1/_{10}$-n. $C_2H_4O_2$- u. $^1/_{10}$-n. NaCl-Lsg. bestimmt. Als Wert von *a* (Änderung des Brechungsindex des Lösungsmittels, bedingt durch Einführung von 1% des Eiweißkörpers) ergab sich 0,00174. (Journ. of Biol. Chem. **23**. 487—93. Dez. 1915. Berkeley. University of California.) HENLE.

## Physiologische Chemie.

**O. M. Shedd**, *Schwankungen im Mineralstoffgehalte des Saftes, der Blätter und der Zweige des wilden Weinstockes und des Zuckerahorns.* Die Unterss., deren Ergebnisse im einzelnen in Tabellen zusammengestellt sind, zeigen, daß beträchtliche Schwankungen in der Zus. des Saftes des wilden Weinstockes (Vitis cordifolia) bestehen, wenn der Saft zu gleicher Zeit an 2 verschiedenen Stellen entnommen wird. Große Unterschiede in der Zus. fanden sich auch bei Entnahme des Saftes an derselben Stelle zu verschiedenen Zeiten der gleichen Jahreszeit. Der Mineralstoffgehalt des Saftes war höher am Ende als zu Anfang des Saftflusses. Beträchtliche Unterschiede fanden sich auch im Laufe eines Tages; meist war der Mineralstoffgehalt während des Tages höher, während der Nacht gleichmäßiger. Auch in den jungen Blättern und Zweigen wurden beträchtliche Unterschiede in der Zus. der Mineralstoffe, sowohl während verschiedener, als auch im gleichen Jahre festgestellt. Der Saft des Zuckerahorns (Acer saccharum) schwankte auch innerhalb weiter Grenzen in seiner Zus., wenn er an derselben Stelle des Baumes in zwei aufeinander folgenden Jahren gerade nach Beginn des Saftflusses entnommen wurde. Die Zus. der Mineralstoffe des Saftes des Wasserahorns (Acer saccharinum) war verschieden von dem des Zuckerahorns. Das Verhältnis CaO : MgO und $K_2O : Na_2O$ zusammen mit anderen Umständen zeigte, daß die Unterschiede der Zus. keineswegs mit einer Verdünnung durch W. aus dem Boden erklärt werden können. (Journ. of Agric. Research **5**. 529—42. 20/12. 1915. Kentucky Agric. Exp. Station.) RÜHLE.

**I. Traube und T. Marusawa**, *Über Quellung und Keimung von Pflanzensamen.* Die Ergebnisse der Unters. werden folgendermaßen zusammengefaßt. Die Quellung stärkehaltiger Samen wie Gerste usw. gegenüber Nichtleitern und Salzen, SS. und Basen entspricht im wesentlichen dem Verhalten der reinen Stärke. Stark quellungsfördernd wirken Basen, weniger quellungsfördernd die meisten indifferenten

Narkotica mit großer Oberflächenaktivität, quellungshemmend wirken Zuckerarten, Glycerin, Salze, sowie auch Säuren, am meisten die capillaraktiven höheren Fettsäuren. Für die eiweißhaltigen Hülsenfrüchte wie Erbsen usw. sind im allgemeinen die Quellungen und Quellungsunterschiede größer als für Gerste. Die Narkotica wirken hier quellungshemmend, vermutlich wegen ihrer flockenden Wrkg. auf Eiweißkörper. Daß Säuren und zum Teil auch indifferente Narkotica gegenüber den Pflanzensamen quellungshemmend wirken, spricht dafür, daß bei derartigen Zusätzen Quellungsvorgänge bei der Keimung nicht die Hauptrolle spielen. Hierfür sprechen noch mehr die Keimungsverss. mit Gerste. Das Verhalten der SS., Basen und indifferenten Nichtleiter wird offenbar in erster Linie bestimmt durch die flockenden Eigenschaften der Zusatzstoffe gegenüber den bei den Keimungsvorgängen so wichtigen Enzymen. Indifferente Narkotica bewirken meist eine echte Narkose, die vielfach auf einer reversiblen Verminderung von fermentativen Reaktionsgeschwindigkeiten beruhen dürfte. In manchen Fällen treten irreversible Schädigungen ein. Auch für das Excitationsstadium der Tiere findet sich bei den Pflanzen ein Analogon. In bestimmten geringeren Konzentrationen wirken die Säuren vielfach stark erhöhend auf die Keimgeschwindigkeit von Samen (namentlich Citronensäure). Die Schädigung von Keimung und Wachstum geht vielfach nicht parallel. (Intern. Ztschr. f. Biol. **2.** 370—403. 19/11. [26/6.] 1915. Techn. Hochschule Charlottenburg.) FRANCK.

**Morris S. Fine**, *Die Unzerstörbarkeit der Harnsäure im menschlichen Organismus.* SCHITTENHELM und WIENER (Ztschr. f. d. ges. exper. Mediz. **3.** 397 [1914]) geben an, daß in menschlichen Geweben Harnsäure überhaupt nicht oder nur in ganz geringer Menge auftrete. Im Gegensatz zu diesem Befund wurden in menschlichem Blut, Muskulatur, Leber, Milz, Haut, Tonsillen, Pleura-, Ascites-, Pericardial- und Spinalfl. beträchtliche Mengen Harnsäure nachgewiesen. (Journ. of Biol. Chem. **23.** 471—73. Dez. 1915. New York Post-Graduate Medical School and Hospital.) HENLE.

**E. Hekma**, *Über das Fibrin und die Lehre von der Blutgerinnung.* I., II. und III. Übersichtsreferat über die bisherigen Ergebnisse. (Intern. Ztschr. f. Biol. **2.** 279—98. 299—351. 352—69. 19/11. [6/5. 28/6. u. 8/7.] 1915. Groningen. Physiol. Inst. d. Univ.) FRANCK.

**Carl L. Alsberg**, *Die Reduktion von Oxyhämocyanin im Serum von Limulus polyphemus.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. **19.** 503; C. **1915.** I. 1130.) Es wurde die Einw. von Limulusserum auf eine große Anzahl leicht reduzierbarer Substanzen untersucht. Im allgemeinen erfolgte keine Reduktion. Wurde in blaues Limulusserum H oder Leuchtgas eingeleitet, so erfolgte zunächst keine Wrkg.; erst nach 30—40 Minuten begann die Farbe langsam zu verbleichen. Die spontan erfolgende Entfärbung von Limulusserum trat nicht ein, wenn ihm Chlf. oder Toluol zugesetzt wurde. Es scheint, daß die beim Stehen von Limulusserum erfolgende Reduktion des Oxyhämocyanins weder Enzymen, noch der Ggw. reduzierender Substanzen zuzuschreiben ist, sondern auf der Wrkg. von Mikroorganismen beruht. (Journ. of Biol. Chem. **23.** 495—503. Dez. 1915. Woods Hole, Massachusetts.) HENLE.

**Sabato Visco**, *Gibt es ein antitryptisches Vermögen des Blutserums?* Das Serum Gesunder hemmt die tryptische Caseinverdauung nicht, wohl aber das Serum von Kranken mit malignen Tumoren. Andere Kranke (Cirrhose, Malaria, Actinomycose) zeigten ein wechselndes Verhalten. Der Verlauf der tryptischen Eiweißspaltung wurde formoltitrimetrisch verfolgt. (Arch. d. Farmacol. sperim. **20.** 514 bis 528. 1/12. 529—40. 15/12. 1915. Rom. Inst. f. klin. Med. d. Univ.) GUGGENH.

**Carey Pratt Mc Cord**, *Die Gegenwart von Pituitrin und Adrenalin in fötalen Hypophysen und Nebennieren.* Die Hypophysen und Nebennieren von Rinderföten verschiedenen Alters wurden mittels physiologischer Methoden auf die Ggw. von Pituitrin u. Adrenalin untersucht. Wenn die Entw. der Föten so weit vorgeschritten war, daß überhaupt makroskopisch die genannten Drüsen erkannt werden konnten, so war auch stets Pituitrin in der Hypophyse u. Adrenalin in der Nebenniere nachzuweisen. (Journ. of Biol. Chem. **23**. 435—38. Dez. 1915. Detroit. Lab. von PARKE, DAVIS & Co.) HENLE.

**J. Koopman**, *Zur Frage der Fermentanpassung.* Vf. suchte, durch Selbstverss. festzustellen, ob ein Zusammenhang zwischen der Nahrung und der amylolytischen Kraft des Ptyalins besteht. Während nun ein Einfluß der Nahrung auf die Größe der Ptyalinwrkg. wie die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beobachtet werden konnte, zeigte sich ein solcher auf das Ptyalin als solches. Das Ptyalin des „Kohlenhydratspeichels" ist hitzebeständiger und teilweise reaktivierbar, während das des „Hunger"- oder „Eiweißspeichels" es nicht ist. (Intern. Ztschr. f. Biol. **2**. 266—71. 19/11. [29/4.] 1915. Stratnin.) FRANCK.

**Otto Meyerhof**, *Bemerkung zu der Arbeit von George H. Chapman: Der Einfluß einiger capillaraktiver Substanzen auf die Enzymwirkung.* (Vgl. Intern. Ztschr. f. Biol. **1**. 293; C. **1915**. I. 487.) Kritik der Verss. CHAPMANS. (Intern. Ztschr. f. Biol. **2**. 394—96. 19/11. [24/7.] 1915. Physiol. Inst. Univ. Kiel.) FRANCK.

**Jacques Loeb**, *Calcium in Permeabilität und Reizbarkeit.* Frisch befruchtete Funduluseier bilden in NaCl-Lsgg. von einer Konzentration oberhalb $^3/_8$-M. Embryonen nur dann, wenn eine geringe Menge $CaCl_2$ hinzugefügt wird; die erforderliche Menge hängt von der Konzentration des NaCl ab. Es wurde ermittelt, wieviel $CaCl_2$ zu NaCl-Lsgg. verschiedener Konzentration hinzugefügt werden muß, damit 50% der Eier sich zu Embryonen entwickeln. Dabei ergab sich, daß die erforderliche $CaCl_2$-Konzentration zunimmt annähernd mit dem Quadrat des Verhältnisses der NaCl-Konzentrationen. — Frisch ausgebrütete Larven von Balanus eburneus fallen in einer Lsg. von NaCl + KCl (im Verhältnis, in welchem die beiden Salze im Meerwasser vorkommen) zu Boden; sie schwimmen aber an die Oberfläche, wenn der Lsg. $CaCl_2$ + $MgCl_2$ (im Verhältnis, in welchem diese Salze im Meerwasser vorkommen) zugesetzt wird. Verss. zur Entscheidung der Frage, wieviel $CaCl_2$ + $MgCl_2$ zu Lsgg. von NaCl + KCl verschiedener Konzentration zugesetzt werden muß, damit alle Larven an die Oberfläche kommen, ergaben, daß die erforderliche (Ca + Mg)-Konzentration zunimmt direkt proportional mit der (Na + K)-Konzentration. — Aus den Verss. muß man schließen, daß die Rolle des Ca bei den Erscheinungen der Permeabilität von der bei Erscheinungen der Reizbarkeit verschieden ist. (Journ. of Biol. Chem. **23**. 423—30. Dez. 1915. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

**Jacques Loeb**, *Die für die Entwicklung von Insekten erforderlichen Salze.* Mittels einer aus 0,5 g Traubenzucker, 0,5 g Rohrzucker, 0,1 g $NH_4$-Tartrat, 0,05 g Citronensäure, 0,005 g $K_2HPO_4$, 0,005 g $MgSO_4$ u. 3 g $H_2O$ bestehenden Nährlsg. gelang es, fünf aufeinanderfolgende Generationen der Bananenfliege zu züchten. (Journ. of Biol. Chem. **23**. 431—34. Dez. 1915. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

**Thomas B. Osborne, Lafayette B. Mendel, Edna L. Ferry** und **Alfred J. Wakeman**, *Die Wiederaufnahme des Wachstums nach langer Unterbrechung desselben.* Es werden Verss. an Ratten beschrieben, ähnlich denen, über welche früher

(Journ. of Biol. Chem. **18.** 95; C. **1914.** II. 578) berichtet wurde. Die Verss. bestätigen die früheren Ergebnisse u. lehren, daß Ratten, welche durch ungenügende oder ungeeignete Ernährung im Wachstum gehemmt worden sind, noch in verhältnismäßig hohem Alter das Wachstum wieder aufnehmen können, wenn ihnen alsdann geeignete Nahrung verabreicht wird; sie lehren weiter, daß Ratten, welche lange Zeit im Wachstum gehemmt wurden, gleichwohl die für ihre Spezies normale Größe erreichen können, u. daß auch die Fähigkeit, Nachkommenschaft zu erzeugen, durch die Wachstumsunterbrechung nicht beeinträchtigt wird. (Journ. of Biol. Chem. **23.** 439—54. Dez. 1915. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

**D. Fraser Harris** und **H. J. M. Creighton**, *Die für die Reduktion von Oxyhämoglobin im lebenden Organismus erforderliche Zeit.* Wird der rote Schein, welcher zwischen zwei nebeneinanderliegenden Fingern erscheint, wenn dieselben vor ein helles Licht gebracht werden, spektroskopisch beobachtet, so lassen sich die beiden Bänder des Oxyhämoglobins unterscheiden; bei leichter Abschnürung des Unterarms verschwinden dieselben u. werden durch das eine Band des reduzierten Hämoglobins ersetzt. Die zum Zustandekommen dieser Reduktion erforderliche Zeit betrug 18—26 Sekunden. — Das weiße Kaninchenohr ergibt ebenfalls das Spektrum des Oxyhämoglobins; wird das Ohr an seiner Basis zusammengedrückt, so erscheint allmählich das einbandige Spektrum. Die hierfür erforderliche Zeit beträgt etwa 40 Sekunden. (Journ. of Biol. Chem. **23.** 469—70. Dez. 1915. Halifax u. Swarthmore.) HENLE.

**C. A. Smith, Raymond J. Miller** und **Philip B. Hawk**, *Gastro-Intestinalstudien. XI. Studien über die relative Verdaulichkeit und Ausnutzung von Speck und hydriertem pflanzlichem Öl durch den menschlichen Körper.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **37.** 1347; C. **1915.** II. 354.) Zwei gesunde Männer erhielten während einer achttägigen Versuchsperiode eine Nahrung, deren Fett im wesentlichen aus Speck bestand; während einer zweiten achttägigen Versuchsperiode wurde ihnen eine Nahrung verabreicht, die im übrigen ebenso zusammengesetzt war, die aber an Stelle des Specks hydriertes Baumwollsamenöl enthielt. Die Faeces wurden täglich auf ihren Gehalt an Gesamtfett u. an Fettsäuren untersucht. Die Verss. lehren, daß hydriertes Baumwollsamenöl im menschlichen Organismus ebensogut verdaut und ausgenutzt wird wie Speck. (Journ. of Biol. Chem. **23.** 505—11. Dezember 1915. Philadelphia. JEFFERSON Medical College.) HENLE.

**Aristides Kanitz**, *Bezüglich der Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffverbrauches tierischer Organismen.* Polemik gegen A. KROGH (Intern. Ztschr. f. Biol. **1.** 491; C. **1915.** I. 847) und T. ELLINGER (Intern. Ztschr. f. Biol. **2.** 85). (Intern. Ztschr. f. Biol. **2.** 272—78. 19/11. [1/7.] 1915.) FRANCK.

**Casimir Funk** und **Archibald Bruce Macallum**, *Studien über Wachstum. II. Über die wahrscheinliche Natur der Substanz, welche das Wachstum bei jungen Tieren befördert.* (Forts. von Ztschr. f. physiol. Ch. **92.** 13; C. **1914.** II. 722.) Junge Ratten, die mit Casein, Zucker, Stärke, Butter, Agar und Salzen gefüttert wurden, gingen nach 5—7 Wochen zugrunde; dagegen zeigten Ratten, denen die gleiche Nahrung unter Zusatz von 2—6% getrockneter Brauerhefe verabreicht wurde, normales Wachstum. Die Hefe enthält demnach zweifellos einen wachstumsfördernden Faktor; welcher Art derselbe ist, soll noch untersucht werden. (Journ. of Biol. Chem. **23.** 413—21. Dez. 1915. London. Cancer Hospital Research Institute. — University of Toronto.) HENLE.

**H. J. Hamburger**, *Über den Einfluß von Cyankalium auf die Phagocytose.* (Vgl. Intern. Ztschr. f. Biol. **2.** 227; C. **1915.** II. 233.) In Fortsetzung der früheren Unterss. über den *befördernden Einfluß von Sauerstoffentziehung auf die Phagocytose* wurde festgestellt, das Cyankalium in Spuren die Erregbarkeit der Phagocytose steigert, in etwas größeren Mengen herabsetzt und bei weiterer Vermehrung ganz lähmt. (Intern. Ztschr. f. Biol. **2.** 245—48. 19/11. [6/5] 1915. Groningen.) FRANCK.

**H. J. Hamburger**, *Phagocyten und Atemzentrum. Erklärung des Excitationsstadiums bei der Narkose.* (Vgl. vorst. Ref.) Durch sehr geringe Quantitäten Kohlensäure wird die Phagocytose gesteigert, durch größere tritt eine Lähmung ein. Genau dasselbe beobachtet man beim Atemzentrum. Auf Grund der vom Vf. beobachteten Phagocytosesteigerung bei beginnender Sauerstoffverbrauchsblockierung hält er eine Erklärung des Excitationsstadiums der Narkose durch die beginnende unvollkommene Erstickung durch die Aufnahme z. B. von Chlf. durch die Ganglienzellen für wahrscheinlich. (Intern. Ztschr. f. Biol. **2.** 249—54. 19/11. [6/5.] 1915. Groningen.) FRANCK.

**H. J. Hamburger**, *Zur Biologie der Phagocyten. Der Einfluß von Wasserstoffsuperoxyd auf die Phagocytose.* Im Gegensatz zum Sauerstoff ist das $H_2O_2$ imstande, die Phagocytose erheblich zu fördern. Es wird nicht nur die Aufnahme der Amylumkörnchen beschleunigt (chromotrope Wrkg.), sondern es tritt auch eine Kräftigung der Phagocyten ein (inotrope Wrkg.). Dieser befördernde Einfluß des $H_2O_2$ ist nicht reversibel. Man muß sich also vorstellen, daß das $H_2O_2$ die Phagocyten chemisch angreift (Oxydation?), der Einfluß des $H_2O_2$ macht sich auch nach dem Auswaschen noch bemerkbar. Analoge Wrkgg. des $H_2O_2$ beobachtet man übrigens beim überlebenden Darm u. beim isolierten Herzen. Andere Oxydationsmittel, wie Kaliumchlorat und Ferrocyankalium, befördern die Phagocytose nicht. (Intern. Ztschr. f. Biol. **2.** 255—65. 19/11. [6/5.] 1915. Groningen.) FRANCK.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**H. H. Mitchell** und **R. A. Nelson**, *Die Darstellung von proteinfreier Milch.* Man löst 10 g getrockneter, zentrifugierter Milch in 150 ccm W., versetzt mit 12 ccm 50%ig. Trichloressigsäure, läßt ½ Stunde stehen, filtriert, kocht ½ Stunde lang, filtriert wiederum, kocht nochmals ½ Stde. und dampft bei 70° zur Trockne. Das so gewonnene Prod. enthält nur 0,4% N und scheint, wie an weißen Mäusen angestellte Erhaltungsverss. ergeben haben, ebenso brauchbar zu sein wie das 0,7% N enthaltende Produkt von OSBORNE u. MENDEL. (Journ. of Biol. Chem. **23.** 459 bis 467. Dezember 1915. Urbana. University of Illinois.) HENLE.

**H. Weigmann** (Referent), **A. Wolff**, **Marg. Trensch** und **M. Steffen**, *Über das Verhalten der Milchsäurebakterien (Streptococcus lacticus) bei der Dauererhitzung der Milch auf 60—63° (modernes Dauerpasteurisierungsverfahren).* WEIGMANN hat früher (Molkerei-Ztg. **27.** Nr. 67), gestützt auf die Beobachtungen von AYERS und JOHNSON (U. S. Dep. of Agric. Bur. of animal Ind. Bull. Nr. 161; C. **1914.** I. 54) und auf Erfahrungen bei Pasteurisierung in offenen Gefäßen, die Ansicht ausgesprochen, daß auch die in Flaschen durch Dauererhitzung bis höchstens 63° pasteurisierte Milch bei Aufbewahrung Säuerung eingehen werde. Diese Ansicht brauchte auch auf Grund seiner späteren Verss. mit den App. „Biorisator" und „Degermator" nicht aufgegeben zu werden. Indessen wurden aus der Praxis doch widersprechende Erfahrungen bekannt, und bei Verss. der Vff. mit einem neuen

Dauererhitzungsapparat der Firma EDUARD AHLBORN in Hildesheim (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **44**. Heft 13/14) hatte sich auch gezeigt, daß nicht selten, namentlich wenn die pasteurisierte Milch scheinbar längere Haltbarkeit besaß, die nach mehrtägigem Stehen eintretende Veränderung mehr den Charakter einer Eiweißlösung trug. Es wurden deshalb neuerdings eingehende Unterss. an verschiedenen Milchproben aus einer und derselben größeren Wirtschaft bei Erhitzen in Flaschen angestellt, deren Ergebnisse zu den folgenden Schlüssen führen:

Es bestätigt sich, daß in 30 Minuten lang auf 60—63° erhitzter Milch die Milchsäurebakterien im Verhältnis zu den übrigen Keimen im allgemeinen in größerer Menge enthalten sind, als in der betreffenden Rohmilch; überwiegend ist dies auch schon nach 10—20 Minuten langem Erhitzen der Fall. Zuweilen bleibt aber das Verhältnis ziemlich unverändert, oder es gestaltet sich sogar etwas, wenn auch nur wenig, ungünstiger. In Stallmilch scheinen die Milchsäurebakterien von Haus aus wesentlich reichlicher vorhanden und auch widerstandsfähiger zu sein, als in Weidemilch. Die nach 30 Minuten überlebenden Milchsäurebakterien brachten aber in keinem Falle eine richtige Säuregerinnung beim Aufbewahren der pasteurisierten Milch zustande; es ergab sich, daß sie sowohl in Vermehrungs-, als in Gärfähigkeit geschwächt waren. Jene nimmt erst wieder zu, nachdem die Milch mehrere Tage gestanden hat und infolge der ungehinderten Tätigkeit der übrigen, namentlich der peptonisierenden Arten eine ungünstige Veränderung erfahren hat. Die Säuerungskraft erholt sich in dieser Zeit noch bedeutend weniger. — Stallmilch hat durchschnittlich roh niedrigere, nach dem Pasteurisieren aber höhere Keimzahl, als Weidemilch. Sie ist wesentlich reicher an Sporenbildnern. — Die Haltbarkeit der pasteurisierten Milch ist wesentlich größer, als die der Rohmilch. Die Aufrahmung erfolgt bei jener stets viel schneller und vollkommener. Dabei war das Aussehen der abgerahmten Milch wie das aus Rohmilch, nicht mit der Blau- oder Grünblaufärbung, die bei nach dem Biorisator- und Degermator-Verf. pasteurisierter Milch auftritt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **45**. 63—107. 26/2. Kiel. Vers.-Stat. für Molkereiwesen.) SPIEGEL.

**Roßmann**, *N-Brot, ein Kraftbrot.* Der Vf. berichtet über Vers. zur Herstellung eines *Kraftbrotes* durch Zusatz von *Nährhefe* und führt eine Analyse des Brotes an. (Chem.-Ztg. **40**. 135. 9/2. Berlin.) JUNG.

## Medizinische Chemie.

**James Elazer Lebensohn**, *Die Chloride bei Diabetes nach Pankreatektomie.* Es wurde der Cl-Gehalt des Harns, der Faeces und des Blutserums von Hunden vor und nach Entfernung des Pankreas bestimmt. Die Verss. lehren, daß der Chloridstoffwechsel von pankreatektomierten Hunden sich von dem normaler Hunde nicht unterscheidet, und daß auch die Permeabilität der Darmwand für Chloride durch Pankreatektomie nicht beeinträchtigt wird. (Journ. of Biol. Chem. **23**. 513 bis 520. Dez. 1915. Chicago. Physiol. Univ.-Lab.) HENLE.

**Erich Meyer**, *Bemerkungen zur Wundbehandlung mit Zucker.* (Vgl. FACKENHEIN, Münch Med. Wchschr. **62**. 1001; C. **1915**. II. 487.) Die Behandlung von Wunden mit Zucker hat sich besonders bei Weichteilverletzungen bewährt. Bei eitrigen Prozessen sind die gebräuchlichen Antiseptica wirksamer. (Münch. Med. Wchschr. **63**. 69—70. 11/1. Lugau.) BORINSKI.

**Friedrich Hercher**, *Zuckerbehandlung eiternder und verunreinigter Wunden.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Erfahrungen von MEYER werden bestätigt. Vf. hat außer-

dem auch eine auffallend günstige Wrkg. von Zuckerverbänden bei infizierten und eiternden Wunden feststellen können. (Münch Med. Wchschr. **63**. 333. 29/2.)
BORINSKI.

A. v. Szily, *Über das Verhalten der Entzündungstitergrenze des Alttuberkulins bei Übertragungsversuchen mittels Crotonöls von Auge zu Auge.* Im Gegensatze zu Angaben von DOLD und RADOS (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 20. 273) wurde nach Zerstörung eines Auges am Kaninchen durch Crotonöl der Entzündungstiter von Alttuberkulin, nach 14tägigem Intervall geprüft, am zweiten Auge ganz unverändert in gleicher Höhe, wie am nicht vorbehandelten Tiere, gefunden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie. I. **24**. 387—95. 4/3. 1916. [8/7. 1915.] Freiburg i. Br. Univ.-Augenklinik.) SPIEGEL.

Oskar Bail, *Über das Verhalten der Cholerasubstanz im immunen Tierkörper.* Obwohl der Verlauf der Choleraerkrankung in charakteristischer Weise das Bild einer Vergiftung zeigt, ist es bisher nicht gelungen, ein sicheres Antitoxin zu gewinnen. Es ließ sich nachweisen, daß bei Gemischen von Choleravibrionen und Immunserum in vitro und im Tierkörper nicht nur, wie schon aus Verss. von PFEIFFER und FRIEDBERGER und von BAIL bekannt ist, N-freier Serumimmunkörper, sondern auch mittels der Komplementablenkungsmethode freie Cholerasubstanz nachgewiesen werden kann. Ein Fortschritt in der Choleraserotherapie wäre zunächst von der Herst. von Seren zu erwarten, die, wenn auch ohne streng antitoxischen Charakter, die Cholerasubstanz in eine beständige und darum voraussichtlich weniger giftige Verb. mit den Immunkörpern umwandeln. (Ztschr. f. Immunitätsforsch u. exper. Therapie. I. **24**. 396—410. 4/3. 1916. [23/7. 1915.] Prag. Hygienisches Inst. der Deutschen Univ.) SPIEGEL.

## Pharmazeutische Chemie.

Prescher, *Sapo medicatus und Sapo kalinus des Deutschen Arzneibuches.* Vf. hebt hervor, daß der vom Arzneibuch vorgeschriebene Zusatz von A. bei der Verseifung der Fette unnötig ist, und daß es in der gegenwärtigen Kriegszeit erlaubt sein sollte, andere Fette als die vorgeschriebenen, schwer zu beschaffenden oder sehr teuren zu verwenden. (Pharm. Zentralhalle **56**. 611—14. 21/10. 1915.)
DÜSTERBEHN.

A. Pitini und M. Paternò, *Experimentelle Untersuchungen über das neue Mydriaticum Phenomydrol (Pitini). Aminoacetophenon,* $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Phenomydrol) erwies sich mit Hinblick auf dessen Rk. auf die Pupille für ophtalmoskopische Unterss. geeigneter als Atropin. Die durch eine 10%ig. Lsg. bewirkte Mydriasis tritt zwar etwas später ein und ist weniger ausgesprochen als beim Atropin. Sie verschwindet jedoch schon nach 6—8 Stunden und ist ohne Einfluß auf Akkommodationsfähigkeit und intraorbitalen Druck, wodurch die Gefahr der Glaukombildung erheblich vermindert wird. Der Brechungsindex wird durch Phenomydrol kaum vermindert, die Giftigkeit ist gering. (Arch. d. Farmacol. sperim. **20**. 540—60. 15/12. 1915. Palermo. Ophtalmol. Klinik d. Univ. Lab. f. Chem. u. klin. Mikroskopie.) GUGGENHEIM.

Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, *Ersatzmittel der Kresolseifenlösungen.* Als billige Ersatzmittel der Kresolseifenlsg. des D. A. B. werden 2 Prodd. der genannten Fabrik, nämlich *Kresolseifenlsg. technisch* und *Kremulsion R*, letzteres dem englischen Creolin nahekommend, empfohlen. (Pharmaz. Ztg. **61**. 41. 15/1.)
DÜSTERBEHN.

## Agrikulturchemie.

**Frank K. Cameron**, *Die Entwicklung einer dynamischen Theorie der Bodenfruchtbarkeit.* Nach einem kurzen geschichtlichen Überblick werden besonders die Fortschritte der Erkenntnis seit LIEBIG behandelt. Als Faktoren, die den Ertrag ($C$) einer Pflanze auf irgendeinem Boden bestimmen, werden bezeichnet: Der Regen ($R$), sowohl nach Menge als nach Art der Verteilung; die Besonnung ($S$), nach den gleichen Gesichtspunkten zu behandeln; die Pflanze selbst ($P$); die physikalischen Eigenschaften des Bodens ($p$); seine chemischen Eigenschaften ($c$), wobei nicht nur die mineralischen Nährstoffe in Betracht kommen, sondern auch alle chemischen Vorgänge, sowohl organische wie anorganische, die sich abspielen, besonders vielleicht das Wechselspiel zwischen Oxydations- und Reduktionsvorgängen; die biologischen Eigenschaften des Bodens ($b$), wozu nicht nur die Bakterienflora zu rechnen ist, sondern auch alle Enzyme und Stoffe, die im Gefolge der Pflanzenzucht auftreten, die Eignung des Bodens als Wohnstätte für Würmer, Insekten usw. Zu diesen „natürlichen" Faktoren und vielleicht anderen, noch nicht definierbaren, gesellen sich als künstliche Ackerbau ($I$), Fruchtwechsel ($R$) und Dünger ($F$). Man kann somit die Formel aufstellen $C = f(R, S, P, p, c, b, \cdots F, T, R)$. Dabei stehen die einzelnen Faktoren in Abhängigkeit voneinander. Die ganze Gleichung ist eine dynamische; und dies gilt auch, wie an einigen Beispielen gezeigt wird, für die Veränderlichkeit der Faktoren in sich. (Journ. Franklin Inst. **181**. 27—49. Januar 1916. [28/10. 1915*.] Washington, D. C.) SPIEGEL.

**S. D. Conner**, *Saure Böden und die Einwirkung von saurem Phosphat und anderen Düngemitteln auf dieselben.* Die verschiedenen sauren Bodenbestandteile reagieren verschieden, sowohl mit Basen, als auch, wenn letztere an verschiedene SS. gebunden sind. Die sich bei der Behandlung von sauren Böden oder Silicaten mit neutralen Salzlsgg. zeigende Acidität wird mehr durch chemische Wechselwrkg. als durch physikalische, selektive Adsorption bedingt. Werden saure Aluminiumsilicate mit KOH behandelt, so entsteht Wärme, bei neutralen Silicaten dagegen nicht. Die entwickelte Wärme ist proportional der Acidität. Letztere hängt nicht nur von dem Verhältnis $Al_2O_3 : SiO_2$ ab, sondern auch von der Menge des Konstitutionswassers, so daß mit dem Gehalt an diesem die Acidität wächst. Werden saure Böden geglüht, so verschwindet die Acidität. Mehr als auf vorbeschriebene harmlose Acidität muß das Augenmerk auf die Ggw. von sauren Al- und Fe-Salzen, welche giftig wirken, gerichtet werden. Zusatz von l. Düngesalzen der starken SS. ($HNO_3$, HCl u. $H_2SO_4$) zu sauren Böden bedingt eine Vermehrung von l. sauren Salzen des Al und Fe. Saure Phosphate setzen die Bodenacidität herab, wahrscheinlich B. von unl. neutralen Al-Doppelsalzen. — Zur *direkten Best. der Bodenacidität* werden 10 g Boden in einer Glasstopfenflasche mit 100 ccm einer mit frisch destilliertem W. hergestellten 5%ig. Äthylacetatlsg. 1 Tag über häufig geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. 10 ccm der klaren Fl. werden mit $^1/_{20}$-n. Lauge titriert, Indicator Phenolphthalein. Blinder Vers. ohne Bodenzusatz. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 35—40. Januar 1916. [2/8. 1915.] Lafayette. Indiana. Purdue Univ.) GRIMME.

**Lassar-Cohn**, *Verfahren zur Verbilligung der Kraftfutterhefe.* Der Vf. schlägt vor, die für das Wachstum der Hefe notwendigen Ammoniumsalze, die bei Herstellung der *Kraftfutterhefe* der Melasse zugesetzt werden, durch *Harn* zu ersetzen, und um die Beschaffung der erforderlichen Harnmengen zu ermöglichen, die Fabri-

kation nicht in Spezialfabriken vorzunehmen, sondern in einem Nebenraum großer Viehställe. (Chem.-Ztg. **40**. 192. 1/3. Königsberg/Pr.) JUNG.

## Analytische Chemie.

**Fritz Hoffmann**, *Die Formeln zur indirekten Analyse von Generatorgas.* Die *Formeln* zur *indirekten Generatorgasanalyse* und ihre zweckmäßige Anwendbarkeit werden erörtert. Das abgedruckte Schema für die indirekte Gasanalyse ist durch die Buchdruckerei L. BECK & SOHN, Wien VII, Burggasse 31, zu beziehen. (Chem.-Ztg. **40**. 81—82. 22/1. Berndorf N.-Ö.) JUNG.

**Fritz Hoffmann**, *Über die Beurteilung von Generatorgasanalysen auf Richtigkeit.* Ausgehend von der volumetrischen Zus. der bei trockener oder nasser Vergasung von Kohlenstoff mit Hilfe von Luft sich bildenden Gasgemenge wird ein Verf. ermittelt, um vorliegende *Generatorgasanalysen* auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Mit Hilfe von entwickelten *Formeln* wird das Gas in einen Entgasungs- und einen Vergasungsanteil zerlegt. Der Vergasungsanteil wird mit Hilfe weiterer Formeln oder eines angeführten Diagramms daraufhin untersucht, in welchem Maße seine prozentische Zus. von der gesetzmäßigen volumetrischen Konstitution abweicht. Der Grad der Abweichung gestattet, je nach Zuverlässigkeit der den Formeln zugrunde gelegten Daten über die Elementaranalyse des Brennstoffs und über den Verbleib von C, sowie disponiblem H in den Nebenprodd. der Vergasung, ein Urteil darüber abzugeben, ob die Analyse als richtig, zweifelhaft oder falsch zu betrachten ist. Das Verf. wird an ausführlichen Zahlenbeispielen erläutert. Ein großer Teil der in der Literatur gemachten Angaben über die Zus. von Generatorgas hält der Prüfung nicht stand. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 41—44. 8/2. u. 54—56. 15/2. [13/12. 1915.] Berndorf, N.-Ö.) JUNG.

**O. Lemmermann**, *Zur Frage der Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen nach der v. Lorenzschen Methode.* Bemerkungen zu der Arbeit von DUBBERS und CELICHEWSKI (vgl. Landw. Jahrbb. **47**. 71; C. **1915**. I. 218). (Landw. Jahrbb. **49**. 159—60. 29/1. Landwirtschaftl. Hochschule. Berlin.) SCHÖNFELD.

**Viktor Lenher** und **C. C. Meloche**, *Die volumetrische Bestimmung von Cer mittels Kaliumpermanganat.* Bei den volumetrischen Beststt. des *Cers* mittels Permanganat haben sich Zinkoxyd und Magnesiumoxyd als die besten Neutralisationsmittel erwiesen. Die Verwendung von Borax u. Natriumbicarbonat ergab ziemlich gute Resultate. Obgleich $Na_2CO_3$ ebenfalls gute Resultate ergab, ist es doch zur Neutralisation wenig geeignet. Andere benutzte Reagenzien erwiesen sich als ungeeignet. Unter bestimmten Bedingungen erhält man sehr gute Resultate. Die Methode eignet sich auch zur Best. trivalenten Cers neben tetravalentem Cer. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 66—70. Januar 1916. [11/12. 1915.] Madison. Univ. of Wisconsin. Chem. Lab.) STEINHORST.

**A. Clementi**, *Ein neues Verfahren, um die durch Säurehydrolyse organischer Substanzen gebildeten Huminsubstanzen zu entfernen.* Die bei der Formoltitrierung von Hydrolysaten störenden gefärbte Huminsubstanzen lassen sich in einfacher Weise durch Zugabe von kolloidalem $Fe(OH)_3$ bei Ggw. von Elektrolyten ausflocken. Die resultierenden klaren, hellgelben Fll. geben dieselben Aminosäurewerte, wie wenn die Entfärbung nach anderer Methode (intermediäre AgCl-Fällung

oder $BaSO_4$-Fällung) erfolgt war. (Arch. d. Farmacol. sperim. **20.** 561—66. 15/12. 1915. Rom. Inst. f. Physiol. Chem. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Henry L. Smith**, *Bemerkung über den Schmelzpunkt von Salicylsäure und eine Probe auf Gegenwart von p-Oxybenzoesäure.* Bei drei aus W. umkrystallisierten u. über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Proben *Salicylsäure* war F. 158,5°. F. der *p-Oxybenzoesäure* war 213,5°. Ein Gehalt ersterer S. an letzterer drückt F. herab; es betrug bei einem Gemische von:

| Salicylsäure | p-Oxybenzoesäure | F. |
|---|---|---|
| 99 | 1 | 155—156° |
| 95 | 5 | 149—151° |
| 90 | 10 | 146—147°. |

Beide SS. unterscheiden sich u. Mk. (Auskrystallisieren aus Ä. auf dem Objektträger) durch ihre Krystallform; erstere besitzt die bekannte feder- oder blattähnliche Form, letztere zeigt dichte Büschel. 5% letzterer S. in ersterer können dadurch leicht entdeckt werden; bei einem geringeren Gehalte empfiehlt sich zuvor Anreicherung über die Ca-Salze, von denen das der Salicylsäure weniger l. in Wasser ist, als das der p-Oxybenzoesäure. (The Analyst **41.** 3—6. Januar 1916. [3/11.* 1915.].) RÜHLE.

**T. W. Thoburn** und **Paul J. Hanzlik**, *Die Salicylate. II. Methoden zur quantitativen Wiedergewinnung von Salicyl aus Harn und anderen Körperflüssigkeiten.* Zwecks Best. des Gesamtsalicyls im Harn versetzt man 100 ccm Harn mit 20 ccm 85%ig. $H_3PO_4$ und destilliert mit Dampf, bis das Destillat mit Fe-Lösung u. $NH_4$-Sulfat keine Rosafärbung mehr gibt; alsdann verd. man auf ein bestimmtes Volumen, vermischt 5—10 ccm mit 0,1—0,5 ccm einer 2%ig. Lsg. von Fe-$NH_4$-Sulfat, verd. auf 50 ccm und vergleicht die Farbe mit der einer aus 0,1159 g Na-Salicylat in entsprechender Weise bereiteten Standardlsg. — Die Best. des Salicyls in Blut und anderen Körperfll. geschieht in der Weise, daß man die freie Salicylsäure zunächst mit Hilfe von Ä. extrahiert; alsdann entfernt man die Eiweißkörper durch Behandlung mit A. und Erhitzen mit $ZnCl_2$ und verfährt weiter wie für Harn angegeben. — Zur Best. des Salicyls in Faeces entfernt man Fette und Pigment durch Extraktion mit Ä. und Essigester, extrahiert alsdann mit A., entfernt Seifen und Gallenfarbstoff aus dem alkoh. Extrakt mit Hilfe von Kalkmilch, filtriert und behandelt das Filtrat in der für Harn angegebenen Weise. (Journ. of Biol. Chem. **23.** 163—80. November 1915. Cleveland, Ohio. Western Reserve University.) HENLE.

**Cyrus H. Fiske**, *Die Bestimmung des Harnstoffs im Harn mittels der Ureasemethode.* Man verd. eine 0,003—0,0065 g Harnstoff-N enthaltende Harnmenge auf ca. 3 ccm, fügt 2 Tropfen Kerosin und 2 ccm Sojabohnenextrakt hinzu, versetzt mit 5 ccm einer Lsg. von K-Carbonat und K-Oxalat, leitet 1 Stde. lang Luft durch die Lsg. hindurch, fängt das entwickelte $NH_3$ in 25 ccm $^1/_{50}$-n. HCl auf u. titriert die überschüssige S. mit $^1/_{100}$-n. NaOH unter Verwendung von Methylrot als Indicator zurück. (Journ. of Biol. Chem. **23.** 455—58. Dez. 1915. Boston. HARVARD Medical School.) HENLE.

**G. A. Le Roy**, *Bestimmung der Undurchlässigkeit von Geweben.* Die Methode, welche namentlich für die *Untersuchung von Militärtuchen* sehr geeignet ist, beruht auf der Best. der Zeit, welche notwendig ist, um die Filtration des W. quer durch das Gewebe zu bewerkstelligen. Der Vers. wird mit stehendem W. unter meß-

baren Drucken und mit rieselndem W. in Form von Regen und unter meßbaren Bedingungen bei 15—20° durchgeführt. Die Methode gestattet ferner die Best. der relativen Durchlässigkeit der Luft. Dieser Vers. beruht auf der Verd. durch alkal. Absorption eines bestimmten Luftvolumens, welches geringe Mengen $CO_2$ enthält, wobei das Gasgemisch vor der Absorption durch das Gewebe diffundieren muß. Die Durchlässigkeit für W. oder Luft macht sich für den Beobachter automatisch bemerkbar durch die Rk. mit einer elektrischen Vorrichtung, welche einen Klingel- und einen chronographischen Registrierapp. in Bewegung setzt. An der Hand von 4 Abbildungen ist der App. im Original genau beschrieben. (Ann. des Falsifications 8. 377—85. Nov.-Dez. 1915. Rouen.) SCHÖNFELD.

## Technische Chemie.

**A. Stutzer**, *Über die Aussichten der Entwicklung einer amerikanischen Kaliindustrie.* Der Vf. bespricht die Verss. der Amerikaner, Kaliumsalze im eigenen Lande zu gewinnen, und erörtert die Rentabilität der beabsichtigten Unternehmungen. (Chem.-Ztg. **40**. 69. 19/1.) JUNG.

**Heinrich Puchner**, *Zur Konstitution des Ultramarins.* Die Abhandlung von ROHLAND (Kolloid-Zeitschrift **16**. 145; C. **1915**. II. 929) veranlaßt den Vf., auf eigene frühere Verss. (Forschungen a. d. Gebiete d. Agrikulturphysik **18**. Heft 1—2; Ztschr. f. angew. Ch. **1896**. Heft 7; Intern. Mitteil. f. Bodenkunde **1913**) hinzuweisen. Vf. imprägnierte drei typische *Bodenarten* (Quarzsandboden aus der Nürnberger Gegend, Lehm von Berg am Laim bei München, Ackerkrume der nordwestlichen Umgebung Münchens) mit Kochsalz u. untersuchte die wss. Auszüge. Beim Glühen der Rückstände dieser Auszüge beobachtete Vf. häufig *Ultramarinbildung* (Blaufärbung). Diese war, in Übereinstimmung mit der Theorie von ROHLAND, um so lebhafter, je größer der Schwefelgehalt war; Ggw. von Nitraten verhinderte die Färbung. Bei Imprägnierung mit KCl statt NaCl trat eine Färbung der Bodenauszugsrückstände beim Glühen nicht ein. (Kolloid-Zeitschrift **17**. 119—23. Nov.-Dez. [27/9.] 1915. Weihenstephan.) GROSCHUFF.

**E. Sauer**, *Kolloidchemie und Leimindustrie.* Zusammenfassende Besprechung der Leimindustrie vom kolloidchemischen Standpunkt. (Kolloid-Zeitschrift **17**. 130 bis 135. Nov.-Dez. [27/11.] 1915. Memmingen i. Bayern.) GROSCHUFF.

**E. Donath**, *Das Heizungs- und Stickstoffproblem nach dem Kriege.* Bemerkung zu der Veröffentlichung von P. W. UHLMANN (vgl. Chem.-Ztg. **39**. 713; C. **1915**. II. 1031). (Chem.-Ztg. **39**. 918. 1/12. [15/10.] 1915. Brünn.) PFLÜCKE.

**E. R. Besemfelder**, *Das Heizungs- und Stickstoffproblem nach dem Kriege.* Ergänzende Bemerkungen zu den Betrachtungen von P. W. UHLMANN (vgl. Chem.-Ztg. 39. 713; C. **1915**. II. 1031) über dieses Thema. (Chem.-Ztg. **39**. 925. 4/12. 1915.) PFLÜCKE.

**Johannes Paeßler**, *Über die Anwendung und Bedeutung künstlicher Gerbstoffe.* Der Vf. bespricht die gerbtechnischen Eigenschaften der künstlichen Gerbstoffe *Neradol D* und *Neradol ND* und empfiehlt ihre allgemeine Anwendung zur Streckung der pflanzlichen Gerbmittel. (Chem. Ind. **39**. 15—20. Januar.) JUNG.

## Patente.

Kl. 22h. Nr. 290818 vom 17/7. 1914. [21/3. 1916].

**Chemische Fabrik Flörsheim, H. Noerdlinger**, Flörsheim a. M., *Herstellung von Spirituslacken, Polituren, Lederkonservierungsmitteln, Isolier- und Imprägnierungsmitteln, Tier- und Pflanzenvertilgungsmitteln.* Es werden die spiritusl., asphaltartigen Körper verwendet, die erhalten werden, wenn man Holzteer oder Holzteeröle mit konz. Schwefelsäure behandelt, die hierbei entstandenen wasserl. Substanzen entfernt und erforderlichenfalls aus dem verbleibenden Rückstand die öligen Teile durch Behandlung mit Wasserdampf oder dergleichen Mittel entfernt (vgl. Patent 286650; C. 1915. II. 678).

Kl. 28a. Nr. 290985 vom 17/4. 1914. 25/3. 1916].

**Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Ges. (Auergesellschaft)**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von durch Unterlagen verstärkten Bakterienhäuten zwecks Gewinnung von Kunstleder o. dgl.*, dadurch gekennzeichnet, daß die Unterlagen mit einer die Bakterien enthaltenden Nährflüssigkeit bespritzt oder berieselt werden.

Kl. 31c. Nr. 290855 vom 26/5. 1914. [22/3. 1916].

**Elias Straus**, München, *Verfahren und Vorrichtung, flüssiges Metall o. dgl. unter explosionsartigem Druck in Formen zu gießen.* Als Druckmittel wird ein fester oder fl. Explosivstoff benutzt.

Kl. 45l. Nr. 290951 vom 20/9. 1913. [24/3. 1916].

**Amelie Albert**, Rappoltsweiler i. Els., *Verfahren zur Bekämpfung von Rebkrankheiten.* Es wird Salbeibrühe als Aufspritzmittel verwendet.

Kl. 57b. Nr. 290872 vom 28/4. 1914. [21/3. 1916].

**Hans Arnold**, Charlottenburg, und **Max Levy-Dorn**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von gegen Röntgenstrahlen und Strahlen aus radioaktiven Substanzen besonders empfindlichen photographischen Platten.* Es werden die solche Strahlen absorbierenden Substanzen, z. B. Thoriumoxyd, in kolloidaler Feinheit fest oder in Lsg. der Emulsion zugesetzt.

Kl. 80b. Nr. 290902 vom 21/1. 1914. [23/3. 1916].

**Robert Brinkmann**, Düsseldorf, *Verfahren der Herstellung eines für Außenputz geeigneten Mörtels unter Verwendung von Hochofenschlacke und Kalkhydrat*, dadurch gekennzeichnet, daß luftgranulierte Schlacke, zum Teil in ihrer körnigen Beschaffenheit und zum Teil vermahlen, verwendet wird.

Kl. 80b. Nr. 290961 vom 7/5. 1915. [25/3. 1916].

**Anton Hambloch**, Andernach a. Rh., und **Carl Mordziol**, Coblenz a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Filterkörpern.* Es werden poröse Laven mit oder ohne Zusatz von Bimsstein oder Schamotte, sowie mit oder ohne Zusatz von Stoffen, wie Ton, Calciumoxyd, Magnesia, zur Erhöhung der Formbarkeit mittels Traßmörtels eingebunden und die Formlinge gebrannt.

---

Schluß der Redaktion: den 3. April 1916.