

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I.

Nr. 24.

14. Juni.

Apparate.

G. C. Trabacchi, *Elektrolytischer Unterbrecher für Wechselstrom*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma. [5] 24. I. 809; C. 1915. II. 587.) Benutzt man einen Wechselstrom zur Erzeugung von Röntgenstrahlen, so kommt es vor allem auf die Auswahl eines geeigneten Unterbrechers an. Am besten ist ein Turbinenunterbrecher mit Synchronmotor. Aber wegen des hohen Preises ist ein elektrolytischer Unterbrecher vorzuziehen. Doch leidet ein solcher unter der schnellen Abnutzung der Pt-Spitze und unter schädlichen Unterbrechungen während der inversen Halbperiode, d. h. derjenigen, während welcher die Spitze Kathode ist. Zur genauen Unters. des Stromverlaufs bei verschiedenen, üblichen elektrolytischen Unterbrechern benutzt Vf. einen Oszillographen, der aus einer Kathodenröhre mit Fluoreszenzschirm besteht. Eine Verbesserung bzgl. der geschilderten Übelstände erzielt Vf. durch Ersatz der Pt-Spitze durch eine solche aus Al. Als Elektrolyt dient eine Lsg. von Kaliumnatriumtartrat (20%), oder eine gesättigte Lsg. von Natriumbicarbonat. Dadurch wird die schädliche Stromstärke während der inversen Periode und damit die Unterbrechung während derselben wesentlich reduziert. Die Unterbrechung findet wie bei dem Synchronunterbrecher beim Strommaximum der nützlichen Periode statt. Ist der Unterbrecher gut reguliert, so kann man die X-Strahlerröhre direkt an das Induktorium ohne Ventil anschließen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 126—33. 1/8. [29/7.] 1915. Rom. Physikalisches Institut d. Univ.)

Byk.

Eug. Vlahuta, *Transportable Vorrichtung zur Sterilisation des Wassers im Felde durch Filtrieren und Kochen*. Der App. sorgt für schnelle Abkühlung des gereinigten W. Als Filter dient eine Sandschicht zwischen zwei Lagen von Kieselsteinen. (Bulletin de la Section Scientifique de l'Académie Roumaine. 4. 322 bis 324. 15/3. [3/3.]; Buletinul de Chimie 18. 7—9. Januar—März. Bukarest. Univ.-Lab. f. analytische Chemie.)

Byk.

D. Chiaraviglio und O. M. Corbino, *Ein Apparat zum Studium der Gase und Dämpfe, die sich aus den Explosivstoffen bei gewöhnlicher Temperatur entwickeln*. (Vgl. Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 10. 156; C. 1915. II. 447.) Vakua, in denen sich Explosivstoffe befinden, verschlechtern sich, was auf eine allmähliche Zers. bei gewöhnlicher Temp. schließen läßt. Zur näheren Unters. dieser Gasentwicklung konstruieren Vf. einen App., bei dem das hohe Vakuum, um dessen Herstellung es sich handelt, von einer zirkulierenden Hg-Masse erzeugt wird, die in keiner Weise mit äußeren Körpern in Berührung kommt und daher das Eindringen von Gas von außen her ausschließt. Die Gase können zur Analyse gesammelt werden. Die Messung des Gasdrucks geschieht in erster Linie mit einem Mc-LEOD-Manometer. Bei der hierbei notwendigen Kompression des entwickelten Gases werden die Dämpfe im Gegensatz zu den eigentlichen Gasen komprimiert,

und man erhält so nicht den vollen Betrag der insgesamt abgegebenen Gase und Dämpfe. Deshalb wenden Vff. noch ein zweites Verf. der Druckmessung an, das keine Kompression erfordert, indem er die durch das Gas hindurch von einem elektrisch geheizten Platindraht abgegebene Wärmemenge mißt. Diese hängt natürlich von der Gasdichte in einer näher zu bestimmenden Weise ab. Mit dieser Apparatur führten Vff. eine Reihe von Verss. über die Gasabgabe seitens pulverförmiger Körper wie P_2O_5 , sowie von explosiven Substanzen, z. B. *Schießbaumwolle*, aus. Wenn man die Schießbaumwolle von Zimmertemperatur auf 0° abkühlte, so ging die Gasentw. auf den zehnten Teil herunter, was bei einer Abgabe von nur mechanisch okkludiertem Gas nicht zu erwarten wäre und auf einen langsam bei Zimmertemp. sich vollziehenden chemischen Proz. hindeutet. Die Messung der abgegebenen Gasmenge erscheint als eine geeignete Methode zur Unters. der Beständigkeit der Explosivstoffe, die dadurch, daß sie sich auf das Verhalten bei der Temp. der Lagerung der Explosivstoffe bezieht, den üblichen Methoden überlegen ist. Denn die letzteren setzen die Erwärmung der Substanzen auf 80 bis 135° voraus. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 120—26. 1/8. [26/7.] 1915.) BYK.

K. Thumm, *Über Schöpfthermometer und über die Messung der Wassertemperatur überhaupt*. Für die einwandfreie Ermittlung der Temp. bei Wasserleitungen, Brunnen, Oberflächengewässern etc. wird die Abänderung der üblichen Instrumente zu Durchfluß- bzw. Kammerthermometern empfohlen. (Hygien. Rdsch. 26. 237—47. 15/4. Berlin-Dahlem. Kgl. Landesanstalt f. Wasserhygiene.) BORINSKI.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Stefano Pagliani, *Über einige neue Beziehungen, die dazu dienen, die Frequenz der Molekularschwingungen der festen Körper zu berechnen*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Rom [5] 24. I. 948—54. — C. 1915. II. 1165.) BYK.

Rafael Ed. Liesegang, *Einflüsse von Neutralstoffen auf die Umsetzungsgeschwindigkeit in Gelen*. Bei Rkk. in Gelen (z. B. zwischen $AgNO_3$ und $NaCl$ oder HCl) ist fast ausschließlich das Konzentrationsverhältnis der aufeinander reagierenden Stoffe maßgebend, nicht aber zugleich der osmotische Druck von Neutralstoffen. Jedoch können Neutralstoffe (z. B. KNO_3) gelegentlich eine Beschleunigung veranlassen, indem sie auf die Gallerte lösend wirken. Bei derartigen Verss. zeigt sich zu Beginn der Diffusion ein beschleunigtes Vordringen, zu dessen Erklärung nach Vf. die anfängliche höhere Konzentration der Lsgg. und deren allmähliche Abnahme nicht ausreicht. (Kolloid-Zeitschrift. 18. 16—18. Jan./Febr. 1916. [18/12. 1915.]) GROSCHUFF.

G. Poma und G. Albonico, *Einfluß der Neutralsalze auf das chemische Gleichgewicht*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 747; C. 1915. II. 300.) An Neutralsalzen werden weiterhin $CaCl_2$ und $MgCl_2$ untersucht, die qualitativ das gleiche Verhalten wie $LiCl$ zeigen. Der Methylalkohol wird ferner durch Äthylalkohol ersetzt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 979—85. 2/5. 1915. Parma. Universitätsinstitut f. allgemeine Chemie.) BYK.

H. Freundlich, *Über abnorme Osmosen*. Vf. gibt theoretische Betrachtungen über *abnorme oder negative Osmose* (die Fl. bewegt sich zwischen isoosmotischen Lsgg. oder gar von der konz. zur verd. Lsg.). Bei nicht quellbaren Membranen, in denen selbst kein chemischer Vorgang stattfindet, kann sie auf capillarelektro-

schem Wege erklärt werden. Dazu muß man annehmen, daß die beiden Seiten der Membran verschieden geladen sind und dadurch die Fl. elektroendosmotisch durch die Membranporen getrieben wird. Solche Elektroendosmosen durch Lokalströme sind vor allem unter zwei Bedingungen möglich: a) Die Membran läßt Lösungsmittel und gel. Elektrolyten hindurch; die Elektrolytkonzentration ist auf beiden Seiten verschieden. Durch die Adsorption der Ionen des Elektrolyten wird deren Überführungszahl geändert, und so entsteht durch Diffusionspotentialsprünge eine entgegengesetzte Ladung der beiden Seiten der Membran. b) Die Membran läßt das Lösungsmittel hindurch, die gel. Elektrolyte nicht als solche, sondern nur eine Ionenart; diese Halbdurchlässigkeit für eine Ionenart kann eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Seiten der Membran bedingen; eine durch Lokalströme hervorgerufene Elektroendosmose, die zu einer abnormen Osmose führt, kann aber dann nur eintreten, wenn die Elektrolyte auf beiden Seiten der Membran verschieden sind und unter Freiwerden elektrischer Ladungen miteinander reagieren können. Hiernach verhält sich die Elektroendosmose zur abnormen Osmose (durch Lokalströme hervorgerufene Elektroendosmose) wie die Elektrostenolyse zum BECQUERELschen Phänomen (Elektrostenolyse durch Lokalströme). Diese Überlegungen lassen sich weitgehend auf *biologische Membranvorgänge* anwenden. (Kolloid-Zeitschrift 18. 11—16. Jan./Febr. [7/2.] Braunschweig. Physik-chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

K. v. Auwers, *Spektrochemische Notizen*. I. *Zur Bestimmung des Brechungsindex für gelbes Licht*. Vf. empfiehlt, statt der üblichen Natriumflamme die gelbe Linie D_2 des Heliumspektrums. Hierfür hat die Firma ZEISS auf Wunsch des Vfs. jetzt einen bequemen Röhrenhalter zum schnellen Umschalten für zwei Röhren konstruiert, so daß man die Messungen mit dem Licht der Wasserstoff- und der Heliumröhre rasch und bequem bei konstanter Temp. durchführen kann. Zur Berechnung von n_D hat Löwe folgende Korrekturen für die Ablesungen mit dem gelben Heliumlicht berechnet:

1. Prisma Ic.			2. Prisma IIc.		
$\delta_n = - \frac{22,34}{n_D}$			$\delta_n = - \frac{38,43}{n_D}$		
i	n_D	δ_n	i	n_D	δ_n
10°	1,609	13,85	10°	1,746	22,0
42°	1,474	15,1	42°	1,622	23,6
74°	1,303	17,1	74°	1,468	26,1

Die Werte von δ_n in Einheiten der 5. Dezimale sind die Korrekturen, die man an den mit Hilfe des Heliumwinkels aus Tabelle Ic oder IIc entnommenen Brechungsponenten anbringen muß, damit sie für Natriumlicht gelten. Sämtliche Korrektionswerte sind negativ. Am bequemsten ist es, auf Grund der mitgeteilten Daten für jedes Prisma eine Kurve für die Korrektionswerte zu entwerfen.

II. *Über Molekular dispersion*. Nach Beobachtungen von WILLSTÄTTER und HEIDELBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 522; C. 1913. I. 1189) weist das Cyclooctatetraen eine merkwürdige Anomalie der Dispersion auf. Wenn diese Dispersionsanomalie des Cyclooctatetraens wirklich besteht, so würde sie eine Tatsache von besonderer spektrochemischer Bedeutung sein, denn sie würde beweisen, daß dem eigentümlichen Bau des Körpers ein bis jetzt einzigartiges optisches Verhalten entspricht. Vf. hält jedoch einen Irrtum bei den Ablesungen nicht für ausgeschlossen, hat aber die Nachprüfung der fraglichen Beobachtung vorläufig aufgeben müssen. Ähnliche Anomalien glauben WILLSTÄTTER u. HEIDELBERGER für

einige *Fulvene* aufgefunden zu haben, u. vermuten, daß diese Erscheinung, die sie als „selektive Exaltation der Molekulardispersion“ bezeichnen, Hand in Hand mit der Farbe gehe. Diese Vermutung trifft jedoch nicht zu; auch bieten jene Beobachtungen nichts Auffälliges. Vielmehr nehmen ausnahmslos die spektrochemischen Exaltationen beliebiger Körper vom roten nach dem violetten Ende des Spektrums zu u. nur der Grad des Anwachsens ist verschieden, je nach dem absoluten Betrag der Exaltation. Hierfür ist aber lediglich der Bau der einzelnen Verbb., nicht deren Farbe entscheidend. Für eine „selektive Exaltation der Moldispersion“ würde also bis auf weiteres das Cyclooctatetraen das einzige Beispiel bilden. Vf. weist darauf hin, daß das Anwachsen der Exaltationen nach dem Violett hin im allgemeinen nur beim Vergleich der absoluten Werte zutage tritt, da bei nicht sehr stark dispergierenden Körpern die Exaltationen der Dispersionen annähernd proportional dem absoluten Betrage zunehmen, der Quotient aus beiden also ziemlich konstant bleibt. Außerdem bemerkt Vf., daß es überflüssig u. oft sogar störend ist, außer den berechneten und gefundenen Werten von M_α , M_D , $M_{\beta-\alpha}$ u. $M_{\gamma-\alpha}$ auch noch die beiden Werte für M_β und M_γ anzugeben.

III. *Über Piperlylen*. Durch die Unterss. von THIELE ist für das *Piperlylen* an Stelle der früheren Formel $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}$ die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ wahrscheinlich gemacht. Mit Hilfe seiner Ozonmethode konnte HARRIES (LIEBIGS Ann. 410. 16. 54; C. 1915. II. 950. 953) zwischen beiden Formeln nicht entscheiden; er teilt jedoch optische Daten über das *Piperlylen* mit, aus denen nach der Berechnung des Vfs. unzweifelhaft erhellt, daß *Piperlylen* in der Tat reines α -Methylbutadien ist. Aus den HARRIESschen Zahlen berechnen sich folgende Werte: $E \Sigma$ für $\alpha = +1,81$, für $D = +2,10$, für $\gamma - \alpha = +53\%$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 827—34. 8/4. [15/3.] Marburg. Chem. Inst. der Univ.)

POSNER.

Anorganische Chemie.

Guiseppe Scarpa, *Thermische Analyse der Gemische von Alkalihydraten mit den entsprechenden Halogeniden. II. Natriumverbindungen*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 738; C. 1915. II. 311.) Die Versuchsanordnung ist die gleiche wie bei den Kaliumverbb. Natriumhydrat gibt mit NaF und NaCl feste Lsgg. zweier Arten mit Mischungslücke; mit NaBr ein einfaches Eutektikum; mit NaJ eine beim Schmelzen zersetzliche Verbindung von wahrscheinlich der Formel $2\text{NaOH} \cdot 3\text{NaJ}$. Für die Kalium- wie für die Natriumverbb. nimmt die Löslichkeit im festen Zustande gradweise von den Chloriden über die Bromide zu den Jodiden ab, zugleich mit der Affinität des Anions. Die geringere Elektroaffinität des Na im Verhältnis zu K zeigt sich ebenfalls in dem Verhalten der verschiedenen Salzpaare. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 955—61. 2/5. 1915. Padua. Univ.-Institut f. allgem. Chemie.)

BYK.

L. Marino, *Neue Untersuchungen über die niederen Verbindungen einiger Elemente*. Vf. bespricht die Dampfdruckmessungen, die zum Beweise der Existenz von CaH herangezogen worden sind. Er erklärt einige hier auftretende Widersprüche durch die Verdampfung von Ca und Kondensation an kälteren Stellen des Gefäßes. Er führt ferner einen eigenen Vers. zur Elektrolyse von geschmolzenem BaCl_2 an, der zur Darst. von BaCl dienen soll. Doch wird dabei kein eindeutiges Resultat erhalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 143—49. 1/8. [6/7.] 1915. Pisa. Univ.-Institut f. allgem. Chemie.)

BYK.

Gustavo Colonnetti, *Neue Versuche über die Elastizität des Kupfers*. (Vgl.

Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 421; C. 1914. I. 1879.) Vf. realisiert mit Hilfe einer Maschine zur abwechselnden Ausübung von Druck und Zug zweiseitige Hysteresisschleifen. Ein Neutralzustand des Materials in elastischer Beziehung, der von dem gewöhnlichen Anfangszustand durchaus verschieden ist, wird durch allmähliche Verringerung des ausgeübten Zuges hergestellt. Aus den Unterss. ergibt sich, daß die übliche Unterscheidung elastischer und permanenter Deformationen nicht haltbar ist, sofern der Charakter der Deformation gar nicht von den Eigentümlichkeiten des Materials, sondern vielmehr von der Reihenfolge der elastischen Beanspruchungen abhängt. Die Deformationen lassen sich nicht als monodrome Funktionen der Beanspruchungen darstellen. Dagegen kann man angesichts der Gestalt der Hysteresiskurve wenigstens in erster Annäherung die Formel von HOOKE beibehalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 113—19. 1/8. [7/7.] 1915.)

ВЫК.

M. Amadori, *Untersuchungen über die Gruppe der Wismuttellurüre*. Neben dem rhombischen Wismutsulfür, Bi_2S_3 (Bismutin, Wismutglanz), dem rhombischen Selenür, Bi_2S_3 (Guanaxuatit, Selenwismutglanz) u. dem rhomboedrischen Tellurür Bi_2Te_3 (Tetradymit) existiert in der Natur eine Gruppe von Mineralien rhomboedrischer Form, die aus Wismut und Tellur zusammen mit Schwefel und zuweilen Selen bestehen, so die sulfürhaltigen Tetradymite, sowie *Grünlingit*, $3\text{BiS}_2\cdot\text{BiTe}$, und *Joseit*, $\text{Bi}_2\text{Te}(\text{S}, \text{Se})$, deren Natur noch nicht genau bekannt ist. Bezüglich der Annahme, daß der *Tetradymit* ein isomorphes Gemisch der Elemente ist, muß eingewendet werden, daß auch nach neueren thermischen Unterss. zwischen Wismut einerseits und Schwefel, Selen u. Tellur andererseits kein Isomorphismus existiert. Man nimmt daher die B. einer Verb. vom Typus Bi_2M_3 ($\text{M} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) an. Man muß aber dabei festhalten, daß kein Anzeichen für die B. der Verbb. vom Typus BiM oder Bi_2M_2 existiert, die als binäre Komponenten des Grünlingits oder Joseits anzusehen wären; dies schließt allerdings a priori nicht aus, das die entsprechenden ternären Verbb. im ternären System entstehen können. Andererseits existiert zwischen den Sulfüren und Selenüren vollkommener, zwischen diesen und den Tellurüren begrenzter Isomorphismus. Zur Klärung dieser Fragen hat Vf. Unterss. angestellt, die aber vorläufig unterbrochen werden mußten. Das bisherige Ergebnis, das im Original in Tabellen, Kurven u. Mikrophotogrammen dargestellt wird, ist folgendes. Die thermischen und mikrographischen Unterss. von Gemischen des Tellurürs u. des Sulfürs zeigen, daß zwischen dem Tellurür, Bi_2Te_3 , u. dem Sulfür, Bi_2S_3 , kein Isomorphismus existiert, daß aber beide eine Verb. $\text{Bi}_2\text{Te}_3\cdot\text{Bi}_2\text{S}_3$ bilden. Auch zwischen dieser Verb. und ihren Komponenten besteht kein Isomorphismus. Unter den Versuchsbedingungen wurde kein Anzeichen für die B. einer Verb. $2\text{Bi}_2\text{Te}_3\cdot\text{Bi}_2\text{S}_3$ oder derartig zusammengesetzter gemischter Krystalle gefunden, wie sie sich häufig bei den natürlichen Tetradymiten finden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 200—5. 2/9. [30/7.] 1915. Padua. Inst. f. allgem. Chemie d. Univ.)

POSNER.

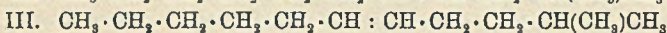
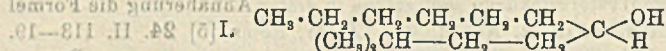
Organische Chemie.

N. Kishner, *Darstellung von Trimethyläthylmethan aus Pinakolinketon*. *Hydrazon des Pinakolinketons*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{NH}_2)\text{CH}_3$, $\text{Kp.}_{740} 162^\circ$; l. in W.; die Lsg. in HCl zers. sich in der Wärme in Hydrazinchlorhydrat und Pinakolinketon. — *Trimethyläthylmethan*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, erhalten durch Erhitzen des Hydrazons des Pinakolinketons mit $\text{KOH} + \text{Pt}$ im Einschmelzrohr bei 180° ; $\text{Kp.}_{788} 49^\circ$; D.°_4 0,6667; D.^{20}_4 0,6486; $n_{\text{D}}^{20} = 1,3704$; Mol.-Refr. 30,02 (ber. 29,72). (Journ. Russ.

Phys.-Chem. Ges. 47. 1111—12. 24/7. 1915. Chem. Lab. Volksuniv. SCHWANIAWSKI. Moskau.)

SCHÖNFELD.

I. **Wanin**, Über *Hexyloamylcarbinol*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1155; C. 1914. I. 755.) *Hexyloamylcarbinol*, $C_{12}H_{26}O$ (I.), erhalten durch Einw. von *Önanthol* auf *Isoamylmagnesiumbromid*, dicke Fl.; erstarrt in der Kältemischung; l. in Ä. und A.; unl. in W.; Kp_{760} 130—133°; D_{20}^0 0,8255, bildet mit *Phenylisocyanat* ein krystallisiertes Produkt. Bei der Rk. zwischen *Önanthol* und C_6H_5MgBr bildet sich ferner *n*-*prim. Heptylalkohol*; Kp_{755} 173—175°. — Das entsprechende *Chlorhydrin*, $C_{11}H_{25}Cl$, wurde erhalten durch Erhitzen des k. mit HCl



gesättigten Alkohols im Einschmelzrohr auf dem Wasserbade; Kp_{14} 116—119°. — *KW-stoff*, $C_{12}H_{24}$ (II. oder III.); erhalten durch Erhitzen des Chlorhydrins mit $NiCO_3$; $Kp.$ 204—206°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1094—1101. 24/7. 1915. Nowotscherkask. Chem. Lab. Polytechn. Inst.)

SCHÖNFELD.

W. Longinow, Über einen synthetischen, aliphatischen *Terpenglykol*. Mit Hilfe der Methode des Vfs. zur Reduktion der Ester dreibasischer Säuren (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1084; C. 1915. II. 981) können einige Terpenverb. synthetisch erhalten werden. — *Isobutylacetonitril*, erhalten durch Erhitzen einer wss. alkoh. Lsg. von *Isoamylbromid* (Kp_{764} 120—121°) mit wss. KCN auf dem Wasserbade; Kp_{761} 156—157°. — *Isobutyllessigsäure*; Kp_{749} 199—200°, Kp_0 91—92°. — *Äthylester*, Kp_{750} 160—161°. — *Isohexylalkohol*, $C_8H_{18}O$, erhalten durch Zutropfenlassen des Isobutyllessigsäureäthylesters in absol. A. zu metallischem Na bei 140°; Kp_{747} 151—152°; D_{20}^0 0,8156; $n_D^{20} = 1,4142$; Mol.-Refr. 31,27 (ber. 31,43); riecht schwach nach Isoamylalkohol. — *Isohexyljodid*, aus Isohexylalkohol, J u. rotem P; Kp_{718} 69,5—70°; Kp_{769} 172—174° unter geringer Zers.; D_{20}^0 1,4283; $n_D^{20} = 1,4892$; Mol.-Refr. 42,85 (ber. 42,57). — *Isohexyläthyltricarbonsäureäthylester*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, erhalten durch 7-stünd. Erhitzen von Isohexyljodid u. Na-Äthyltricarbonsäureester in absol. A. auf dem Wasserbade; Kp_0 172°; D_{20}^0 1,0127; $n_D^{20} = 1,4370$; Mol.-Refr. 85,38 (ber. 85,31); farb- u. geruchlose Fl. — *Isohexyläthyltricarbonsäure*, $C_{11}H_{18}O_6$; F. 141° (aus Lg. und Ä.); verliert sehr leicht CO_2 ; l. in W., A. und Ä.; swl. in Chlf.; unl. in PAe. Beim Erhitzen der S. auf 160° bildet sich *Isohexylbernsteinsäure*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)CH_2 \cdot COOH$; Nadelchen, F. 73—74°; l. in W., A., Ä.; etwas mehr l. in Chlf. als die Tricarbonsäure; unl. in Lg. u. PAe. — β -*Isohexyltetramethylenglykol* (*Bupleuroglykol*), $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2OH)CH_2 \cdot CH_2OH$, erhalten durch Reduktion von Isohexyläthyltricarbonsäureester in absol. A. mit Na; Kp_0 160°; D_{20}^0 0,9277; $n_D^{20} = 1,4555$; Mol.-Refr. 50,93 (ber. 51,17); die reine Verbindung ist geruchlos; das Reaktionsprod. riecht aber nach Citronenöl. Der Geruch rührt von der Ggw. geringer Mengen des dem Glykol entsprechenden Oxyds her (siehe unten). — *Acetylderivat*, Kp_0 151—152°; D_{20}^0 0,9660; $n_D^{20} = 1,4369$; Mol.-Refr. 70,02 (ber. 69,92); dicke, schwer bewegliche, farb- u. geruchlose Fl. — *Oxyd des β -Isohexyltetramethylenglykols*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$, erhalten

durch 1-stünd. Erhitzen des Glykols mit 60%ig. H_2SO_4 ; Kp_{748} 204°, D_{20}^0 0,8562; $n_D^{20} = 1,4360$, Mol.-Refr. 47,67 (ber. 47,82); farblose Fl.; riecht nach Citronenöl.

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1132—44. 24/7. 1915. Organ.-chem. Lab. Univ. Moskau.) SCHÖNFELD.

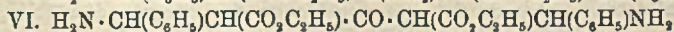
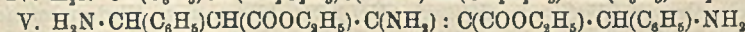
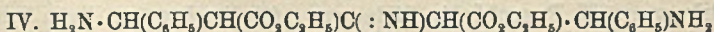
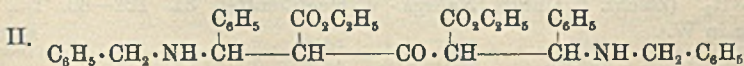
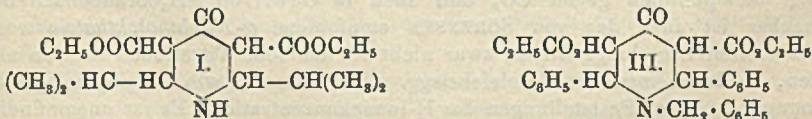
O. Bailly, *Synthese der Glycerophosphorsäure*. (Journ. Pharm. et Chim. 12. 65—68. 1/8. 1915. — C. 1915. II. 391.) DÜSTERBEHN.

L. Mascarelli und G. Sanna, *Über die Isomerie der Eruca-, Brassidin- und Isoerucasäure*. (Über deren wechselseitiges kryoskopisches Verhalten.) III. Mitteilung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 30—37. — C. 1916. I. 143.) POSNER.

L. Mascarelli und G. Sanna, *Über die Isomerie der Eruca-, Brassidin- und Isoerucasäure*. (Sättigungskurven der binären Systeme.) IV. Mitteilung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 91—97. — C. 1916. I. 555.) POSNER.

E. Léger, *Über das Trimagnesiumcitrat und die angeblichen basischen Magnesiumcitrate*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 12. 5—15. 1/7. 1915. — C. 1915. II. 393.) DÜSTERBEHN.

P. Petrenko-Kritschenko, *Über die Kondensation von Acetondicarbonsäureester mit Aldehyden, Ammoniak und Aminen*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 299; C. 1910. I. 1725.) Verbindung, $C_{17}H_{29}NO_5$ (I.), erhalten durch Sättigen eines Gemisches von 1 Mol. Acetondicarbonsäureester und 2 Mol. Isobutyraldehyd mit NH_3 -Gas, Lösen des fl. Kondensationsprod. mit HCl und Spaltung des Salzes mit verd. NH_4OH ; Krystalle aus Lsg.; F. 57°; wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ rot gefärbt. — Chlorplatinat $(C_{17}H_{29}NO_5 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, orangeroter Nd. — Nitrit, $C_{17}H_{29}NO_5 \cdot HNO_2$, B. aus der alkoh. Lsg. der Base mit HNO_2 ; Krystalle, F. 106°; zeigt die LIEBERMANNsche Rk. und liefert bei Einw. von verd. NH_3 die freie Base. Bei der Oxydation der Base mit CrO_3 in konz. Essigsäure erhält man geringe Mengen einer Verb. vom F. 243°. — Verbindung, $C_{37}H_{40}N_2O_5$ (II.), erhalten durch Behandeln einer abgekühlten Bzl.-Lsg. von 1 Mol. Acetondicarbonsäureester und 2 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. Benzylamin; die Bzl.-Lsg. scheidet nach Sättigen mit HCl das Hydrochlorid (wl. in k. A.; l. in h. A.; wl. in Bzl.) aus, das mit NH_3 in die freie Base übergeht; F. 122—124° (aus A.). Bei den Krystallisationsverss. aus A. erhält man zuweilen statt der Verb. II. eine Verb. $C_{30}H_{31}NO_5$ (III); rhombische Krystalle (aus A.), F. 90°. Manchmal erhält man beim Übergang der Diaminverb. in die Piperidonverb. eine in Bzl. swl. Substanz vom F. 220—230°. — Triaminverb., $C_{23}H_{29}N_3O_4$ (IV. oder V.), als Ausgangsprod. zur Darst. dieser Verb. diente



die alkoh. Mutterlauge von der Krystallisation des Diphenylpiperidondicarbonsäureäthylesters (vgl. l. c.); diese liefert mit Bzl. einen Nd., der in einen in Bzl. l. und in Bzl. unl. Teil (F. 190—200° unter Zers.; l. in A. u. W.) zerfällt. Aus dem l. Teil wurden Krystalle der Triaminverb. erhalten; F. 160°; zll. in h. Bzl. und A. Beim

Sättigen der Bzl.-Lsg. mit HCl scheidet sich ein krystallinisches Hydrochlorid aus; F. ca. 200° unter Zers.; l. in W. Die Lsg. des Hydrochlorids in W. liefert nach Zugabe von NH₃ die *Diaminverb.*, C₁₃H₁₈N₂O₆ (VI); zll. in A. und Bzl.; F. 112° (aus A.); wird in alkoh. Lsg. durch FeCl₃ rot gefärbt, im Gegensatz zur Triaminverb. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1126—32. 24/7. 1915. Chem. Lab. Univ. Odessa.)

SCHÖNFELD.

Robert Strohecker, *Beiträge zur Kenntnis der wässerigen Lösung der Kohlen-säure*. Der Zweck der Arbeit war das Studium der langsamen Neutralisation der CO₂ in wss. Lsg. durch Basen und die Verwertung dieser Erscheinung zur Ermittlung der Konstitution von wässerigen CO₂-Lsgg. Die umfangreichen Erörterungen und Berechnungen, sowie Beschreibung der Versuchsanstellung und der Versuchsergebnisse entzieht sich der Wiedergabe in einem kurzen Referate. An theoretischen und praktischen Folgerungen ergeben sich aus den Verss.: Mit der

bisher allgemein für die CO₂ angenommenen Konstitutionsformel $O = C \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$

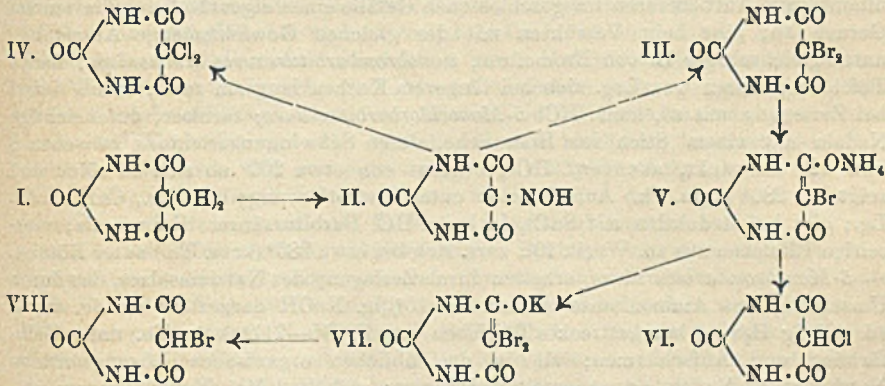
als Oxyameisensäure steht die gefundene wahre Dissoziationskonstante $K = 44 \cdot 10^{-8}$ im Einklang. Das Verf. der direkten Titration der CO₂ in Ggw. von Phenolphthalein führt infolge der langsamen Neutralisation zu Ungenauigkeiten. Da man nach jedem erneuten Laugenzusatz warten muß, bis das Gleichgewicht eingetreten ist, was in der Nähe des Neutralitätspunktes mindestens einige Minuten währt, so kann die Luft-CO₂ große Fehler bewirken, auch wenn man in geschlossenen Gefäßen arbeitet, da bei jedem Laugenzusatze auch CO₂ mit eindringt. Genaue Ergebnisse erhält man nach dem WINKLERSchen Verf.; danach wird ein abgemessener Raumteil des zu untersuchenden W. in einer verschließbaren Flasche mit einem Laugenüberschusse und festem BaCl₂ zur Ausfällung des Carbonates versetzt. Nach 1 Stde. ist das Gleichgewicht sicher erreicht, und man kann mit HCl zurücktitrieren. Ähnliche Fehler bedingt die Luft-CO₂ bei gewöhnlichen Titrationen von Lauge u. S.; es empfiehlt sich, dabei möglichst schnell zu verfahren und unnötiges Umschütteln möglichst zu vermeiden. Als Indicator ist das *Tetrachlorphenolphthalein* dem Phenolphthalein vorzuziehen, es schlägt in sehr enger Grenze von stark Rot nach farblos um und ist auch in Ggw. von NH₃ zu verwenden. Sein Umschlagspunkt liegt allerdings etwas weiter vom Neutralpunkt ab (10^{-8.5}) als der des Phenolphthaleins (10^{-7.6}), was jedoch meist nicht von Bedeutung sein wird. Auch das *Methylrot* (Umschlagspunkt 10^{-6.8}) ist brauchbar; es schlägt innerhalb einer sehr engen Grenze von Rot über Braungelb nach Gelb um und ist verhältnismäßig unempfindlich gegen CO₂ und auch in Ggw. von NH₃ brauchbar. Sehr brauchbar ist auch das von SÖRENSEN empfohlene *α-Naphtholphthalein* wegen seines breiten Umschlaggebietes, zwar nicht für einfache Titrationen aber in allen Fällen, in denen man mit Vergleichslsgg. arbeiten muß, wie bei physiologischen Messungen und bei Feststellungen der H-Ionenkonzentration. Es ist unempfindlich gegen NH₃. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel. 31. 121—60. 1/3. [2/2.]. Münster in W.)

RÜHLE.

P. Melikow und M. Rosenblatt, *Bildung von Alkalicarbonaten*. Beim Erhitzen von geschmolzenem NaCl oder KCl mit (NH₄)₂CO₃ bilden sich *Alkalicarbonate*; die Menge des gebildeten Carbonats ist von der Menge des angewandten (NH₄)₂CO₃ abhängig. Gibt man gleichzeitig auch NH₄Cl hinzu, so bilden sich keine Carbonate. Bei der *Best. der Alkalimetalle* in Ggw. von (NH₄)₂CO₃ empfiehlt es sich deshalb, NH₄Cl zuzufügen. — K₂SO₄ und Na₂SO₄ liefern unter analogen Bedingungen keine Carbonate. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1093—94. 24/7. 1915. Univ. Odessa.)

SCHÖNFELD.

Heinrich Biltz und Toni Hamburger, *Halogenisierte Barbitursäuren*. Für die Darst. der noch nicht bekannten Glieder aus der Gruppe der halogenisierten Barbitursäuren wurde ein allgemein brauchbares Verf., im wesentlichen unter Benutzung bekannter Verff., ausgearbeitet, wobei die Vff. von den Alloxanen ausgingen. Die *Alloxane* (I.) gehen in konz. wss. Lsg. mit salzsaurem Hydroxylamin quantitativ in *Violursäuren* (II.) über. Diese setzen sich mit Chlor oder Brom quantitativ zu den entsprechenden 5,5-Dihalogenbarbitursäuren (III., IV.) um. Die Dihalogenverb. der Diäthylbarbitursäure wurden aus dieser mit dem Halogen glatt gewonnen (vergl. v. BAEYER, LIEBIGs Ann. 130. 34). Die Ammoniumsalze der Monobrombarbitursäuren wurden glatt durch Umsetzung der Dibrombarbitursäuren mit konz. wss. Ammoniaklösung erhalten, wobei Bildung von Bromoform durch Geruch festgestellt wurde. Die freien *Monobrombarbitursäuren* (VIII.), die sehr starke SS. darstellen, wurden erhalten durch Überführung der Ammoniumsalze in Alkalimetallsalze (VII.) und deren Zerlegung mit sd. 40%ig. H_2SO_4 . Bei Einw. von sd. konz. HCl auf die Ammoniumsalze der Monobrombarbitursäuren entstanden unter Austausch der Halogene die *Monochlorbarbitursäuren*, die sich aus den Dichlorbarbitursäuren nach der Ammoniakmethode nicht erhalten ließen. Das Ammoniumsalz der Monobromdiäthylbarbitursäure liefert, als Ausnahme, mit konz. sd. HCl Monochlordiäthylbarbitursäure. Die Folge der beschriebenen Umsetzungen erläutert nachstehende Zusammenstellung:



Eine Zusammenstellung der FF. zeigt, daß der F. der Barbitursäure über die Monomethylverb., die Dimethylverb. zu dem der Diäthylverb. fällt. Dasselbe gilt für die Monobromide, die Monochloride, die Violursäuren und die violursäuren Harnstoffe:

	Nicht substituiert	Mono- methyl-	Dimethyl-	Diäthyl-
Barbitursäuren	245°	132°	124°	52°
Monochloride	211°	106°	98°	82°
Monobromide	280°	137°	129°	—
Violursäuren	—	203°	124°	ca. 90°
Violursäure Harnstoffe	204°	190°	179°	153°

Bei den Dihalogeniden, Alloxanen und Alloxantinen sinken die FF. vom alkylfreien Stoffe über die Dimethylverb. zur Monomethylverb. und weiter zur Diäthylverb. — Die Säurenatur beruht auf der Ersetzbarkeit der in Stellung 5 stehenden Wasserstoffatome. Der Salzbildung geht Enolisierung voraus.

Experimentelles. *Violursäure*, erhalten durch 1—2-stdg. Erwärmen von Alloxanmonohydrat mit salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade, liefert bei kurzem Kochen mit überschüssigem Harnstoff in wss. Lsg. *violursäuren Harnstoff*; feine, farblose Nadelchen aus viel sd. A.; Zersetzungspunkt 203—204° (kurz. Th.) unter Aufschäumen und Tieftrotfärbung, die schwach bei 190° einsetzt; wird durch sd. verd. HCl nicht verändert; gibt in wss. Lsg. mit Brom Dibrombarbitursäure; gibt keine Murexidreaktion; liefert beim Erwärmen mit K_2CO_3 eine kirschrote Lsg., aus der beim Abkühlen Nadelbüschel von violursäurem Kalium krystallisieren. — *5,5-Dichlorbarbitursäure*, erhalten durch ca. 10 Minuten langes Einleiten von Chlor in ein Gemisch von feingepulverter Violursäure und W. unter ständigem Umschütteln und Eindampfen der erhaltenen Lsg. bei Unterdruck zur Trockne; rhombische Tafeln aus einem Gemisch von Chlf. u. Ä.; F. 219—220° (kurz. Th.); sl. in A., Eg., Essigester, Aceton und Ä.; wl. in Chlf. und Bzl.; weniger l. in k. als in h. W.; kochendes W. wirkt langsam zersetzend; wird in konz. salzsaurem Lsg. durch $SnCl_4$ zu Barbitursäure reduziert.

5,5-Dibrombarbitursäure, erhalten durch Zugabe von Brom in einigen Anteilen zu einem Gemisch von gepulverter Violursäure und W., kurzes Erwärmen und Entfernen des Bromüberschusses; rechteckige Tafeln (durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit der 3-fachen Gewichtsmenge 2-n. HNO_3); F. 234° (kurz. Th.) ohne merkliche Zers.; sl. in Methyl- und Äthylalkohol, Essigester, Aceton, Ä.; l. in Chlf., Bzl. und Lg.; nimmt beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäße einen eigentümlichen, reizenden Geruch an; gibt beim Verrühren mit der gleichen Gewichtsmenge Ammoniak, unter gleichzeitiger B. von Bromoform, *monobrombarbitursäures Ammonium*; flache Täfelchen, dessen wss. Lsg. sich bei längerem Kochen langsam zers.; dieses liefert bei Zerlegung mit sd. konz. HCl *5-Monochlorbarbitursäure*; farblose, durchsichtige Nadeln mit einem Stich ins Bräunliche, deren Schwingungsrichtung zwischen 8 und 12° schwankt, aus verd. HCl; beginnt von etwa 200° ab sich zu röten und zeigt bei 280° (kurz. Th.) Aufschäumen unter Tieftrotfärbung; l. in Eg., Chlf., Ä. u. Lg.; gibt bei Reduktion mit $SnCl_4$ in konz. HCl Barbitursäure. Kaliumsalz; vierseitige Täfelchen aus sd. W. (1 : 10); zers. sich bei etwa 280° (kurz. Th.) unter Rötung. — *5-Monobrombarbitursäure*, erhalten durch Zerlegung des Natriumsalzes, das durch Umsetzung des Ammoniumsalzes mit w. 10%ig. NaOH dargestellt wurde, durch sd. 40%ig. H_2SO_4 ; langgestreckte Täfelchen vom F. 210—211° (kurz. Th.) unter Gelbfärbung und Aufschäumen; zll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Natriumsalz. Nadeln oder vierseitige Prismen; enthält 2 Mol. Krystallwasser.

Monomethylviolursäure, erhalten durch Eintragen von salzsaurem Hydroxylamin in eine auf dem Wasserbade erhitzte wss. Lsg. von Monomethylalloxan; feine Nadeln; F. 202—203° (kurz. Th.) unter starker Zers. und Rötung; enthält 1 Mol. Krystallwasser; sl. in Methylalkohol, Aceton, Eg.; ll. in A., Essigester und Chlf.; swl. in Bzl., Ä., Lg. und k. W. Kaliumsalz; dunkelviolette, zu Büscheln vereinigte Nadeln; enthält 2 Mol. Krystallwasser, bei deren Vertreibung die Farbe kornblumenblau wird. — *1-Methylviolursäurer Harnstoff*, erhalten durch kurzes Kochen von Methylviolursäure und Harnstoff in wss. Lsg.; farblose, feine Nadeln oder rechteckige Täfelchen aus A.; röten sich bei etwa 170°, schm. bei 190° (kurz. Th.) unter Aufschäumen; l. in Methyl- und Äthylalkohol, Eg. und W.; wl. in Essigester und Aceton; swl. in Chlf., Bzl., Ä. und Lg.; gibt beim Kochen mit konz. HCl Methylviolursäuremonohydrat; scheidet aus seiner Lsg. in konz. K_2CO_3 -Lsg. methylviolursäures Kalium ab; setzt sich in wss. Lsg. mit Brom zu Methyl-dibrombarbitursäure um.

1-Methyl-5,5-dichlorbarbitursäure, erhalten durch Einleiten von Chlor in eine w., wss. Lsg. von Monomethylviolursäure; derbe Prismen aus sd. W.; F. 98—99° (kurz. Th.); enthält Krystallwasser, das größtenteils im Vakuumexsiccator u. völlig bei 120°

entweicht; das Anhydrid schm. bei 133° (kurz. Th.); längeres Kochen mit W. leitet Zers. und Rosafärbung ein; ll. in A., Eg., Essigester, Aceton und Bzl.; l. in Chlf.; swl. in k. W., Ä. und Lg. — *1-Methyl-5,5-dibrombarbitursäure*, erhalten durch Zutropfen von Brom zu einem k. Gemisch von Methylviolursäure und W.; derbe Prismen vom F. 114° (kurz. Th.) aus sd. W. (1 : 14), dem etwas HCl zugesetzt ist; enthält Krystallwasser, das sie sehr leicht abgibt, wahrscheinlich 2 Mol.; verliert das W. quantitativ bei 125°; das Anhydrid schm. bei 145—146° (kurz. Th.); zeigt gleiche Löslichkeit wie die Dichlorverb.; gibt bei Reduktion mit salzsaurer Stannochloridlsg. Methyl-5-monochlorbarbitursäure. Die Dibromverb. gibt mit konz. wss. Ammoniaklsg. *1-methyl-5-brombarbitursäures Ammonium*, feine, häufig schwach rosa gefärbte Nadeln aus der 5-fachen Menge ammoniakhaltigen W.

1-Methyl-5-chlorbarbitursäure, erhalten durch Lösen von monomethylbrombarbitursäurem Ammonium in sd. konz. HCl und Verdünnen mit W., oder durch Lösen von Methyl-5,5-dibrombarbitursäure in einer sd. konz. salzsauren Lsg. von Stannochlorid; rechteckige Tafeln mit schmalen, rhombischen Endflächen vom F. 137° (kurz. Th.); enthält 1 Mol. Krystallwasser; ll. in Eg., Aceton, Äthyl- und Methylalkohol; l. in Chlf.; wl. in Bzl., Ä. und Lg. — *1-Methyl-5-brombarbitursäure*, erhalten durch Lösen des Kaliumsalzes, das aus dem Ammoniumsalz mit KOH in wss. Lsg. dargestellt wurde, in sd. 40%ig. H₂SO₄; Tafeln mit rhombischem Umriss vom F. 105—106° (kurz. Th.) aus etwas schwefelsäurehaltigem W.; enthält 2 Mol. Krystallwasser, deren eines bei etwa 90°, das andere bei etwa 120° fortgeht; ll. in Methyl- und Äthylalkohol und Aceton; l. in Chlf.; wl. in Bzl. und Ä. — *1-Methylbarbitursäure*, erhalten durch Reduktion von 1-Methyl-5,5-dibrombarbitursäure auf sd. Wasserbade mit rauchender Jodwasserstoffsäure unter gelegentlichem Zusatz eines Körnchens Phosphoniumjodid, Eindampfen bei Unterdruck auf dem Wasserbade und Krystallisieren des Rückstandes aus absol. A.; langgestreckte Tafeln vom F. 132° (kurz. Th.) aus absol. A.; ll. in Methyl- u. Äthylalkohol, Eg. u. W.; l. in Essigester und Chlf.; wl. in Bzl., k. W., A., Ä. und Lg.; setzt sich in sd. wss. Lsg. mit Brom quantitativ zu Methyl-5,5-dibrombarbitursäure um.

1,3-Dimethylviolursäure, erhalten durch Erhitzen von Dimethylalloxanmonohydrat oder -dihydrat mit salzsaurem Hydroxylamin in wss. Lsg.; feine Nadeln vom F. 124° (k. Th.); gibt durch kurzes Kochen mit Harnstoff in wss. Lsg. *dimethylviolursäuren Harnstoff*; Nadeln aus sd. A. (1 : 15); F. 179° (kurz. Th.) unter schwacher Zers.; gibt beim Kochen mit konz. HCl Dimethylviolursäure; scheidet aus der Lsg. in konz. K₂CO₃-Lsg. dimethylviolursäures Kalium aus; gibt mit Brom in wss. Lsg. Dimethyl-5,5-dibrombarbitursäure. — *1,3-Dimethyl-5,5-dichlorbarbitursäure*, erhalten durch starkes Durchleiten von Chlor durch eine wss. Lsg. von Dimethylviolursäure bei 50°, oder nach TECHOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 3083; C. 95. I. 30) aus Tetramethylalloxantin und PCl₅; Krystalle vom F. 157° (kurz. Th.) unter schwacher Zers. und Gelbfärbung; gibt mit starker HJ Dimethylbarbitursäure; liefert mit salzsaurer SnCl₂-Lsg. in geringer Menge Dimethyl-5-chlorbarbitursäure; gibt bei schwachem Erwärmen mit konz. wss. Ammoniak Methylamin.

1,3-Dimethyl-5,5-dibrombarbitursäure, erhalten durch kurzes Aufkochen von Dimethylviolursäure mit überschüssigem Brom in W.; Prismen vom F. 172—173° (kurz. Th.) aus W.; sl. in Chlf.; l. in den üblichen Lösungsmitteln; gibt bei Reduktion mit salzsaurer SnCl₂-Lsg. Dimethylbarbitursäure; gibt mit konz. wss. Ammoniak unter gleichzeitiger B. von Bromoform *1,3-dimethyl-5-brombarbitursäures Ammonium*, farblose Nadeln, die sich von etwa 165° ab röteten. — *1,3-Dimethyl-5-chlorbarbitursäure*, erhalten durch Lösen von dimethylmonobrombarbitursäurem Ammonium in sd. konz. HCl oder in geringer Ausbeute aus Dimethyldichlorbarbitursäure und salzsaurer SnCl₂-Lsg.; Nadelchen u. Prismen mit schrägen Endflächen vom F. 129° (kurz. Th.); enthält 1 Mol. Krystallwasser; ll. in Eg., Essigester und Aceton; l. in

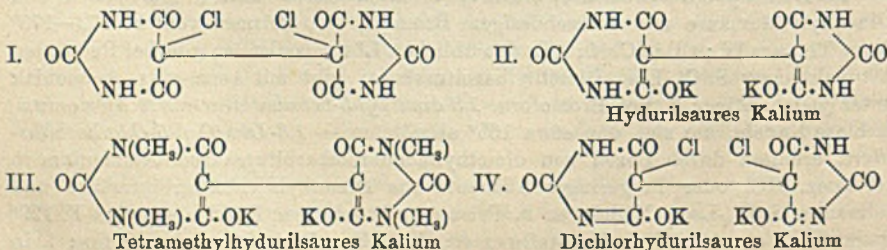
Methyl- und Äthylalkohol; wl. in Chlf. und Bzl.; swl. in Ä. und Lg. Kaliumsalz. Biegsame Nadelchen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, aus w. verd. KOH. — *1,3-Dimethyl-5-brombarbitursäure*, erhalten durch Lösen des Kaliumsalzes, das aus dem Ammoniumsalz mit 50%ig. KOH dargestellt wurde, in sd. 40%ig. H₂SO₄; Büschel vom F. 97—99° (kurz. Th.); ll. in Eg., Essigester, Aceton u. Methylalkohol; wl. in Chlf. und Bzl.; swl. in Ä.; gibt beim Kochen mit A. das Brom ab.

1,3-Diäthylbarbitursäure, erhalten in einer Ausbeute von 70% durch langsame Zugabe von überschüssigem Malonylchlorid zu einer mit Eis gekühlten Mischung von Diäthylharnstoff und entwässertem Ä., 1-stdg. Kochen des Gemisches unter Rückfluß, Abdestillieren des Ä. und Destillieren des Rückstandes bei Unterdruck; Kp., etwa 167°; Nadeln durch Umlösen mit Chlf. und Ausfällen mit Ä. — *Diäthylviolursaurer Harnstoff*, erhalten durch Lösen von Diäthylviolursäure in einer sd. wss. Lsg. von Harnstoff; farblose, feine Prismen aus A.; F. 152—153° (kurz. Th.) unter Zers. und Rötung, die schon einige Grade vorher einsetzte; gibt beim Erwärmen mit Sodalg. diäthylviolursäures Natrium; gibt in wss. Lsg. bei erhöhter Temp. mit Brom Diäthyl-5,5-dibrombarbitursäure; letztere gibt bei Vermischung mit konz. wss. Ammoniak *1,3-diäthyl-5-brombarbitursäures Ammonium*; schwach rosafarbene Nadeln aus alkoh. Ammoniak; zers. sich von etwa 120° ab. — *1,3-Diäthyl-5-brombarbitursäure*, erhalten durch Kochen des Ammoniumsalzes mit konz. HCl; zu Rosetten vereinigte Blättchen vom F. 81—82° aus absol. A.; sl. in Aceton, Essigester, Bzl., Chlf.; l. in Methyl- und Äthylalkohol; swl. in Ä. und Lg. — Die Darst. der Diäthyl-5-chlorbarbitursäure gelang nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 635—55. 8/4. [24/2.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

Heinrich Biltz und Toni Hamburger, *Dichlorhydurilsäuren*. Um zu entscheiden, ob der 5,5-Dichlorhydurilsäure die Formel C₆H₄O₆N₄Cl₂ zukommt, oder ob sie einfach als 5-Monochlorbarbitursäure, C₄H₃O₃N₂Cl, aufzufassen ist, wurde die neu dargestellte Monochlorbarbitursäure (vgl. vorst. Ref.) mit der Dichlorhydurilsäure verglichen. Ein Vergleich von *Dichlorhydurilsäure* und *Monochlorbarbitursäure* zeigte völlige Verschiedenheit beider Stoffe und ihrer Kaliumsalze; auch konnte Dichlorhydurilsäure zu Hydurilsäure, Monochlorbarbitursäure zu Barbitursäure reduziert werden. Auch Tetramethyldichlorhydurilsäure und Dimethylchlorbarbitursäure zeigten sich verschieden. Von letzterer konnte ein Kaliumsalz erhalten werden; erstere ist zur Salzbildung nicht mehr befähigt, da ihr Wasserstoff ausschließlich den Methylen angehört. Ebenso sind Tetramethyldibromhydurilsäure u. Dimethylbrombarbitursäure völlig verschiedene Stoffe. Über die eingehende Gegenüberstellung vgl. das Original.

Aus der angeführten Verschiedenheit ergibt sich, daß die B. von Dichlorhydurilsäure ohne Spaltung der Molekel einfach durch Ersatz der zwei in den Stellungen 5 stehenden Wasserstoffatome durch Chlor erfolgt (I), und dann, daß die Säurenatur der Dichlorhydurilsäure auf anderer Grundlage als die der Hydurilsäure beruht, nämlich auf der Ersetzbarkeit von Iminwasserstoff. Für die in Frage kommenden Salze gelten demnach die Formeln II., III. u. IV.



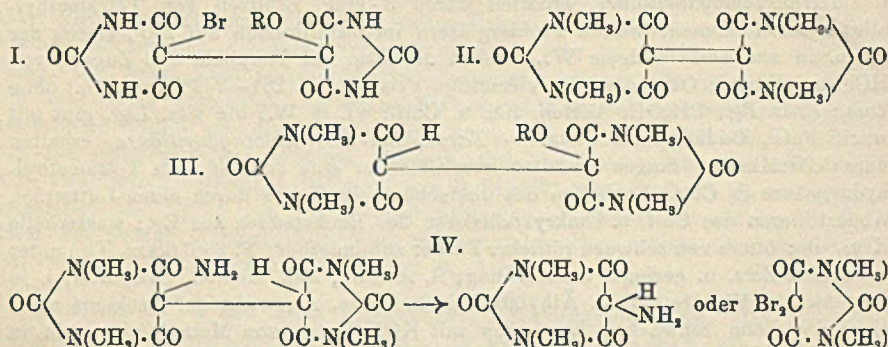
Experimentelles. Nach v. BAEYER durch Erhitzen von Dialursäure hergestellte *Hydurilsäure* zeigte beim Erhitzen von 300° ab Zers., von 320° ab Dunkelbraunfärbung und bei 330° Verkohlung; etwas l. in h. W. (1,6 : 100); so gut wie unl. in k. W. und organischen Solvenzien. — *Dichlorhydrilsäure* wurde in quant. Ausbeute erhalten durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Hydurilsäure und A. unter dauerndem Umschütteln und Kühlen mit Eis bis zur völligen Lsg., Einkochen bis zur beginnenden Trübung u. Weitererhitzen nach Wasserzusatz bis zur beginnenden Krystallisation; wird bei etwa 220° gelb, bei etwa 260° braun und verkohlt von 310° ab; l. in A., Aceton, Essigester, Chlf.; wl. in Eg.; swl. in W. u. Ä.; wird sowohl in salzsaurer SnCl₂-Lsg. als auch mit Natriumamalgam zu Hydurilsäure reduziert. Kaliumsalz. Sechseckige Prismen; enthält 2 Mol. Krystallwasser; ll. in W.; beginnt bei 150—160° sich zu röten.

Tetramethylhydrilsäure, erhalten durch 3-stdg. Erhitzen von Tetramethylalloxantin in offenen, weiten Probierröhrchen im Paraffinbade auf 250°, Lösen der Schm. in ammoniakhaltigem W., Kochen der Lsg. mit Tierkohle und Zugabe von HCl zum Filtrat; Oktaeder oder vierseitige Prismen; F. 261—262° (kurz. Th.) ohne Zers.; ll. in Eg., CH₃OH, Aceton, Bzl. u. Chlf.; wl. in W.; die wss. Lsg. gibt mit wenig FeCl₃ Dunkelgrünfärbung. — *Tetramethyl-5,5-dichlorhydrilsäure*, erhalten durch 20 Minuten langes Einleiten von Chlor in eine sd. Lsg. von Tetramethylhydrilsäure in Chlf., Entfernen des überschüssigen Chlors durch einen Luftstrom, Abdestillieren des Chlf. u. Umkrystallisieren des Rückstandes aus Eg.; wasserhelle Krystalle; öfters von schwach röthlicher Farbe; sublimierbar; F. 266° (kurz. Th.) unter schwacher Zers. u. geringer Gelbfärbung; ll. in Chlf., Bzl., Aceton, Essigester, l. in Eg.; swl. in W., Methyl- u. Äthylalkohol, k. Eg. u. Ä.; wirkt auf Lackmus nicht ein; gibt beim schwachen Erwärmen mit KOH Entw. von Methylamin; gibt in wss. Lsg. mit FeCl₃ keine Färbung; wird durch salzsaure SnCl₂-Lsg. zu Tetramethylhydrilsäure reduziert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 655—62. 8/4. [24/2.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Heinrich Biltz, Myron Heyn und Toni Hamburger, *Neue Abkömmlinge der Hydurilsäuren*. Bei Einw. von Brom und Methyl- oder Äthylalkohol auf Hydurilsäure wurden Stoffe eines neuen Typus, die 5-Brom-5-alkoxyhydrilsäuren (I.) gewonnen. Entsprechende Abkömmlinge lieferte die Tetramethylhydrilsäure. Sie sind sehr beständig, namentlich gegen starke SS. und gegen Chlor. Die Darst. von Dialkoxyhydrilsäuren konnte nicht erreicht werden. Die Bromierung gelang bei der *Tetramethylhydrilsäure*, als W. vollkommen ausgeschlossen wurde. Mit Alkoholen liefert das Dibromid die Bromalkoxyverb. Beim Erwärmen auf etwa 140° verliert Tetramethyl-5,5-dibromhydrilsäure quantitativ ihren Bromgehalt und gibt *Tetramethyldehydrohydrilsäure* (II.). Diese nimmt leicht Brom oder Wasserstoff auf. Auch Methyl- u. Äthylalkohol lagern sich an, wobei *Tetramethyl-5-alkoxyhydrilsäuren* (III.) entstehen, die ihrerseits durch Brom in die Tetramethyl-5-brom-5-alkoxyhydrilsäuren überzuführen sind. Die Umlagerung von Ammoniak oder Aminen führt zu *Tetramethyl-5-alkaminohydrilsäuren*. Bewiesen wurde diese Auffassung bei der Tetramethyl-5-aminohydrilsäure, die bei Reduktion in *1,3-Dimethyluramil* überging, während Brom sie in *1,3-Dimethyl-5,5-dibrombarbitursäure* verwandelte (vgl. Schema IV.). Die Alkoxy- und Aminoverb. der Tetramethylhydrilsäure haben Säurenatur, die auf das eine in 5-Stellung stehende Wasserstoffatom zurückzuführen ist. Pyridin gibt mit Tetramethyldehydrohydrilsäure nur ein lockeres Anlagerungsprod., das leicht in die Komponenten gespalten werden konnte.

Experimentelles. *5-Brom-5-methoxyhydrilsäure* (I.), erhalten durch Kochen eines Gemisches von Hydurilsäure und Methylalkohol mit überschüssigem Brom;

derbe, sechsseitige Tafeln; Zersetzungspunkt oberhalb 360°; swl. in den üblichen organ. Lösungsmitteln; kochendes W. zers. sie. — 5-Brom-5-äthoxyhydursäure, analog erhalten; derbe, langgestreckte Prismen; zers. sich oberhalb 360°; verhält sich W. und anderen Lösungsmitteln gegenüber wie die Methoxyverb.; gibt bei Reduktion mit salzsaurer Stannoehloridlg. Hydursäure. — Tetramethyl-5-brom-5-methoxyhydursäure, erhalten durch Kochen eines Gemisches von Tetramethylhydursäure und Methylalkohol mit überschüssigem Brom; Täfelchen von rhombischem Umriss aus Methylalkohol; F. des Rohprod. 245—247° (kurz. Th.), des reinen Prod. um 6° niedriger; ll. in CH₃OH, Eg., Chlf., Bzl.; sonst wl., auch nicht wesentlich in W., mit dem es sich anscheinend umsetzt. — Tetramethyl-5-brom-5-äthoxyhydursäure, erhalten durch Kochen von Tetramethylhydursäure und entwässertem Äthylalkohol mit überschüssigem Brom. Sechseckige Tafeln aus A.;



F. 199—200° (kurz. Th.) unter Zers.; ll. in Eg., Bzl., Chlf.; l. in A.; sd. W. löst schwer und anscheinend unter Zers.; gibt beim Kochen mit salzsaurer Stannoehloridlg. Tetramethylhydursäure. — Die Tetramethylbromalkoxyhydursäuren sind außerordentlich beständig; sie werden durch sd., konz. HCl und durch sd., konz. HNO₃ nicht verändert; aus der Lsg. in konz. H₂SO₄ fallen sie auf Wasserzusatz unverändert wieder aus; Chlor wirkt auf ihre Lsg. in Chlf. nicht ein; konz. wss. Ammoniak zers. sie erst beim Sieden.

Tetramethyl-5,5-dibromhydursäure, durch 5-stdg. Kochen eines völlig wasserfreien Gemisches von Tetramethylhydursäure, Tetrachlorkohlenstoff und Brom am Wasserbade unter Rückfluß, Eindampfen der Lsg. unter Feuchtigkeitsabschluß zu einem Sirup, Aufnehmen des Rückstands mit w. Chlf. u. Zugabe von wasserfreiem Ä.; schneeweiße Blättchen aus Chlf. und Ä.; l. in viel kochendem W., offenbar unter Zers.; gibt ihren Bromgehalt leicht ab, schon oberhalb 120°; gibt beim Lösen in sd., wasserfreiem A. Tetramethyl-5-brom-5-äthoxyhydursäure; gibt mit salzsaurer Stannoehloridlg. Tetramethylhydursäure. — Tetramethyldehydrohydursäure (II.), erhalten durch 2-stdg. Erhitzen von Tetramethyldibromhydursäure mittels eines Ölbadens auf 140° und später auf 180°, oder durch 1/4-stdg. Erhitzen von Tetramethyl-5-alkoxyhydursäure in Ölbad auf 190°; F. 234° (kurz. Th.) unter Zers.; swl. in den üblichen organ. Lösungsmitteln; l. in sd. W., anscheinend unter Umsetzung; wird durch sd. Eg. zers. unter Rötung; gibt beim Kochen mit konz. salzsaurer Stannoehloridlg. Tetramethylhydursäure; gibt beim Kochen mit Brom in Chlf. Tetramethyldibromhydursäure.

Tetramethyl-5-methoxyhydursäure, erhalten durch Lösen von Tetramethyldehydrohydursäure in sd. Methylalkohol und Einengen der Lsg.; derbe Prismen; sintert von 170° ab und geht unter Abspaltung von Methylalkohol in die Dehydroverb. über; ll. in Chlf., Bzl., Eg.; l. in A., wl. in Ä.; wird durch sd. W. anscheinend

zers.; scheidet sich aus der Lsg. in wss. Ammoniak beim Ausäuern quantitativ wieder ab; gibt beim Kochen mit salzsaurer Stannochloridlsg. Tetramethylhydursäure. — *Tetramethyl-5-äthoxyhydursäure*, erhalten durch längeres Kochen von Tetramethyldehydrohydursäure mit A. und Einengen der entstandenen Lsg.; Prismen; sintert oberhalb 100° unter Abgabe von A.; gibt mit Brom in Chlf. Tetramethyl-5-brom-5-äthoxyhydursäure.

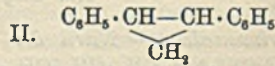
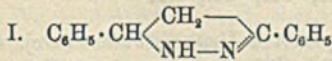
Tetramethyl-5-aminohydursäure, erhalten durch tropfenweise Zugabe von konz. Ammoniak zu einem Gemisch von Tetramethyldehydrohydursäure und W. und Ansäuern der entstandenen Lsg.; seidenglänzende Blättchen von rhombischem Umrisse; zers. sich bei 295—300° (kurz. Th.); wl. in den üblichen organ. Lösungsmitteln; wird durch sd. W. unter starker Kirschrotfärbung zers.; l. in wss. Ammoniak unter B. eines Ammoniumsalzes; wird durch k. Kalilauge unter Methylaminabgabe zers.; enthält Krystallwasser; gibt mit konz. HJ unter gelegentlicher Zugabe von Phosphoniumjodid *1,3-Dimethyluramil*; gibt bei kurzem Kochen mit Brom und Methylalkohol *1,3-Dimethyl-5,5-dibrombarbitursäure*. — *Tetramethyl-5-methylaminohydursäure*, erhalten durch tropfenweise Zugabe einer 33%ig. Methylaminlg. zu einem Gemisch von Tetramethyldehydrohydursäure u. W. u. Ansäuern der entstandenen Lsg.; Tafeln von rhombischem Umrisse; zers. sich langsam oberhalb 130° unter Gelbrotfärbung. — *Anilinsalz der Tetramethyldehydrohydursäure*, erhalten durch Zugabe von Anilin zu einem Gemisch der S. u. Chlf. u. Umsetzen der entstandenen Lsg. mit Ä.; schm. bei 134° unter Rötung; gibt bei vorsichtigem Erhitzen Anilin ab; ll. in W.; zers. sich mit sd. W. unter Rötung; l. in den üblichen organ. Lösungsmitteln; gibt bei Reduktion mit SnCl₂ Tetramethylhydursäure. — *Tetramethyl-5-anilinohydursäure*, erhalten beim Schütteln des Anilinsalzes mit verd. HCl; Nadelchen; F. 160—161° (kurz. Th.) unter Rötung u. Aufschäumen; l. in sd. A. und W. unter Zers. und Rötung; ll. in k. Chlf. ohne Zers.; gibt bei Reduktion mit SnCl₂ Tetramethylhydursäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 662—73. 8/4. [24/2.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

O. Dimroth, *Adolf v. Baeyers Arbeiten über die Konstitution des Benzols*. Ge-
sichtlicher Überblick über die Entw. und die Ergebnisse der Arbeiten BAEYERS
über die Konstitution des Benzols. (Die Naturwissenschaften 3. 582—87. Greifswald.)

FÖRSTER.

N. Kishner, *Darstellung von 1,2-Diphenylcyclopropan aus Benzylidenacetophenon*.
Bei Einw. von *Hydrazin* auf Benzalacetophenon bildet sich 3,5-Diphenylpyrazolin (I).
Letzteres geht bei der katalytischen Zers. in 1,2-Diphenylcyclopropan (II.) über. —

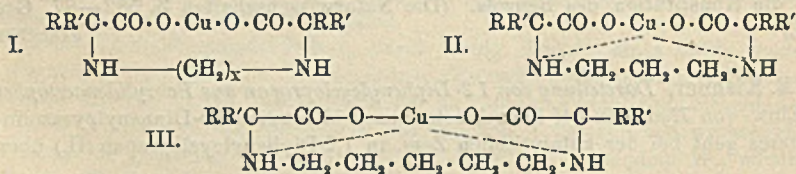


3,5-Diphenylpyrazolin, C₁₅H₁₄N₂ (I.), erhalten durch Behandeln von 90%ig. Hydr-
azinhydrat in A. mit einer h. alkoh. Lsg. von Benzalacetophenon; swl. in k. A.;
zll. in h. A.; Tafeln oder Nadeln (aus A.); F. 88°; wird an der Luft sehr schnell
oxydiert. — *Hydrochlorid*, C₁₅H₁₄N₂·HCl; Tafeln (aus CH₃OH); F. 220—221° unter
Gasentw. — *Nitrosodiphenylpyrazolin*, C₁₅H₁₃N₂O, erhalten durch Einw. von wss.-
alkoh. NaNO₂ auf Diphenylpyrazolinchlorhydrat in CH₃OH; goldgelbe Nadeln;
F. 140° unter Gasentw. — *1,2-Diphenylcyclopropan*, C₁₅H₁₄ (II.), erhalten durch Er-
hitzen von Diphenylpyrazolin mit festem KOH und porösem Pt; Kp.₇₄₁ 307,5°; Kp._{9,5}
149°; D.₂₀ 1,0317; n_D²⁰ = 1,5967; Mol.-Refr. R² = 64,04; ist noch bei —25° fl.; reagiert
sehr langsam mit KMnO₄, dagegen sehr leicht mit Br unter B. eines fl. Bromids. Der
KW-stoff wird durch Erhitzen mit H₂SO₄ u. A. nicht verändert. — Bei Einw. von HBr

auf 1,2-Diphenylcyclopropan bildet sich ein fl. u. ein festes Bromid. Das fl. Bromid liefert mit KOH α -Methylstilben, das feste geht in 1,1-Phenylbenzyläthylen über. Die HBr-Addition wurde in essigsaurer Lsg. vorgenommen. *Bromid*, $C_6H_5 \cdot CH \cdot (CH_2Br)CH_2 \cdot C_6H_5$, Krystalle; wl. in k. Bzl., ll. in h. Bzl.; F. 161—161,5° (aus Bzl.); beim Schmelzen entweicht HBr. — Das fl. *Bromid*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ geht beim Erhitzen mit wss.-alkoh. KOH in α -Methylstilben, $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot C_6H_5$, F. 82°, über. — 1,1-Phenylbenzyläthylen, $C_6H_5 \cdot C : (CH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, B. analog aus dem kristallisierten Bromid; prismatische Krystalle oder Tafeln aus CH_3OH ; F. 48°; Kp_{767} 289°. — Beim Erhitzen von α -Methylstilben mit HBr in Essigsäure auf 100° bildet sich ein *Bromid*, F. 158°; Nadeln aus Bzl. Behandelt man dieses Bromid mit wss.-alkoh. KOH, so geht es in 1,1-Phenylbenzyläthylen über. Analog kann man 1,1-Phenylbenzyläthylen über das Bromid in α -Methylstilben überführen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1102—11. 24/7. 1915. Chem. Lab. Volkuniv. SCHARIAWSKI. Moskau.)

SCHÖNFELD.

N. Schlesinger, *Über Tri- und Pentamethylenbis- α -iminosäuren* (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1575; C. 1915. II. 73). Die beiden Klassen der Tri- und Pentamethylenbis- α -iminosäuren mit $x = 3$ oder 5 (vgl. Formel I.) sind einander sehr ähnlich und unterscheiden sich scharf von den früher beschriebenen Äthylenbisiminosäuren ($x = 2$). Ihre Nitrile werden durch rauch. HCl glatt verseift; die SS. mit $x = 3$ oder 5 sind im Gegensatz zu den Äthylenbisiminosäuren ll. in W. Die Cu-Salze der Trimethylenbisiminosäuren sind den entsprechenden Salzen der Äthylenbisiminosäuren sehr ähnlich; sie sind blau oder tiefblau gefärbt, l. in W., haben n. Mol.-Gew. und sind Nichtelektrolyte. Ihre Moll. enthalten 12-gliedrige Ringe (II.). Die Cu-Salze der Pentamethylenbisiminosäuren sind dagegen unl. in W. und violett bezw. rosa gefärbt; sie zeigen n. Mol.-Gew. (III.). Nach WERNER u. TSCHUGAJEW ist die Fähigkeit der *Komplexeverb.* sich zu einem Ring zu schließen in gleichem Maße von der Zahl der Glieder abhängig, wie bei rein organischen Verb. Die Cu-Salze der Pentamethylenbisiminosäuren stellen also eine Ausnahme von dieser Regel dar. Diese Salze enthalten einen 14-gliedrigen Ring, was übrigens ihre Beständigkeit garnicht beeinflusst.



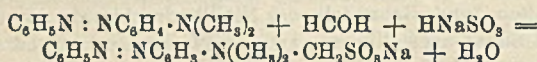
Experimentelles. — *Nitril der Trimethylenbis- α -[iminoisobuttersäure]*, $C_{11}H_{20}N_4$ = $(CH_3)_2C(CN) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CN)(CH_3)_2$, erhalten durch Versetzen von 7,35 g Trimethylen-diaminchlorhydrat und 7 g KCN mit 10 ccm W. mit 6,3 g reinstem Aceton; Tafeln; F. 91—92°; wl. in W. und Ä. — *Hydrochlorid*, $C_{11}H_{20}N_4 \cdot 2HCl$, aus der äth. Lsg. des Nitrils mit HCl-Gas. — *Trimethylenbis- α -iminoisobuttersäure*, B., aus dem Nitril und rauch. HCl; eigenartige fadenförmige Krystalle aus W. bzw. größere Krystalle; die Fäden entsprechen einem Hydrat $C_{11}H_{20}N_4O_4 \cdot 2H_2O$, die Krystalle bestehen aus dem Monohydrat: $C_{11}H_{20}N_4O_4 \cdot H_2O$; die S. ist all. in W., unl. in A., die wasserfreie S. schm. nicht oberhalb 360°. — *Cu-Salz*; ll. in W.; dunkelblaue rhombische Krystalle aus W. (mit 3 Moll. H_2O), die beim Trocknen eine violette Nüance annehmen; Krystalle aus absol. A.; durch Alkali wird nur ein Teil des Cu gefällt, der Rest bildet eine tiefblaue Lsg. — *Nitril der Trimethylenbis- α -iminophenyllessigsäure*, $C_6H_5CH(CN)NHCH_2CH_2CH_2NHCH(CN)C_6H_5$, er-

halten durch Behandeln von Trimethylendiaminchlorhydrat (7,35 g) und KCN (7 g) in 100 cm gleicher Teile W. und reinstem CH_3OH mit 10,35 g Benzaldehyd; rhombische Krystalle aus Ä.; ll. in Bzl., wl. in A. u. Ä., unl. in W.; F. 97–98°. Wird durch rauch. HCl zur S., $\text{C}_9\text{H}_9\text{CH}(\text{COOH})\cdot\text{NH}\cdot(\text{CH}_2)_3\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{COOH})\text{C}_6\text{H}_5$, verseift; unl. in sd. W., A. u. Ä.; schm. nicht bei 300°. — *Chlorhydrat*, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_4\cdot 2\text{HCl}$; wl. in k. W., ll. in h. W.; wl. in sd. A., besserl. in CH_3OH ; verändert sich im Kapillarrohr bei 250° nicht merklich; höher erhitzt färbt es sich gelb, ohne zu schm. — *Cu-Salz*, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\cdot\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$; dunkelblaue Nadelchen aus W. (wl.) — *Methylester*; das Hydrochlorid des Esters, $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\cdot 2\text{HCl}$ entsteht beim Sättigen der sd. methylalkoh. Lsg. der S. mit HCl. Krystalle, ll. in W. und sd. A. Mit Sodalsg. liefert das Hydrochlorid in Ä. den freien *Ester*; F. 66,5–68,5; unl. in W., ll. in A., Ä. und Bzl. — *Äthylester*, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$; Tafeln, F. 42,8–43,8°. — *Chlorhydrat des Äthylesters*, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4\cdot 2\text{HCl}$; ll. in W.; zers. sich oberhalb 200°; schm. nicht bei 230°. — *Nitril der Trimethylenbis- α -[iminooctylsäure]*, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{CN})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}(\text{CN})\text{C}_6\text{H}_{13}$, B. analog aus Trimethylendiaminchlorhydrat, KCN in W. + A. und Önanthol; nach Verdünnung des Reaktionsproduktes mit W. wird das Nitril als *Hydrochlorid* gefällt; Pulver; swl. in W.; zersetzt sich beim Erhitzen mit W. in Önanthol, HCN und Trimethylendiamin, zers. sich oberhalb 185°; F. 215–230°. Das Nitril wird durch rauch. HCl sehr langsam verseift. — *Trimethylenbis- α -iminooctylsäure*, $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$, erhalten durch Lösen des Nitrilhydrochlorids in konz. H_2SO_4 u. Kochen der H_2SO_4 -Lsg. mit rauch. HCl; aus dem Filtrat scheidet sich bei Neutralisation mit Soda die S. aus. Sie wurde in das *Hydrochlorid* (ll. in CH_3OH ; wird durch W. zers.; zers. sich beim Erhitzen u. schm. nicht bei 230°), $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\cdot 2\text{HCl}$, übergeführt. Die freie S. ist unl. in W., l. in HCl. — *Cu-Salz*, blau, swl. in sd. W., fast unl. in k. W. — *Methylester*, $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$, dargestellt nach FISCHER; Öl. — *Nitril der Pentamethylenbis- α -[iminophenyllessigsäure]*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CN})\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{NHCH}(\text{CN})\text{C}_6\text{H}_5$, erhalten durch Versetzen und 11-tägiges Stehenlassen der Lsg. von 9 g Pentamethylendiaminchlorhydrat u. 7,5 g KCN in 60 g W. + 45 cm CH_3OH mit 11 g Benzaldehyd in CH_3OH . Das Nitril wurde in das *Hydrochlorid* übergeführt; l. in W. und CH_3OH ; zers. sich bei 141°.

Pentamethylenbis- α -iminophenyllessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{COOH})\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{NHCH}(\text{COOH})\text{C}_6\text{H}_5$, erhalten durch Behandeln des Nitrilhydrochlorids mit rauch. HCl und Neutralisation mit Soda; krystallinisch, swl. in W., unl. in A. und Ä., schm. nicht bei 300°. — *Sulfat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, Krystalle, sl. — *Hydrochlorid*, erhalten durch Versetzen des Äthylesters der S. mit verd. HCl; sl. in W. — *Cu-Salz*, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\cdot\text{Cu}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, erhalten durch Kochen der S. mit Malachit in 80%ig. A.; blau; wird durch W. hydrolytisch gespalten; unl. in W. und absol. A., l. in wss. A. — *Ni-Salz* (aus der Lsg. der S. in der ber. Menge KOH mit NiSO_4); graugrün, unl. in W. — *Äthylester*, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$; das *Hydrochlorid* entsteht beim Kochen der S. in absol. A. im HCl-Strome; sl. in W.; F. 232° unter Zers. Der freie Ester entsteht beim vorsichtigen Zers. des in W. gel. und mit Ä. übersichteten Hydrochlorids mit Sodalsg.; hellgelbes Öl; unl. in W., ll. in Ä.; dest. nicht im Vakuum; D_{20}^{20} , 1,0775; n_D^{20} = 1,5247; Mol.-Refr. = 121,18 (ber. 121,15). — *Methylester*, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$. B. analog; gelbes dickes Öl; unl. in W.; ll. in Ä.; D_{20}^{20} , 1,1087; n_D^{20} = 1,5353; Mol.-Refr. = 111,87 (ber. 111,93). — *Pentamethylenbis- α -iminopropionsäure-nitril*, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CN})\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{NHCH}(\text{CN})\text{CH}_3$, erhalten durch Behandeln von Pentamethylendiaminchlorhydrat in Ä. und Acetaldehyd in Ggw. von W. mit wss. KCN. — *Säure*, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{NHCH}(\text{COOH})\text{CH}_3$, B. aus dem Nitril mit rauch. HCl, sl. in W., unl. in A.; schm. nicht bei 300°. — *Chlorhydrat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\cdot 2\text{HCl}$; sl. in W.; zers. sich beim Erhitzen. — *Cu-Salz*, vor dem Trocknen blau, in trockenem Zustande rosa; wird an der Luft wieder blau; unl. in W., A.; ll. in geschm. Phenol mit violetter Farbe. — *Methylester*; Kp.₁₄ 193°;

swl. in W.; ll. in Ä.; D_{20}^{20} 1,0216; $n_D^{20} = 1,4533$; Mol.-Refr. = 72,60 (ber. 73,07). — *Chlorhydrat des Methylsters*; farblose Pulver; ll. in W., CH_3OH und A.; zers. sich bei 173°. — *Nitril der Pentamethylenbis- α -iminoisobuttersäure*, $(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{CN})\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{NHC}(\text{CN})(\text{CH}_2)_5$, B. analog aus Pentamethylendiaminchlorhydrat, KCN und Aceton; farblose Krystalle; sl. in Ä., ll. in A.; swl. in W.; F. 46–47°. — *Chlorhydrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl}$; farblos; sl. in W. — *Pentamethylenbis- α -iminoisobuttersäure*, $(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{NHC}(\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_2)_5$, B. aus dem Nitrilhydrochlorid mit rauch. HCl; schm. nicht bei 360°. — *Hydrochlorid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl}$, erhalten durch Eindunstenlassen der HCl-Lsg. der S.: sl. in W.; zers. sich oberhalb 150° unter HCl-Entw.; schm. nicht bei 200°. — *Methylster*, $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4$, Kp_{14} 193°; bewegliche Fl.; ll. in W., A., Ä.; reagiert basisch; D_{20}^{20} 1,0035; $n_D^{20} = 1,4538$; Mol.-Refr. = 81,55 (ber. 82,28). Das *Hydrochlorid* dieses Esters zerfließt an der Luft. — *Cu-Salz* der Pentamethylenbis- α -iminoisobuttersäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4 + 3\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cu}$, erhalten durch Kochen der wss.-alkoh. Lsg. der S. mit Malachit, Entfernung des gebildeten rosafarbenen Körpers (durch Cu verunreinigte S.) durch Filtration und Eindunsten des Filtrats über H_2SO_4 ; dunkelblau. — *Neutrales Cu-Salz*, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}$, erhalten durch Behandeln der S. in wenig W. mit einer ungenügenden Menge $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in NH_3 -Lsg.; dunkelviolette Nadeln; unl. in W. und A.; verändert sich nicht beim Erhitzen mit W.; unl. in den übrigen Lösungsmitteln; ll. in Phenol; das Salz besitzt einfaches Mol.-Gew., enthält also einen 14-gliedrigen Ring. Das ll. Salz, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4 + 3\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cu}$ zerfällt in verd. Lsg. in die Komponenten. Eine wss. Lsg. der Pentamethylenbis- α -iminoisobuttersäure löst das neutrale violette Salz nicht; aus der NH_3 -Lsg. von 1 Mol. S. und 3 Mol. des violetten Salzes scheidet sich beim Verdampfen das unveränderte violette Salz aus. Vf. nimmt deshalb die Existenz zweier Modifikationen (einer blauen, l. und einer violetten, unl.) des Cu-Salzes an. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1160–83. 24/7. 1915. Polytechn. Inst. St. Petersburg.) SCHÖNFELD.

Pio Lami, *Natriumdimethylaminoazobenzolmetasulfonat*. Das Natriumdimethylaminoazobenzol-m-sulfonat entsteht durch Behandlung von Dimethylaminoazobenzol mit Formaldehyd und Natriumbisulfid in wss.-alkoh. Lsg. gemäß der Formel:



und Verd. der Lsg. mit W. und Ausschütteln mit Ä. Orangegelbe Krystalle, wl. in W., l. in organ. Solvenzien, Glycerin, fetten Ölen, Fettsäuren und Mineralölen. F. 113°. Alkali in wss. Lsg. zers. in die einzelnen Komponenten. Die Verb. dringt leicht in die Zellsubstanz ein, reizt nicht, wirkt gewebebildend, wundschließend und keratinisierend und besitzt stark antiseptische Eigenschaften. Es werden mehrere Vorschriften zum medizinischen Gebrauche angegeben. (Boll. Chim. Farm. 54. 577–78. [1/6.] 15/10. 1915. Padua. Apotheke des Zivilhospitals.) GRIMME.

B. Ciusa und G. Benelli, *Über die Darstellung und Zusammensetzung des Phenylhydrazons des Phenylnitroformaldehyds*. Vor einiger Zeit (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 22. II. 489; C. 1914. I. 896) wurde mitgeteilt, daß das Phenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds beim Erwärmen NO_2 abspaltet, ebenso wie das Nitrosophenylhydrazon des m-Nitrobenzaldehyds nach BAMBERGER NO abspaltet. Dies entspricht der analogen Zers. des Triphenylnitromethans, Triphenylnitrosomethans und Nitrosodiphenylamins (l. c.). Die Vf. haben jetzt das Studium des erstgenannten Nitrohydrazons wieder aufgenommen. Am glattesten gelingt die Zers., wenn man trockenes Phenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NO}_2) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, mit natriumtrockenem Xylol in einem Stickstoffstrom erhitzt.

Die Menge des abgespalteten NO_2 ist nicht konstant. Aus dem Xylol scheidet sich beim Erkalten eine Verb. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ ab, wahrscheinlich das *Phenylhydrazon eines Phenylnitroxylketons*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2(\text{NO}_2)]: \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$. Farblose Nadeln aus Xylol, F. 170° , zll. in A. Die B. dieser Verb. würde der B. von Xyloltriphenylmethan beim Kochen von Hexaphenyläthan mit Xylol entsprechen. Aus den Mutterlaugen erhält man eine rote, noch nicht analysierte Verb. vom F. 195° .

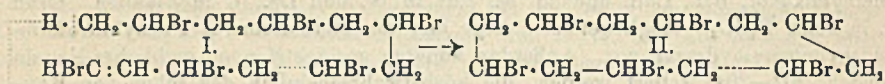
Bei der Darst. des Phenylnitroformaldehydphenylhydrazons durch Einw. von NO_2 auf eine äth. Lsg. von Benzalphenylhydrazin entstehen, wie schon mitgeteilt, als Nebenprodd. Diazobenzolnitrat und *Dibenzaldiphenylhydrotetrazon*, $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4$. Krystalle aus Bzl. + A., l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe. Aus den äth. Mutterlaugen erhält man noch neben weiteren Mengen des Hauptprod. Phenylnitroformaldehydphenylhydrazon (l. in Alkali, wl. in Methylalkohol) folgende Verbb. Die schon von BAMBERGER beschriebene Verb. $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_6$. Dunkelrote Nadeln aus Bzl. + A., F. 183° , wl. in den meisten k. Lösungsmitteln, unl. in Alkalien u. SS., dunkelblau l. in konz. H_2SO_4 . Verb. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$. Rote Nadeln, F. 135° , ll. in w. Methylalkohol, Bzl., Chlf. und sd. A., unl. in W. und Lg., l. in Alkalien. Grün l. in konz. H_2SO_4 . Möglicherweise liegt hier ein stereoisomeres Phenylnitroformaldehydphenylhydrazon vor. Außerdem konnten geringe Mengen gelblicher Nadeln vom F. $202\text{--}204^\circ$ isoliert werden, die höchstwahrscheinlich das schon von BAMBERGER beschriebene *Tetraphenyltetrazolin* darstellen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 20—25. 6/8. [3/7.] 1915. Bologna. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

G. Stadnikow, *Reaktion der Ester mit Jodmagnesiumalkoholaten*. Bei Wiederholung der Verss. zur Darst. von *Benzhydriylacetat* (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 887; C. 1915. I. 879) stellte es sich heraus, daß bei Einw. des MgJ-Alkoholats des *Benzhydrols* auf *Äthylacetat* bei Zimmertemp. tatsächlich nur ein Ersatz des Äthyls durch Benzhydriyl stattfindet; Kp.₁₃ von Benzhydriylacetat 173° . In der Hitze bilden sich dagegen *Benzhydroläther*. — *Menthylacetat*, erhalten durch Erhitzen von MgJ-Mentholat in absol. Ä. mit Äthylacetat; Kp.₁₉ 113° ; $[\alpha]_D = -79,2^\circ$. — *Menthylpropionat*, B. analog mit Propionsäureäthylester; Kp.₁₈ $122\text{--}123^\circ$. — *Benzoessäurementhylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$, erhalten durch Erhitzen von 0,2 Mol. MgJ-Mentholat in absol. Ä. mit 30 g Benzoessäureäthylester; Kp.₁₃ $191\text{--}192^\circ$; F. $54,5\text{--}55^\circ$ (aus A.). — *Imidodessigsäurementhylester*, $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{NO}_4$, B. analog mit Iminodessigsäureäthylester; Kp.₁₄ 263° ; F. $48\text{--}50^\circ$; sl. in Ä., CH_3OH , A., Aceton, Bzl., Lg., Chlf., CCl_4 usw.; kann nicht umkrystallisiert werden. — *Nitrilotriessigsäurementhylester*, $\text{C}_{36}\text{H}_{63}\text{NO}_6$, B. analog mit Nitrilotriessigsäureäthylester; Nadelchen; F. $80\text{--}81^\circ$ (aus wss. A.). — Bei Einw. von *Äthylacetat* auf das MgJ-Alkoholat des *Terpineols* bildet sich der *KW-stoff* $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$; Kp.₁₈₀ $182\text{--}184^\circ$. — Zur Darst. von Phenylestern eignet sich die Rk. nicht. — Benzoessäurementhylester reagiert nicht mit dem MgJ-Alkoholat des Benzhydrols. — *Benzhydriylacetat* reagiert mit MgJ-Mentholat; bei dieser Rk. konnte zwar Menthylacetat nicht isoliert werden, nachgewiesen wurde aber die B. von *Benzhydrol*. — MgJ-Mentholat reagiert mit Acetamid weder in der Kälte, noch in der Wärme. — Das MgJ-Derivat des Methylanilins reagiert weder mit Äthylacetat, noch mit Benzamid. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1113—21. 24/7. 1915. Techn. Lab. Univ. Odessa.) SCHÖNFELD.

G. Stadnikow, *Bildung von Äthern und Estern bei Einwirkung einiger Jodmagnesiumalkoholate auf Ester*. (Vgl. vorst. Ref. und Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2133; C. 1914. II. 862.) Beim Erhitzen von *Äthylacetat* mit dem MgJ-Alkoholat des *Benzhydrols* in Ä. bildet sich *Dibenzhydriyläther*, $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}$, F. $108\text{--}109^\circ$, und *Benzhydriyläthyläther*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$; Kp.₁₄ $157\text{--}157,5^\circ$. — Analog erhält man aus *Benzoessäureäthylester* und dem MgJ-Alkoholat des Benzhydrols *Dibenzhydriyläther* und

Benzhydrol. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1122—25. 24/7. 1915. Techn. Lab. Univ. Odessa.) SCHÖNFELD.

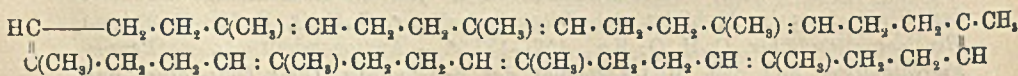
I. Ostromyslenski, *Über die Polymerisation von Äthylenverbindungen und über den Mechanismus der Umwandlung von Vinylbromid in Erythrenkautschukbromid.* Die Polymerisation von Äthylenverb. verläuft gewöhnlich in der Weise, daß zunächst ein dimeres Prod. entsteht. Dieses kann sich entweder zu einem Ring schließen oder sich mit weiteren Molekülen des Ausgangsprod. kondensieren unter B. eines höheren Polymeren. Die *Umwandlung der Diolefine in Kautschuk und von Vinylbromid in s. Kautschukbromid* verläuft in der gleichen Weise wie die Polymerisation von Äthylenverb.; bei beiden Vorgängen bilden sich Zwischenprodd. und ringförmige Nebenprodd. Mit dem Moment der B. eines Trimeren verläuft die Polymerisation von Vinylbromid in 2 Richtungen: ein kleiner Teil des Trimeren erleidet eine intramolekulare Polymerisation und geht in *Tribromcyclohexan* über; die Hauptmenge addiert das unveränderte Monomere weiter bis zur D. einer 32-gliedrigen Kette (I). Dann schließt sich auch dieses Polymere zu



einem Ring unter B. von s. Kautschukbromid (II). — Bei der *Lichtpolymerisation von Vinylbromid* wurde als Nebenprod. *1,3,5-Tribromcyclohexan*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3$, isoliert. Das durch Einw. von Licht auf Vinylbromid erhaltene rohe *Kauprenbromid* wurde mit Chlf. extrahiert. Nach Dest. des Chlf. und des unveränderten Vinylbromids blieb im Destillierkolben *1,3,5-Tribromcyclohexan* zurück; Öl; Kp.₁₃ 154—158° unter teilweiser Zers.; ll. in Chlf., CCl_4 , Bzl., Ä., Phenol; unl. in W. Geht beim Erhitzen mit Chinolin in Bzl. über. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1937—41. 17/12. 1915. Moskau. Lab. des Vfs.) SCHÖNFELD.

I. Ostromyslenski und F. Koschelew, *Synthese des natürlichen Kautschuks, ausgehend aus β -Myrcen und über β -Myrcen.* (Vgl. S. 1027.) Bei vorsichtigem Erhitzen von *Isopren* bildet sich ein myrcenartiger KW-stoff, $\text{C}_{10}\text{H}_{16} = \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH}_2$; Vf. bezeichnen die Verb. als β -*Myrcen*. Beim Erhitzen mit Na und Benzoylperoxyd geht β -Myrcen quantitativ in *n. Isoprenkautschuk* über. Das β -Myrcen ist als ein Zwischenprod. der Polymerisation von Isopren in Kautschuk aufzufassen. Verss. zur Darst. von β -Myrcen durch Dehydratation von Terpenalkoholen, von Geraniol, Linalool usw., waren erfolglos. — Experimentelles β -Myrcen, erhalten durch Erhitzen von Isopren im Einschmelzrohr während 3 bis 5 Tagen auf 80—90°; Kp.₃₀ 63—63,5°; Kp.₁₃ 58°. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck verwandelt sich der KW-stoff in eine schwer bewegliche Fl. β -Myrcen ist eine farblose, leicht bewegliche Fl.; l. in organischen Mitteln; riecht myrcenartig, reizt die Nasenschleimhaut, bei Einw. von wss. konz. H_2SO_4 bildet sich nach 2 bis 3 Tagen ein amorphes Prod.; $n_D^{20} = 1,53681$; $D_4^{20} = 0,8472$. — Überführung in Kautschuk. 50 g β -Myrcen werden mit 9 g Na und 0,25 g BaO , fünf Tage bei 60—70° geschüttelt. β -Myrcenozonid wurde nicht erhalten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1928—31. 17/12. 1915. Moskau.) SCHÖNFELD.

I. Ostromyslenski, *Über die Struktur des Kautschuks.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Aus den Unterrs. des Vfs. folgt, daß natürlicher *Kautschuk* ein Tetrameres von



β -Myrcen oder Octomeres von Isopren darstellt. Die Struktur des Kautschuks entspricht der umstehenden Formel. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1932—36. 17/12. 1915. Moskau.) SCHÖNFELD.

A. Cobenzl, *Reduktionen mit Schwefel-Schwefelalkalilösung*. Die Lsg. von Schwefel in Schwefelalkali (vgl. Chem.-Ztg. 37. 299; C. 1913. I. 1586) kann allgemein auch zur Reduktion von Azofarbstoffsulfo Säuren in wss. Lsg. verwertet werden, wobei die ursprünglich diazotierte Sulfo Säure in Lsg. bleibt, und das entsprechende Diamin als Base sich entweder unl. abscheidet oder seiner Lsg. durch Behandlung mit Ä. o. dgl. entzogen wird. Zweckmäßigerweise kuppelt man Diazobenzol-p-sulfo Säure (aus Sulfanilsäure) mit der betreffenden Base, von welcher man das entsprechende Diamin zu erhalten wünscht, und reduziert den gereinigten Azofarbstoff in wss. Lsg., gegebenenfalls unter Anwendung von Druck, mittels der Schwefel-Schwefelalkalilsg. Es wird an folgenden Beispielen die Ausführung des Verf. gezeigt: An der B. von *p*-Aminodiphenylamin (Ausbeute 90% der berechneten) aus dem Na-Salz der Diphenylaminazobenzol-p-sulfo Säure (Orange IV; hier wird auch die Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge beschrieben); von *p*-Aminomethyldiphenylamin aus dem Azofarbstoff aus diazotierter Sulfanilsäure und Methyldiphenylamin; bernsteingelbe, krystallinische harte M.; Kp.₃₅ 235°; von 1,4-Naphthylendiamin, aus α -naphthalinazobenzol-p-sulfo Säurem Ammonium; von 1,4-Dimethyl- α -naphthylendiamin (grünliche harte Krystalle aus Lg.; in W. nahezu unl.) aus diazotierter Sulfanilsäure und Dimethyl- α -naphthylamin; von 1,4-Phenyl- α -naphthylendiamin, aus Phenyl- α -naphthylamin; von Amino- α -dinaphthylamin (Chlorid und Sulfat wl. in W.) aus dem Azofarbstoff Diazobenzol-p-sulfo Säure + α -Dinaphthylamin. — Weiter wurden hergestellt durch Reduktion mit Schwefel-Schwefelalkalilsg. *p*-Anisidin aus *p*-Nitroanisol und *m*-Phenetidin (Kp.₃₅ 170—175°) aus *m*-Nitrophenetol.

p-Aminodiphenylamin, F. 67—68°; Kp.₃₀ etwa 270°; liefert beim Erhitzen mit 3 Tln. Oxalsäure auf 130° eine tiefblaue Schmelze; der beim Auskochen der Schmelze mit verd. HCl bleibende Rückstand bildet ein dem Berlinerblau ähnliches Pulver, das, in Schwefelsäure mit 20% Anhydridgehalt gel. und 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt und dann in W. gegossen, eine krystallisierte, in W. ll. Farbstoffsulfo Säure ergibt. Das Na-Salz derselben färbt in saurem Bade Seide prächtig blau. — Beim 10stündigen Erhitzen mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure geht *p*-Aminodiphenylamin in 4-Phenylaminochinolin über; krystallinisches, gelbes Pulver; das HCl-Salz ist gelb. — *p*-Aminodiphenylaminsulfo Säuren werden auf dreierlei Art erhalten: a) beim Eintragen von *p*-Aminodiphenylamin in konz. Schwefelsäure bildet sich eine Sulfo Säure, ein hellgraues Pulver, welches die Neigung zeigt, sich an Licht und Luft dunkler — graugrünlich — zu färben; die Lsg. in Ammoniak ist dann trübviolett. b) Dieselbe Sulfo Säure wird erhalten, wenn das Diazosalz des *p*-Aminodiphenylamins in alkal. Lsg. mit schwefligsaurem Natrium gekocht wird. Diese *p*-Aminodiphenylaminsulfo Säure gibt mit 5 Teilen Oxalsäure 4 Stde. bei 160—170° gehalten eine blaue Schmelze. Das Na-Salz dieser Farbstoffsulfo Säure gibt auf Seide die gleiche Färbung wie der oben beschriebene Farbstoff aus *p*-Aminodiphenylamin mit Oxalsäure und nachfolgendem Sulfurioren. — Eine von der obigen verschiedene Sulfo Säure wurde erhalten, als die Diazoverb. aus diazotierter Sulfanilsäure mit Diphenylaminmonosulfo Säure gekuppelt und die Azoverb. mit Schwefel-Schwefelalkali reduziert wurde; die Sulfo Säure, silberglänzende Blättchen, unl. in W., gibt mit Ammoniak eine farblos bleibende Lsg. und ist auch selbst an Luft und Licht ungefärbt haltbar. — *o*-Nitro-*p*-aminodiphenylamin wird erhalten durch Lösen von Acet-*p*-aminodiphenylamin in 8 Tln. Schwefelsäure mit 1% Anhydridgehalt bei nicht über 10° u. Eintragen von 1 Mol. 88%ig. Salpetersäure mit 5 Tln. 101%ig. Schwefelsäure. (Chem.-Ztg. 39. 859—60. 10/11. 1915.) BLOCH.

R. de Fazi, *Untersuchungen über die Indone. I. Synthese des α -Äthyl- β -phenylindons.* (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 150—56. — C. 1915. II. 1102.)

POSNER.

L. Mascarelli und **G. Martinelli**, *Untersuchungen über aromatische Verbindungen mit mehrwertigem Jod. (Über einige aus Naphthalinderivaten durch die Sandmeyersche Reaktion entstehende Verbindungen.)* (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 25—30. — C. 1916. I. 149.)

POSNER.

Em. Bourquelot, **M. Bridel** und **A. Aubry**, *Untersuchungen über die biochemische Glucosidifizierung des Glycerins. I. Glucosidifizierung durch die β -Glucosidase.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. 1915. II. 710.) Nachzutragen ist folgendes. Das aus 2 Monoglucosiden von verschiedenem Drehungsvermögen bestehende Reaktionsprod. enthält als Verunreinigungen eine geringe Menge von *Gentiobiose*, welche sich durch Kondensation der Glucose unter dem Einfluß der Gentiobiase des Emulsins bildet. Spuren von Kohlenhydraten u. Mineralstoffe. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 12. 33—44. 16/7. 1915.)

DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot, **M. Bridel** und **A. Aubry**, *Untersuchungen über die biochemische Glucosidifizierung des Glycerins. II. Glucosidifizierung durch die α -Glucosidase.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] 12. 157—61. 1/9. 1915; C. 1915. II. 894.)

DÜSTERBEHN.

E. Léger, *Über die Spaltung des β -Nataloins und β -Homonataloins.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] 12. 224—28. 1/10. 1915; C. 1915. II. 1018.)

DÜSTERBEHN.

Hans Fischer, *Über das Kotporphyrin. II. Mitteilung über das Urinporphyrin.* Im Anschluß an eine frühere Arbeit (vgl. S. 297) wurde auch die Darmentleerung des Porphyrinpatienten untersucht. Der Vf. ist der Ansicht, daß in allen Fällen von Porphyrinurie Porphyrin im Kot vorhanden ist, nur ist zum Nachweis und Darst. desselben nötig, die Exkremente mit alkoh. HCl zu extrahieren. Es wurde nun aus dem Kot das *Kotporphyrin*, $C_{86}H_{86}N_4O_8$, sowohl in freiem Zustande, als auch in Form seines *Methylesters*, $C_{39}H_{42}N_4O_8$, und *Äthylesters*, $C_{42}H_{48}N_4O_8$ isoliert. Außerdem wurde das *komplexe Kupfersalz des Kotporphyrins*, $C_{86}H_{84}N_4O_8Cu$, *des Methylesters*, $C_{39}H_{40}N_4O_8Cu$, u. *das komplexe Eisensalz des Methylesters*, $C_{39}H_{40}N_4O_8FeCl$, dargestellt. Zur Charakterisierung des Kotporphyrins ist außer dem Methylester das schön krystallisierende Cu-Salz dieses Esters geeignet, da es im Gegensatz zum Kupfersalz des Urinporphyrinmethylesters einen scharfen F. hat. Auch im Urin des Patienten konnte Kotporphyrin nachgewiesen werden. Wahrscheinlich ist dasselbe primär im Urin vorhanden. Urinporphyrin ließ sich nicht durch Fäulnis in Kotporphyrin überführen. *Urinporphyrin* und *Kotporphyrin* lassen sich von einer Stammsubstanz $C_{88}H_{88}N_4O_8$ ableiten. Die von dieser Stammsubstanz abgeleiteten Formeln für die *Urinporphyrinderivate* sind dann folgende: *Urinporphyrin* = $C_{10}H_{32}N_4O_8$; sein *Äthylester* = $C_{54}H_{64}N_4O_{16}$; sein *Methylester* = $C_{47}H_{50}N_4O_{14}$; *das komplexe Kupfersalz und Eisensalz des Urinporphyrinmethylesters*: $C_{47}H_{48}N_4O_{16}Cu$ und $C_{47}H_{48}N_4O_{16}FeCl$. Diesen Formeln entsprechen auch die Analysenergebnisse besser, als den auf S. 297 angegebenen. Von Interesse ist die Tatsache, daß der Organismus imstande ist, an ein kompliziert gebautes Pyrrolderivat Carboxylgruppen in relativ großer Anzahl anzugliedern, wobei gleichzeitig die Eigenschaft, sich kolloidal in W. zu lösen, auftritt. Das zweifellos primär auftretende Kotporphyrin hat 3, das Urinporphyrin 7 Carboxylgruppen. Der Zweck der Angliederung von COOH-Gruppen liegt wohl darin, das zugrunde liegende Porphyrin *harnfähig* zu machen und wahrscheinlich gleichzeitig zu entgiften. — *Äthylester des Kotporphyrins*, $C_{42}H_{48}N_4O_8$, Nadeln vom F. 217—220°; *Methylester des Kotporphyrins*, $C_{39}H_{42}N_4O_8$,

F. 249—250°; das komplexe Kupfersalz des Kotporphyrinmethylesters, $C_{39}H_{40}N_4O_8Cu$, Prismen vom F. 284° (korr. 285,5°) aus w. Pyridin-Eg. — Komplexes Eisensalz des Kotporphyrinmethylesters, $C_{39}H_{40}N_4O_8FeCl$, Prismen aus Chlf.-Ä. — Im Urin des Porphyrinpatienten wurde neben dem Urin- und Kotporphyrin noch ein drittes Porphyrin mit 4 Carboxylgruppen isoliert in Form seines Methylesters. $C_{41}H_{44}N_4O_{10}$, F. 240°. Letzteres ist kaum in Ä. in Ggw. von Eg. l. im Gegensatz zum Kotporphyrin. — Das freie Kotporphyrin wurde aus den Estern durch Verseifung gewonnen. Der Kotporphyrinmethylester läßt sich schwerer als der Ester des Urinporphyrins verseifen. — Kotporphyrin, $C_{38}H_{38}N_4O_8$, Prismen, die bei 300° noch nicht schm.; relativ ll. in Ä., unl. in allen Lösungsmitteln außer Pyridin; l. dagegen in Natriumbicarbonatlsg.; Urinporphyrin und Kotporphyrin unterscheiden sich in ihrem Verh. gegen dest. W.: Amorphe Kotporphyrinpräparate lösen sich leicht und restlos in W. auf, während beim Urinporphyrin dies nur bei frisch dargestellten Präparaten in feuchtem Zustand gelingt; kolloidale Lsgg. des Urinporphyrins flocken leicht wieder aus, während die Lsgg. des Kotporphyrins recht stabil sind. — Das komplexe Kupfersalz des freien Kotporphyrins, $C_{38}H_{38}N_4O_8Cu$, prismenförmige Nadeln. — Im Urin und Stuhl des normalen Menschen kommen nur Spuren von Porphyrin vor. In dem der ammoniakal. Gärung im Dunkeln ausgesetzten Harn des Porphyrinpatienten ließ sich Urinporphyrin nachweisen. — Hämatoporphyrin (NENCKI) bleibt, der Fäulnis ausgesetzt, unverändert. Am Schluß der Arbeit werden die Ergebnisse einer vergleichenden spektrographischen Unters. der Porphyrine aus Blutfarbstoff und Urin und einiger Derivate tabellarisch aufgeführt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 96. 148—82. 8/12. [20/10.] 1915. Physiol. Inst. der Univ. München.) PFLÜCKE.

O. Schumm, Über das „Hämatoporphyrin“ aus Harn und Knochen. HANS FISCHER (vgl. S. 297) ist es gelungen, aus dem Harn des Porphyrinuriefalles von GÜNTHER (vgl. Deutsches Archiv für klinische Medizin 105. Heft 1 u. 2 vom 20/12. 1911) das Urinporphyrin zu isolieren. Vom Vf. ausgeführte spektralanalytische Unterss. des Farbstoffes aus dem Harn desselben Falles haben ergeben, daß der Violettsstreifen dieses Porphyrins gegenüber dem des Hämatoporphyrin-NENCKI (407,5 $\mu\mu$) (vgl. auch Ztschr. f. physiol. Ch. 90. 1; C. 1914. I. 1838) merklich nach Rot verschoben ist (ca. 410 $\mu\mu$).

Außerdem wurden die Absorptionerscheinungen der Auszüge von braunroten Knochen des Rindes und Schweines im Violett spektrographisch untersucht und gefunden, daß dieselben bei einem HCl-Gehalt von ca. 25% einen Violettsstreifen auf ca. 410 $\mu\mu$ liefern. Auch die HCl-Auszüge des menschlichen Knochens bei Hämatoporphyrin congenita zeigten für den Ort des Violettsstreifens denselben Wert. Der Farbstoff dieser Knochen kann seinem spektralanalytischen Verhalten nach nur als ein Porphyrin aufgefaßt werden. Dies Porphyrin scheint dem des Harnes im Falle GÜNTHER außerordentlich nahe zu stehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 96. 183 bis 203. 16/12. [31/10.] 1915. Chem. Lab. des Allgem. Krankenhauses Hamburg-Eppendorf.) PFLÜCKE.

I. Kotjukow, Über Desoxine, als Derivate des Furans. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 343; C. 1914. I. 2159.) Verb. $C_{20}H_{14}O_4(C_2H_4Cl)_2$, erhalten durch Schütteln von 25 g Filtrierpapier (Cellulose) in 250 ccm konz. H_2SO_4 mit 100 ccm Chlorbenzol; amorphes, graues Pulver. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ auf dem Wasserbade p-Chlorbenzoesäure und Oxalsäure. — Verb. $C_{20}H_{14}O_4(C_2H_4Br)_2$; B. analog mit Brombenzol; gelbes amorphes Pulver; färbt sich an der Luft grün. — Phenyl-desoxine der Cellulose und Glucose enthalten eine Doppelbindung. — Durch trockene Dest. der Desoxine wurde bewiesen, daß sie Furanderivate darstellen. Bei der fraktionierten Dest. der Phenyl-desoxine wurden folgende Verbb. erhalten: Di-

phenylmethan (F. 26°); *Diphenyldihydrofuran* (?), $C_{16}H_{14}O$; F. 52; ll. in Ä., Chlf., Aceton, Eisessig usw.; zersetzt sich am Licht unter Bildung von Benzaldehyd (vergl. THIELE, LIEBIGS Ann. 306. 210); färbt sich in CS_2 -Lösung mit Br in CS_2 intensiv grün; wird durch konz. H_2SO_4 rot gefärbt. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Benzoesäure und Oxalsäure. — Die Desoxine enthalten auf 3—4 Cellulosemonomere 2 an einem C-Atom haftende Phenylgruppen. (Journ. Russ Phys.-Chem. Ges. 47. 1087—93. 24/7. 1915. Techn. Lab. Univ. Moskau.) SCHÖNFELD.

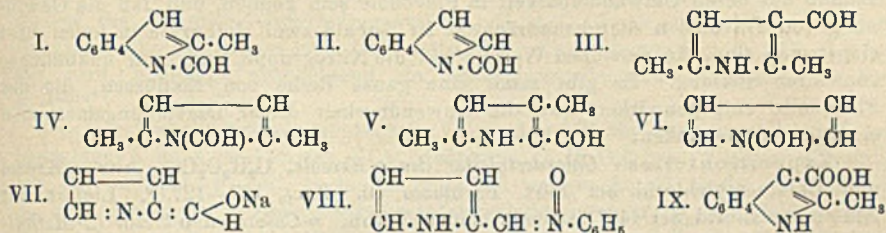
V. Paolini und B. Silbermann, *Über die Bestimmung des Thiophens im Benzol*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 206—10. — C. 1916. I. 616.) POSNER.

A. Angeli, *Über das Pyrrolschwarz*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hat seine Unterss. über Oxydationen mit Wasserstoffsperoxyd bei Ggw. von Essigsäure jetzt auch auf cyclische Verbb. mit einem oder mehreren Stickstoffatomen ausgedehnt und teilt jetzt kurz die mit *Pyrrol* erhaltenen Ergebnisse mit. Vf. hat gefunden, daß *Pyrrol* in essigsaurer Lsg. sich bei der Einw. von Wasserstoffsperoxyd bis zu einem gewissen Grade analog den von CIAMICIAN u. SILBER bei der Autoxydation gemachten Beobachtungen verhält. Auch im vorliegenden Falle entsteht ein Körper, der alle Eigenschaften des *Succinimids* besitzt; daneben entsteht aber eine Verb. (oder vielleicht mehrere Verbb.), die schwarz gefärbt ist und kurz als *Pyrrolschwarz* bezeichnet wird. Dasselbe ist unl. in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, aber ll. in Alkali. Feines, bräunlichschwarzes Pulver. Das *Pyrrolschwarz* zeigt große Ähnlichkeit mit dem Melanin. Es hat anscheinend eine ähnliche Zus. und entwickelt beim Erhitzen mit Alkali zugleich mit Pyridinbasen Dämpfe, welche die bekannte Fichtenspanreaktion der Pyrrole und Indole geben. Ebenso wie das Melanin der Haare wird auch das *Pyrrolschwarz* durch überschüssiges Wasserstoffsperoxyd über Orange bis Gelb entfärbt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 3—6. 6/8. [1/7.] 1915. Florenz. Istituto di Studi Superiori.) POSNER.

Luigi Alessandri, *Formyl- und Aldehydderivate der Pyrrole und Indole*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 65; C. 1914. II. 1400.) Während der sogenannte α -Pyrrolaldehyd viele Aldehydrkk. nicht zeigt, also z. B. mit Nitrohydroxylaminsäure keine Hydroxamsäure liefert, gibt der *N-Methyl- α -pyrrolaldehyd* diese charakteristische Rk. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 93; C. 1915. I. 608). Andererseits liefert der α -Pyrrolaldehyd im Gegensatz zum *N-Methyl- α -pyrrolaldehyd* ein Natriumsalz. Ebenso lieferte der α -Methylindolaldehyd keine Hydroxamsäure, aber auch der *N-Methyl- α -methylindolaldehyd* gab keine Aldhydrkk., was auf dessen Natur als *o*-disubstituierter Aldehyd zurückgeführt wurde.

Zur Fortsetzung dieser Unters. hat Vf. versucht, β -Indolaldehyd und α -Methyl- β -indolaldehyd in größerer Menge herzustellen. α -Methylindol lieferte jedoch bei Behandlung seiner Magnesiumhalogenverb. mit Ameisensäureester nur geringe Mengen α -Methyl- β -indolaldehyd, während als Hauptprod. offenbar *N-Formyl- α -methylindol* (I.) entstand (Krystalle, F. 76,5°). Ebenso ergab die Magnesiumhalogenverb. des *Indols* mit Ameisensäure nur wenig β -Indolaldehyd und hauptsächlich *N-Formylindol* (II.), ein bei tiefer Temp. erstarrendes Öl. Auch die Magnesiumhalogenverb. des α,α -Dimethylpyrrols liefert mit Ameisensäureester nur in schlechter Ausbeute den schon bekannten α,α -Dimethyl- β -pyrrolaldehyd (III.) vom F. 142—143°, während hauptsächlich das noch nicht bekannte *N-Formyl- α,α -dimethylpyrrol* (IV.) vom F. 35° entsteht. — α,β -Dimethylpyrrol ergab bei Behandlung der Magnesiumhalogenverb. mit Ameisensäureester in mäßiger Ausbeute α,β -Dimethyl- α -pyrrolaldehyd (V.), F. 89°. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlsg. die schon

bekannte 2,4-Dimethylpyrrol-5-carbonsäure, wodurch seine Konstitution bewiesen ist. *Oxim.* F. 131°. — *N-Methyl- α,α -dimethyl- β -pyrrolaldehyd* (analog III.). Aus dem Na-Salz des α,α -Dimethylpyrrolaldehyds mit Methyljodid bei 100°. F. 96°. Gibt mit Nitrohydroxylaminsäure nur unter bestimmten Bedingungen Hydroxamsäurereaktion. — *N-Methyl- α,β -dimethyl- α -pyrrolaldehyd* (analog V.). Entsteht analog aus dem Na-Salz des α,β -Dimethylpyrrolaldehyds. Öl. Wurde nicht rein erhalten. Reagiert nur teilweise mit Nitrohydroxylaminsäure. *Oxim.* F. 145°. Bei der



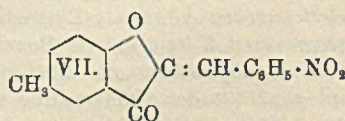
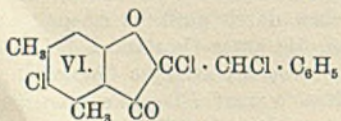
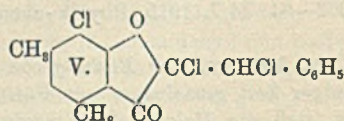
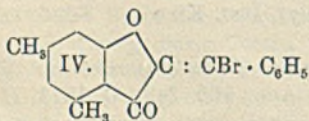
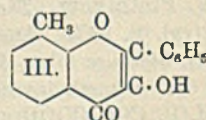
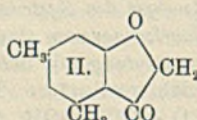
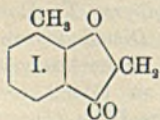
früher beschriebenen Darst. des α -Pyrrolaldehyds (I. c.) aus Pyrrolmagnesiumjodid und Ameisensäureester entsteht wahrscheinlich als Nebenprod. *N-Formylpyrrol* (VI.), das aber noch nicht rein dargestellt wurde. Das Na-Salz des α -Pyrrolaldehyds, $\text{C}_5\text{H}_4\text{ONa}$, wurde jetzt rein dargestellt. Es hat die Konstitution VII. α -Pyrrolaldehyd liefert mit Phenylhydroxylamin den *N-Phenyläther des α -Pyrrolaldehyds* (VIII.), F. 120°. Zers. sich am Sonnenlicht. — *N-Methyl- α -pyrrolaldehyd*. Aus dem trockenen Na-Salz des α -Pyrrolaldehyds mit Methyljodid bei 100°. Beständiges Öl. Im Vakuum destillierbar. — *Phenylhydraron*, F. 123°. — *Azin*, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}) : \text{N} : \text{N} : (\text{C}_6\text{H}_7\text{N})$, F. 120°. *N-Methyl- α -pyrrolaldehyd* reagiert leicht mit Nitrohydroxylaminsäure unter B. einer Hydroxamsäure. — *α -Methyl- β -indolaldehyd* (s. oben) liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in acetonischer Lsg. die schon bekannte *2-Methylindol-3-carbonsäure*. Bei der Einw. von Äthylnitrat auf das Magnesiumjodid des α -Methylindols entsteht in geringer Menge das schon bekannte *3-Nitro-2-methylindol*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 194—99. 2/9. [9/8.] 1915. Florenz. Istituto di studi superiori. Chem.-pharmazeut. Lab.) POSNER.

W. Plotnikow, *Thermische Analyse des Systems: Dimethylpyron-Trichloressigsäure* (vgl. S. 983). Aus dem *Schmelzdiagramm* des Systems *Dimethylpyron* und *Trichloressigsäure* folgt, in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen des Vf., daß *Dimethylpyron* mit *Trichloressigsäure* 2 Verbb. zu bilden vermag: 1. $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$, $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$ und 2. $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3 \cdot 2\text{CCl}_3\text{COOH}$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1062—64. 24/7. 1915. Physik.-chem. Lab. Polyt. Inst. Kiew.) SCHÖNFELD.

K. v. Anwers, *Zur Bildung von Flavonolen aus Benzalcumaranonen*. Vf. hat vor einiger Zeit gemeinsam mit POHL (LIEBIG'S ANN. 405. 243; C. 1914. II. 638) gezeigt, daß die *Haloide der Benzalcumaranone* durch Alkali in zweifacher Weise verändert werden können. Entweder entstehen durch einfache Abspaltung von Halogenwasserstoff halogenierte Benzalderivate, die unter Umständen bei kräftiger Einw. in *Benzoylcumaranone* oder richtiger *Benzoyloxycumaranone* übergehen, oder es wird zunächst der Cumaronring aufgespalten, worauf *Flavonole* entstehen. In der Regel finden beide Rkk. nebeneinander statt, doch übt die Stellung von Substituenten im Benzolring des Cumarons einen entscheidenden Einfluß auf das Mengenverhältnis der entstehenden Prodd. aus. Es zeigte sich, daß Substituenten in p-Stellung zum Sauerstoff des Cumaronrings dessen Spaltung erleichtern, während m-Substituenten sie erschweren. Sind beide Arten vorhanden, so heben sie sich

in ihrer Wrkg. mehr oder weniger auf. Diese Beobachtungen werden jetzt vervollständigt. Nach den neuen Ergebnissen wird die Aufspaltung des Cumaronringes auch durch Substituenten in *o*-Stellung zum Sauerstoff des Ringes erleichtert. Ein Substituent in der zweiten *m*-Stellung verstärkt die Wrkg. des ersten *m*-Substituenten. Ob die erwähnten Regeln unabhängig von der chemischen Natur der Substituenten gelten, ist noch nicht entschieden. Es war auch schon früher mitgeteilt worden, daß auch Substituenten im Aldehydrest der Benzalcumarane von Einfluß auf deren Umwandelbarkeit in Flavone sein können, und daß die Gewinnung von Flavonolen sehr beeinträchtigt ist, sobald zwei Methoxye in jenen Rest eingetreten sind. In derselben Weise wirkt die Nitrogruppe, und zwar unabhängig von ihrer Stellung. Es gibt somit eine ganze Reihe von Einflüssen, die der Flavonolb. entgegenwirken und die Anwendbarkeit dieser Darstellungsmethoden erheblich einschränken.

Experimentelles. *Chloracetylderivat des o-Kresols*, $C_9H_7O_2Cl$. Aus *o*-Kresol und Chloracetylchlorid bei 130° . Farbloses Öl. Kp_{10} $127-127,6^\circ$. Liefert mit Aluminiumchlorid bei 140° folgende beiden Verb. *o-Chloraceto-o-kresol* (*2-Methyl-6-chloracetophenol*), $C_9H_7O_2Cl$. Nadeln aus PAe., F. 67° , ll. in organ. Lösungsmitteln außer PAe., ll. in verd. Lauge mit gelber, später roter Farbe. Mit überhitztem Wasserdampf flüchtig. *p-Chloraceto-o-kresol* (*2-Methyl-4-chloracetophenol*), $C_9H_7O_2Cl$. Farblose Nadeln aus W. u. Bzl., F. $144-145^\circ$, sl. in A., zwl. in Bzl., wl. in W. Farblos l. in Alkalien; die Lsg. wird allmählich bräunlichgelb. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. *o-Chloraceto-o-kresol* liefert beim Kochen mit kryst. Natriumacetat in A. *6-Methylcumaranon-2*, $C_9H_7O_2$ (I.). Prismen, F. $88-89^\circ$. Mit gespanntem Wasserdampf flüchtig. *Semicarbazon*. Nadelchen, F. $237-238^\circ$. *Oxim*. Nadeln, F. 152° . — *Benzal-6-methylcumaranon-2*, $C_{16}H_{13}O_3$ (analog I.). Aus dem Methylcumaranon und Benzaldehyd in A. mit etwas HCl bei $50-60^\circ$. Hellgelbe Nadeln aus Bzn., F. $111,5-112,5^\circ$, ll. in Eg. und Bzl., wl. in k. A. und Bzn. *Dibromid*, $C_{16}H_{13}O_3Br_2$. Aus vorstehender Verb. u. Brom in Chlf. Farblose Schuppen aus Methylalkohol, F. $130-132^\circ$. Liefert mit sd. A. und Natronlauge *4-Methylflavonol*, $C_{16}H_{13}O_3$ (III.). Farblose Nadeln aus A., F. $181-182^\circ$, ll. in Bzl. und Eg., wl. in k. A. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelblich und fluoresciert blau. *Acetylverb.*, $C_{18}H_{14}O_4$. Farblose Nadeln aus verd. A., F. $161-162^\circ$. Wird durch alkob. Lauge leicht verseift.



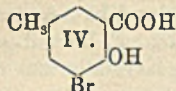
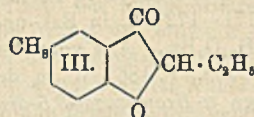
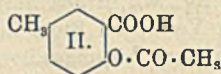
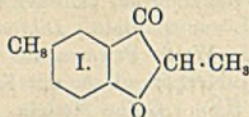
Chloracetylderivat des symm. m-Xylenols, $C_{10}H_{11}O_2Cl$. Aus symm. *m*-Xylenol und Chloracetylchlorid bei 130° . Farbloses Öl, Kp_{10} $175-177^\circ$, Kp_{12} $146-147^\circ$. Liefert mit Aluminiumchlorid bei 135° *3,5-Dimethylcumaranon-2*, $C_{10}H_{10}O_2$ (II.). Gelbliche Nadeln aus PAe., F. $75-76^\circ$, ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln. Mit blauer

Fluorescenz merklich in W. l., zwl. in wss. Laugen. Intensiv rot l. in konz. H_2SO_4 . *Benzal-3,5-dimethylcumaranon-2*, $C_{17}H_{14}O_2$ (analog II.). Aus dem Dimethylcumaranon und Benzaldehyd in A. mit etwas NaOH. Farblose Kryställchen aus A. oder Eg., F. 171—172°, ll. in Bzl. und h. Eg., wl. in den übrigen Lösungsmitteln. *Dibromid*; $C_{17}H_{14}O_2Br_2$. Aus vorstehender Verb. und Brom in Chlf. Weiße Prismen aus Eg. und Bzl., F. 186°, ll. in den meisten Lösungsmitteln. Liefert in sd. A. mit Kalilauge α -*Brombenzal-3,5-dimethylcumaranon*, $C_{17}H_{13}O_2Br$ (IV.). Gelbe Nadeln aus Lg., F. 168°, zwl. in Eg. u. A., ll. in Bzl. Dunkelrot l. in konz. H_2SO_4 . *Trichlorderivat des Benzal-3,5-dimethylcumaranons*, $C_{17}H_{13}O_2Cl_3$ (V. oder VI.). Aus dem Benzaldimethylcumaranon in k. Chlf. mit Chlor. Krystalle aus Eg., F. 120°. Liefert mit verd. Kalilauge anscheinend ein *Dimethylchlorflavonol*. Krystalle aus Eg., F. 188°.

p-Nitrobenzal-4-methylcumaranon-2 (VII.). Aus 4-Methylcumaranon-2 u. p-Nitrobenzaldehyd in A. mit etwas HCl. *Dibromid*, $C_{16}H_{11}O_4NBr_2$. Farblose Krystalle aus Eg. und Bzl., F. 182°, ll. in Eg. und Bzl., zwl. in A., wl. in Lg. Liefert mit A. und Kalilauge α -*Brom-p-nitrobenzal-4-methylcumaranon*, $C_{16}H_{10}O_4NBr$. Gelbe Nadelchen aus Eg., ll. in Chlf., w. Aceton und h. Eg., zwl. in A. F. 238°, l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. *m-Nitrobenzal-4-methylcumaranon*, $C_{16}H_{11}O_4N$ (VII.), analog dem p-Derivat. Gelbliche Nadelchen aus Eg., F. 202°. Löslichkeit ähnlich der des p-Derivats. *Dibromid*, $C_{16}H_{11}O_4NBr_2$. Farblose Prismen aus Eg., F. 193°. Schwerer l. als die p-Verb. Liefert mit A. und Kalilauge α -*Brom-m-nitrobenzal-4-methylcumaranon*, $C_{16}H_{10}O_4NBr$. Gelbe Nadelchen aus Eg., F. 246—247°. Schwerer l. als die p-Verb. — *o-Nitrobenzal-4-methylcumaranon*. Analog dem p-Derivat. *Dibromid*, $C_{16}H_{11}O_4NBr_2$. Weiße Prismen aus Eg., F. 188°. Leichter l. als das p-Derivat. Liefert mit Alkali keine einheitliche Verb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 809—19. 8/4. [16/3.] Greifswald und Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. v. Auwers, *Autoxydation unter Ringöffnung*. Vf. hat früher (LIEBIGS Ann. 405. 243; C. 1914. II. 638. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3292; C. 1915. I. 206) nachgewiesen, daß gewisse 1-substituierte Cumaranone mit auffallender Leichtigkeit den sauerstoffhaltigen Ring öffnen können. Eine ähnliche Rk. hat Vf. kürzlich durch Zufall gefunden. Ein Präparat von *1,4-Dimethylcumaranon*, $C_{10}H_{10}O_2$ (I.), war bei längerem Aufbewahren fast vollständig in *Acetyl-p-kresotinsäure*, $C_{10}H_{10}O_4$ (II.), übergegangen. Nadeln, Blättchen oder Prismen aus Bzl., F. 151—153°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, nach vorheriger Erweichung. Diese Umwandlung zeigt von neuem, daß die in der 1-Stellung alkylierten Cumaranone eine Sonderstellung einnehmen, die auf der merkwürdig leichten Sprengbarkeit des sauerstoffhaltigen Ringes beruht. Die Oxydation der im sauerstoffhaltigen Ring nicht substituierten Cumaranone verläuft nach den bisherigen Beobachtungen in anderer Weise, und die 1,1-Dialkylderivate neigen anscheinend überhaupt nicht zur Selbstoxydation, wenigstens ist ein Präparat von *1,1,4-Trimethylcumaranon* jahrelang unverändert geblieben. Die Oxydation des 1,4-Dimethylcumaranons ist ein gutes Beispiel für die ENGLERSche Theorie der Autoxydation, nach der sich regelmäßig primär ein Moloxyd bildet, indem das Dimethylcumaranon offenbar in seiner Enolform zunächst ein Molekül Sauerstoff aufnimmt. Durch fein verteiltes Osmium wird die Oxydation des 1,4-Dimethylcumaranons beschleunigt, so daß beim Schütteln der Lsg. in Aceton schon nach wenigen Stunden etwa 10% oxydiert waren. Auch durch Zusatz von Brom zur Chlf.-Lsg. des 1,4-Dimethylcumaranons wurde letzteres zu Acetyl-p-kresotinsäure oxydiert. Hierbei kann die Zers. weitergeben unter B. von *Monobrom-p-kresotinsäure*, $C_8H_7O_3Br$ (IV.). Nadeln aus Bzl., F. 200—201°. $FeCl_3$ gibt Violettfärbung. Diese S. entsteht auch aus *p-Kresotinsäure* mit der äquimolekularen Menge Brom und ist von EINHORN und EBERT

(LIEBIGS Ann. 295. 175; C. 97. I. 693) irrtümlich als *Dibrom-p-kresotinsäure* beschrieben worden.



In gleicher Weise, aber anscheinend etwas langsamer geht *4-Methyl-1-äthylcumaranon* (III.) beim Aufbewahren in *Propionyl-p-kresotinsäure*, $C_{11}H_{12}O_4$ (analog II.) über. Letztere entsteht auch aus *p-Kresotinsäure* und Propionylchlorid. Blättchen oder Nadeln aus Bzl., P. 136—140°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. Gibt mit $FeCl_3$ in der Kälte keine, beim Kochen infolge von Verseifung violette Färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 820—27. 8/4. [15/3.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Giovanni Fiore, *Synthetische Alkaloide*. Besprechung der Verff. zur Herst. folgender synthetischer Alkaloide: Hydrastinin, Theophyllin, Kaffein, Oxyphenyläthylamin, Adrenalin, Suprarenin, Epinephrin, Cocain, Tenusin, Anaesthesin, Novocain, Stovain, Alipin, Eucain und einiger Morphinderivate. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Boll. Chim. Farm. 54. 609—14. [20/10.] 30/10. 1915. Galatina. Zivilhospital.) GRIMME.

Physiologische Chemie.

Harald Edward Annett, *Der Ureasegehalt einiger indischer Samen*. Die Wirksamkeit der *Urease* der Schwertbohne (*Canavalia ensiformis*) ist um ein Vielfaches größer als die irgend einer der gleichfalls untersuchten Sojabohnenvarietäten. Dies gilt für amerikanische und indische Samen. Die Versuchsprotokolle lassen erkennen, daß unmittelbar nach Zugabe der Schwertbohnenurease zu Harnstofflsgg. eine lebhafte Ammoniumcarbonatbildung einsetzt. Weiter wurden folgende Varietäten der Sojabohne auf ihre vergleichende Wirksamkeit geprüft: gelbe, gemeine, schokoladenfarbene, gesprenkelte, schwarze und Rymbsa-ktang-Varietät. Die gesprenkelte war bedeutend wirksamer als die anderen. Ebenso wurde die *Urease* nachgewiesen in *Khulti kalai* (*Dolichos biflora*) und in *Ureua Lobata*. (Biochem. Journ. 8. 449—52. Oktober [24/8.] 1914. Agricultural Research Lab. Dacca, Bengalen.) FRANCK.

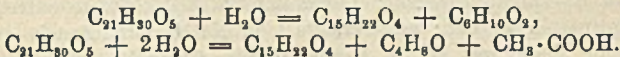
Em. Bourquelot und **A. Aubry**, *Einfluß der Essigsäure auf die synthetisierenden und hydrolysierenden Eigenschaften der α -Glucosidase (Glucosidase der untergärrigen, an der Luft getrockneten Hefe)*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. 1915. II. 474.) Nachzutragen ist folgendes. Eine vergleichende Unters. der Hydrolyse des α -Methylglucosids durch die α -Glucosidase in rein wss. Fl., also ohne Zusatz von Methylalkohol, ergab, daß hier die Hydrolyse rascher verläuft als in Ggw. von Methylalkohol, daß aber die Abwesenheit von Methylalkohol die Widerstandsfähigkeit des Enzyms gegen die schädliche Wrkg. der Essigsäure nicht wesentlich beeinflusst. — Die teilweise oder völlige Verhinderung der synthetisierenden oder hydrolysierenden Wrkg. des Enzyms durch die Essigsäure beruht auf einer mehr oder weniger vollständigen Zerstörung des Enzyms u. nicht auf einer einfachen Störung des Gleichgewichts. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 12. 15—22. 1/7. 1915.) DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot und A. Aubry, *Einfluß der Natronlauge auf die synthetisierenden und hydrolysierenden Eigenschaften der α -Glucosidase (Glucosidase der untergärigen, an der Luft getrockneten Hefe)*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 12. 182—87. 16/9. 1915. — C. 1915. II. 1199.) DÜSTERBEHN.

W. Wöllmer, *Über die Bitterstoffe des Hopfens*. 1. Mitteilung. In dem harzigen Sekret der Lupulindrüsen des Hopfens sind 2 krystallisierende, stickstofffreie Bitterstoffe enthalten, die die Träger des bitteren Geschmacks und der antiseptischen Eigenschaften des Hopfens sind. Es sind das Lupulon, $C_{25}H_{30}O_5$, und das Humulon, $C_{31}H_{30}O_5$; die vorliegende Arbeit befaßt sich eingehend mit dem Humulon.

Humulon, $C_{31}H_{30}O_5$, erhalten durch erschöpfende Extraktion von Lupulin mit k. Methylalkohol, Zugabe von einer h. konz. Lsg. von Bleiacetat in Methylalkohol bei ca. 60° u. Zerlegung des feuchten Bleisalzes in äth. Suspension mit H_2SO_4 (1 : 3); wird in reinem Zustande erhalten über die salzartige Verb. mit o-Phenylendiamin, die durch verd. HCl und Ä. wieder zerlegt wird; rhomboederähnliche, schwach gelbliche Krystalle; geruchlos u. ungiftig; schm. nach 65—66,5° (nach Sintern von 63° an; im Vakuum bei 105° nicht flüchtig; all. in organ. Lösungsmitteln; swl. in W.; schmeckt wie das Lupulon wenig bitter in fester Form, stärker in alkoh. Lsg.; $[\alpha]_D^{20} = -212^{\circ}$ (1 g, gel. in 14,454 g 96%ig. A. bei 20°); $[\alpha]_D^{20} = -232,2^{\circ}$ (0,5 g, gel. in 7,276 g Bzl.); gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lsg. intensive Rotviolett-färbung; reduziert ammoniakalische Silberlsg. schon in der Kälte; entfärbt BAEYERS Reagens momentan; scheidet mit überschüss. freien Semicarbazid in wss.-alkoh. Lsg. Hydrazodicarbonamid aus; zeigt nur schwach sauren Charakter; löst sich in Alkali unter Gelbfärbung, läßt sich als einbasische Verb. titrieren u. wird aus der wss.-alkal. Lsg. durch Kohlensäure zum Teil wieder ausgefällt. Bleisalz; feine, gelbe Nadeln; l. in überschüss. Bleiacetat mit gelber Farbe. Kupfersalz; grüne, amorphe M.; in A. bedeutend leichter l. als das Bleisalz.

Durch 2-stdg. Erhitzen von Humulon mit stark verd. NaOH in wss.-alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade unter Rückfluß wurde Humulinsäure, $C_{15}H_{14}O_4$, eine ungesättigte Säure der Formel $C_6H_{10}O_2$, Essigsäure u. Isobutyraldehyd erhalten. Der Spaltungsvorgang wird in folgenden beiden Formeln formuliert:

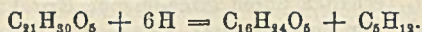


Nebenher entstehen in einer Menge von 35—40% des angewandten Humulons harzige Prodd. — *Ungesättigte Säure*, $C_6H_{10}O_2$; fast geruchlos; zll. in W.; wird beim Abkühlen nicht fest. Silbersalz; wl. in h. W. Das wl. Zinksalz und das leichter l. Cadmiumsalz gehen beim Erwärmen oder im Vakuum über H_2SO_4 unter Abgabe des Krystallwassers in zähe Harze über. — *Humulinsäure*; fast farblose Nadeln u. Blättchen vom F. 93° aus PAe.; wl. in W. u. k., niedrig sd. PAe.; zll. in den übrigen gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln; besitzt nur sehr schwach sauren Charakter; enthält mindestens eine Doppelbindung; lagert sowohl HCl als auch Br_2 an u. entfärbt BAEYERS Reagens sofort; gibt mit überschüss. Semicarbazid in alkoh. oder essigsaurer Lsg. ein Monosemicarbazon; feine Nadeln; schm. bei 175° unter Aufschäumen; swl. in W.; ll. in Alkali, aus dem es durch Essigsäure unverändert wieder ausgefällt wird; gibt in alkoh. Lsg. intensive, dunkelblaue Eisenchloridrk.

Dihydrohumulinsäure, $C_{15}H_{24}O_4$, erhalten nach der PAALSchen Vorschrift durch Versetzen der methylalkoh. Lsg. von Humulinsäure mit kolloidalem Palladium in W.; flache Nadeln und Blättchen; zeigt in ihren Eigenschaften große Ähnlichkeit mit Humulinsäure; schm. bei 125—126°; begiant im Vakuum bei ca. 105° zu subli-

mieren; gibt mit FeCl_3 Hellrotfärbung; ist bei der Titration einbasisch; aus der alkal. Lsg. fällt CO_2 einen Teil der Substanz wieder aus; entfärbt BAEYERS Reagens nicht; entfärbt in Eg. oder Chlf. bei Ggw. von W. 1 Mol. Brom; gibt in alkoh. Lsg. ein *Phenylhydrazon*; schwach gelbliche Prismen u. Tafeln vom F. 133 bis 134°; unl. in W.; l. in NaOH; gibt mit FeCl_3 in alkoh. Lsg. schwache Rotfärbung.

Humulon wird bei der katalyt. Reduktion mit Palladium und Wasserstoff, die nach SKITA durch Versetzen der methylalkoh. Lsg. mit 5%ig. wss. Palladiumchlorürlsg. und Schütteln in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt wurde, unter Aufnahme von 6 Atomen Wasserstoff fast glatt in *Dimethyläthylmethan* u. in eine gelb gefärbte Substanz $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6$ gespalten nach der Gleichung:



Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6$; gelbe Krystalle; schm. unter Luftabschluß bei 123—125° (einige Grade vorher Sintern); schm. an der Luft unter starker Rotfärbung; gibt in alkoh. Lsg. mit Bleiacetat intensive Dunkelblaufärbung, die an der Luft rasch in Gelb übergeht; gibt bei der Acetylierung zähe, nicht krystallisierende Harze; gibt mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in Pyridin ein *Tetrabenzoat*; farblose Prismen vom F. 168°; gibt weder mit FeCl_3 , noch mit Bleiacetat eine Färbung.

Die Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6$ geht bei mehrstdg. Durchleiten von Luft durch die schwach erwärmte methylalkoh. Lsg. in eine rote, chinoide Substanz $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5$ über, die alle Eigenschaften eines substituierten Dioxychinons besitzt; rote Nadeln; enthält Krystallmethylalkohol, der beim Schm. im Vakuum unter Aufschäumen entweicht; schm. alsdann bei 63—64°; im Vakuum bei 110° sehr wenig flüchtig; l. in Alkali, langsamer auch in Soda mit rotvioletter Farbe; wird aus der alkal. Lsg. durch CO_2 größtenteils wieder ausgefällt; läßt sich durch Reduktion mit schwefeliger S. in wss.-alkoh. Lsg. wieder in die Tetraoxyverb. zurückverwandeln. Bleisalz; pulveriger, gelbgrüner Nd., erhalten mit methylalkoh. Bleiacetat; l. im Überschuß des Fällungsmittels. Kupfersalz; pulveriger, grüner Nd., unl. im Überschuß von Kupferacetat. *Azin*, erhalten in alkoh. Lsg. mit o-Phenylendiamin; dunkelrote Nadeln vom F. 109° aus Methylalkohol; sl. in Bzl., PAe., Chlf., Essigester mit rotvioletter Farbe; l. in Methyl- u. Äthylalkohol u. Eg. mit blauvioletter Farbe, die mit steigender Temp. immer mehr in Rotviolett übergeht; bildet mit SS. blaugefärbte Salze, die leicht hydrolytisch gespalten werden; andererseits l. in NaOH mit intensiv dunkelblauer Farbe, die beim Verd. mit W. in Bräunlichgrün übergeht; gibt mit Bleiacetat dunkelblaues Bleisalz, unl. im Überschuß; mit Kupferacetat dunkle Fällung. — Über die Hydrierung des Lupulons, die in ähnlicher Weise verläuft wie beim Humulon, wird später berichtet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 780—94. 8/4. [21/2.] München. Gärungsschem. Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule u. d. wissenschaftl. Station f. Brauerei.)

FÖRSTER.

Vittorio Peglion, *Das bakterielle Welken der Tomate*. Vf. hat eine von CALABRESI festgestellte Erkrankung der Tomate untersucht. Eine äußerliche Schwamm-Infektion wurde nicht beobachtet, außer einigen Flecken von *Septoria lycopersici*. Die makroskopische und mikroskopische Unters. ergab völlige Zerstörung der Gefäße und ungeheure Mengen von Mikroorganismen, von denen eine Reinkultur ein kurzes, unbewegliches Bacterium ergab, das gelbe rundliche Kolonien bildet und an gesunden Tomatenpflanzen die erwähnte Krankheit hervorruft. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. 157—60. 21/8. [26/7.] 1915.)

POSNER.

Gino Pollacci und Bernardo Oddo, *Einfluß des Pyrrolkernes auf die Bildung des Chlorophylls*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 37—39. — C. 1916. I. 165.)

POSNER.

J. G. Maschhaupt, *Über antagonistische Salzwirkungen bei Pflanzen.* Bei den Verss., die Unterss. von OSTERHOUT nachprüfen, sollen natürlichere Bedingungen dadurch erzielt werden, daß die Pflanzen nicht auf die Ernährung durch die zu prüfenden Lsgg. angewiesen sind, sondern in Töpfen mit Gartenerde gehalten werden, durch deren durchlöcherete Böden nur die Wurzeln in untergestellte Gefäße mit den Lsgg. treten. Als Versuchspflanze diente Mais. Es ergab sich, daß auch unter den gewählten Bedingungen Lsgg. von NaCl, KCl, MgCl₂ und MgSO₄ oberhalb einer gewissen Konzentration für die Wurzeln stark giftig sind, CaCl₂ in viel geringerem Grade, und daß selbst bei der Konzentration von $\frac{3}{45}$ M die Giftwrkg. von NaCl oder KCl durch Zusatz von nur 10 cem CaCl₂ ($\frac{3}{25}$ M) auf 1138 cem jener Lsgg. aufgehoben wird, während gegen die Mg-Lsgg. bedeutend mehr CaCl₂ erforderlich ist. Die von OSTERHOUT gefundenen Antagonismen zwischen NaCl und KCl und zwischen NaCl und MgSO₄ konnten mit Sicherheit nicht bestätigt werden, treten jedenfalls gegenüber der Wrkg. von CaCl₂ weit zurück. Es wird dabei ausdrücklich betont, daß das Verf. des Vfs. sich nicht zur Feststellung geringerer Unterschiede in der Giftwrkg. eignet. Die Ca-Salze spielen jedenfalls eine besondere Rolle, die von keinem anderen Salz übernommen werden kann. Die einschlägigen Verss. anderer Forscher über diesen Punkt, besonders die von LOEW, werden eingehend besprochen. Die für diese Erscheinung gegebenen Erklärungen von LOEW und HANSTEEN stehen im Widerspruch zueinander. Dabei ist aber zu bedenken, daß beide Forscher ihre Ansichten auf Verss. an ganz verschiedenen Pflanzenarten begründeten. Nach Vf. hat man es bei den antagonistischen Ionenwrkgg. überhaupt nicht mit einer und derselben Erscheinung, sondern mit mehreren Erscheinungen zu tun. Es ist daher nicht zulässig, die von LOEW für Algenzellen gefundene Erklärung des Antagonismus zwischen Ca und Mg für andere Pflanzen zu verallgemeinern, und ebensowenig, eine Übereinstimmung des Antagonismus bei Pflanzen u. Tieren anzunehmen. Gemeinschaftlich ist aber allen antagonistischen Wrkgg., daß sie Kolloidrrk. sind, und fest steht, daß sowohl im Tier-, wie im Pflanzenreiche dem Ca-Ion eine besondere Bedeutung zukommt. — Für praktisch-landwirtschaftliche Unterss. bestehen große, von LOEW und seinen Mitarbeitern unterschätzte Schwierigkeiten, wenn die Pflanzen im natürlichen Boden wachsen. Es fehlt vor allem noch genügende Kenntnis von der Art, in der die Wurzeln ihre Funktionen ausüben. (Verslagen van Landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations 1916. No. 19. 26/4. Sep. v. Vf. 60 Seiten mit 4 Tafeln. Groningen. Landwirtschaftl. Versuchsstation.) SPIEGEL.

Hugh Maclean, *Die sogenannten „acetonlöslichen Phosphatide“.* Das sogenannte acetonlösliche Phosphatid des Herzmuskels ist ein unreines *Lecithin*. Es kann von den begleitenden Fetten und Fettsäuren leicht durch Aceton, das eine geringe Menge eines Elektrolyten wie z. B. Chlorcalcium enthält, befreit werden. In diesem Reinheitsgrade ist es dann noch von einer basischen Verunreinigung begleitet. Völlig gereinigt hat es alle Eigenschaften des Lecithins und ist völlig acetonunlöslich. Die basische Verunreinigung ist kein Phosphatid; sie ist wasserlöslich und enthält keine Fettsäuren, außerdem hat sie nur einen kleinen und schwankenden Phosphorgehalt. Wahrscheinlich sind alle acetonlöslichen Phosphatide, die in der Literatur beschrieben sind, zum größten Teil Lecithin, das durch die erwähnte N-haltige Beimengung verunreinigt ist. (Biochem. Journ. 8. 453—59. Oktober [20/8.] 1914. St. THOMAS-Hospital.) FRANCK.

George R. Minot, *Der Einfluß des Chloroforms auf die Faktoren der Gerinnung.* Bei der Unters. der Beeinflussung der Blutgerinnung durch Chloroform wurden folgende Beobachtungen gemacht: Antithrombin wird durch Chloroform

und \bar{A} . inaktiviert, so daß freies Thrombin, wenn es in einem Oxalatplasma enthalten ist, das Fibrinogen ausflocken kann. Chloroform verwandelt Prothrombin nicht in Thrombin. Es fällt Fibrinogen und Prothrombin aus einem Oxalatplasma. Dagegen wird durch Chloroform die Wirksamkeit einer reinen Thrombinlg. nicht geschwächt, während \bar{A} . dies schwach tut. Antithrombin konnte aus Chloroform- oder Ätherextrakten von Serum oder Plasma nicht wiedererhalten werden, gleichgültig ob auf 60° erhitzt oder nicht, auch ist es nicht völlig identisch mit Antitrypsin oder DOYONS Antithrombin. In einem chloroformvergifteten Kaninchen war der Antithrombingehalt des Blutes unter die Norm gesunken. (Amer. Journ. Physiol. 39. 131—38. 1. Dezember [27/9.] 1915. Massachusetts General Hospital.)

FRANCK.

Gisa Kammerer, *Über die Zerstörungsfähigkeit des Blutserums in verschiedenen Lebensaltern gegenüber Carcinomzellen.* In einer früheren Arbeit (Biochem. Ztschr. 26. 312; C. 1910. II. 678 u. Wien. klin. Wchschr. 23. 1221; C. 1910. II. 993) ist gezeigt worden, daß die Sera von carcinomfreien Menschen imstande sind, Carcinomzellen zu zerstören, und daß diese zytolitische Fähigkeit auf dem Vorhandensein einer ätherlöslichen Substanz beruht, die dem Carcinomserum fehlt. Ferner wurde auf eine disponierende, im Carcinomserum vorhandene Substanz hingewiesen. Es sollte nunmehr untersucht werden, ob das menschliche Serum in den verschiedenen Lebensaltern ein verschieden starkes Zerstörungsvermögen gegenüber Carcinomzellen besitzt. Es ergab sich, daß das Serum von Kindern vom 1.—14. Lebensjahr eine 16—4fach stärkere carcinomzerstörende Wrkg. zeigt, als das Serum Erwachsener. Im höheren Lebensalter (60—70jähriger) zerstört das Serum auch noch zugesetzte Carcinomzellen, doch verliert es schon, auf die Hälfte verd., seine zerstörende Kraft. Das Serum von Säuglingen besitzt ein 21mal höheres Zerstörungsvermögen, als das Serum Erwachsener. (Wien. klin. Wchschr. 29. 377—81. 30/3. Wien. Aus der Univ.-Kinderklinik u. dem chem. Lab. der K. K. Rudolf-Stiftung.)

BORINSKI.

Schlemmer, *Untersuchungen über den Mechanismus der Amboceptor- und Komplementwirkung.* Das bakteriolytische Komplement wirkt wie das hämolytische nicht entsprechend seiner absoluten Menge, sondern annähernd nach dem Verdünnungsgrade. Zwischen der Antigenmenge und der zur Lsg. notwendigen Komplementmenge bestehen im baktericiden Plattenversuch gewisse quantitative Beziehungen, die aber nur bei größeren Antigenmengen deutlich in Erscheinung treten. Dagegen besteht zwischen Amboceptor- und Antigenmenge ein sehr enges Abhängigkeitsverhältnis, das im wesentlichen dem Gesetz der Multipla folgt. Der Amboceptor wirkt im baktericiden Plattenversuch nicht nach der absoluten Menge, sondern annähernd nach dem Grade seiner Verdünnung. Dieser Unterschied im Verhalten des bakteriolytischen und des hämolytischen Amboceptors, der im wesentlichen nach seiner absoluten Menge wirkt, ist einerseits durch die Vermehrung der Bakterien während des Vers. bedingt, andererseits durch die geringere Bindungsgeschwindigkeit der Amboceptoren im größeren Flüssigkeitsvolumen. Auch bei der Komplementwirkung spielt die Bindungsgeschwindigkeit eine Rolle in Verbindung mit der die Hämolyse, bezw. Bakteriolyse begleitenden, komplementbindenden Nebenreaktion. Die EHRLICHsche Auffassung einer chemischen Bindung des Komplements an den Amboceptor bei den Immunitätsreaktionen besteht zu Recht. Die scheinbare Abweichung von den Gesetzen der chemischen Bindung kommt dadurch zustande, daß bei den lytischen Immunitätsreaktionen gleichzeitig und nacheinander mehrere Komplement verbrauchende Prozesse sich abspielen, die einander beeinflussen. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 50. 341—60. März.)

BORINSKI.

William John Young, *Eine Bemerkung über das schwarze Pigment in der Haut eines australischen Schwarzen*. Ein Stück der Haut eines Schwarzen wurde mit einer 5%ig. Kalilauge auf dem Wasserbade behandelt, um das Melanin herauszulösen. Gereinigt ergab es folgende Elementaranalyse: C = 60,12%, H = 6,7%, N = 11,89%, S = —%, Fe = 0,21%. Es hinterließ etwas eisenhaltige Asche. Eine Lsg. des Pigments in 5%ig. Lauge oder konz. H₂SO₄ ergab totale Absorption im Violett, Blau und zum Teil im Grün bis zu einer Wellenlänge über 515 μ . (Biochem. Journ. 8. 460–62. Oktober [25/8.] 1914. Australian Institute of Tropical Medicine, Townsville.)

FRANCK.

Horace Middleton Vernon, *Die Aktivierung von Trypsinogen*. Die Vers. des Vf. führen zu der Schlußfolgerung, daß bei der *Aktivierung des Trypsinogens* durch die Enterokinase das in den ersten Stadien (durch die direkte Einw. der Enterokinase) freigemachte Trypsin schrittweise ein Enzym aus einer Vorstufe freimacht. Dieses Enzym nennt Vf. „*Deuterase*“, um anzudeuten, daß es in sekundärer Wrkg. zur Enterokinase steht, und es ist die Hauptursache für den weiteren Verlauf des Aktivierungsprozesses. Zur Stützung dieser Hypothese wurde gefunden, daß bei der Aktivierung von Pankreassaft durch die Enterokinase der Grad der Aktivierung in der zweiten Hälfte des Prozesses bis 1000 mal schneller verläuft als in der ersten Hälfte, unabhängig von der Menge der angewandten Enterokinase. Die totale Aktivierung schwankt mit der Temp. (wobei der Temperaturkoeffizient für 10° = 2,00 ist), aber der Zeitverlauf in der zweiten Aktivierungshälfte wird von der Temp. nur wenig beeinflußt. Das rührt daher, daß er abhängig ist von der Deuterase, deren Temperaturkoeffizient zwischen 1,00—1,22 beträgt. Enterokinase und Deuterase sind weiter unterschieden durch die Tatsache, daß erste in ihrer Wirksamkeit mehr verzögert wird durch Glycerin, die zweite durch WITTES Pepton. — Die Zugabe von aktivem Pankreasextrakt oder Saft zu inaktivem Extrakt oder Saft verursacht zuerst starke Aktivierung, die aber schnell bis auf 0 herabgeht. Dies rührt von ihrem Gehalt an Deuterase her, die dem logarithmischen oder linearen Gesetz wie die anderen Enzyme folgt. Der frisch aktivierte Extrakt oder Saft enthält wenig Deuterase, doch wird diese schrittweise aus der Vorstufe (Prodeuterase) frei im Verlauf der nächsten wenigen Minuten (bei 37°) oder der nächsten 1—2 Stdn. (17°). Ihre Infreiheitsetzung schreitet geometrisch fort. — Es besteht kein Zusammenhang zwischen den Gehalten an Deuterase und Trypsin in Pankreasextrakten von verschiedenen Tieren. Glycerinextrakt von Affenpankreas enthielt nur ein Viertel mehr an Trypsin als der Glycerinextrakt von Schweinepankreas, aber zwei Drittel mehr an Deuterase. Einige Vers. schienen dafür zu sprechen, daß Ochsenpankreas keine Deuterase enthält, aber ihre Ggw. war verdeckt durch einen Antikörper. Die Deuterase ist außerordentlich unbeständig, außer in Ggw. von Glycerin, und darum haben wss. Pankreasextrakte relativ wenig Aktivierungsvermögen, während andererseits frisch aktivierter Pankreassaft in 2 Stdn. bei 37° den größten Teil seines Aktivierungsvermögens verliert. Wahrscheinlich wird die Deuterase durch das Trypsin zerstört. — Die Stabilität des Trypsin in verschiedenen Extrakten ist außerordentlich schwankend und steht in keinem Verhältnis zu seinem Aktivierungsvermögen. Z. B. wird das Trypsin des Ochsenpankreas in einem Verhältnis von 78% durch 0,05%ig. Na₂CO₃ bei 37° pro Stde. zerstört, während das Trypsin im Schweinepankreas bei gleichen Bedingungen nur zu 12% zerstört wird. Trypsinogen kommt ebenfalls in verschiedenen Stabilitätsgraden vor, und in einem Extrakt wurde gefunden, daß die eine Hälfte 7 mal schneller durch Enterokinase aktiviert wurde als die andere. Die Aktivierungsfähigkeit der Deuterase wird fast verdoppelt durch die Zugabe kleiner Mengen von Darmextrakt, die für sich keine merkbare Aktivierung hervorbringen. Nichts-

destoweniger ist die Deuterase kein Coferment der Enterokinase. (Biochem. Journ. 8. 494—529. Oktober [4/9.] 1914. Physiological Laboratory, Oxford.)

FRANCK.

A. Weitzel, *Zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des gesalznen Seefischrogens*. Es werden die Ergebnisse der chemischen Unters. von gesalznenem Seefischrogen im ungewässerten und gewässerten Zustande mitgeteilt. Im Mittel wurden in 12 Proben folgende Werte gefunden:

	Trocken- rückstand	Stickstoff- substanz	Asche	NaCl	Ätherlösl. Substanz
Ungewässerter Rogen . .	48,5	24,6	18,6	16,9	1,9
2 Stdn. gewässerter Rogen	39,4	22,1	12,3	11,0	1,6
5 Stdn. gewässerter Rogen	31,3	19,7	7,3	6,3	1,3

Der gesalzene Fischrogen stellt demnach ein eiweißreiches, fettarmes Nahrungsmittel dar. Sein auch nach der Wässerung hoher Kochsalzgehalt läßt sich bei der küchenmäßigen Verarbeitung mit anderen Lebensmitteln zu Speisen ausgleichen. (Arbb. Kais- Gesundheits-Amt 50. 361—66. [Jan.] März. Berlin.) BORINSKI.

Wilhelm Stepp, *Zur Frage der synthetischen Fähigkeiten des Tierkörpers* (vgl. S. 1089). Ernährungsvers. mit Hundekuchen, der einer erschöpfenden A.-Extraktion unterworfen war, an Tauben ausgeführt, ergaben, daß dieselben durch eine mit A. erschöpfte Nahrung ebensowenig am Leben erhalten werden wie Mäuse, Ratten u. Hunde. Die Taube jedoch kann im Gegensatz zur Maus Lipide in der Nahrung entbehren, hingegen nicht Vitamine. Da bei der Extraktion des Hundekuchens mit h. A. auch die cholesterinartigen Körper entfernt werden, so ist es wahrscheinlich, daß der Körper der Taube auch das Cholesterin aufzubauen vermag. (Ztschr. f. Biologie 66. 350—58. 10/2. 1916. [3/11. 1915] Med. Klinik zu Gießen). PFLÜCKE.

G. D. Buckner, E. H. Nollau und J. H. Kastle, *Die Fütterung von jungen Hühnern mit Kornmischungen von hohem und niedrigem Lysingehalt*. Vff. verfütterten bei parallelen Versuchsreihen junge Hühner, die eine Reihe mit einer lysinreichen, die andere mit einer lysinarmen Nahrung. Wie aus den Tabellen und photographischen Abbildungen hervorgeht, nahmen die mit lysinreicher Nahrung gefütterten Küken in der Zeit von 2 Monaten gut zu (von durchschnittlich 43,8 g auf 510,6 g), während die Reihe mit lysinarmen Nahrung in der Entwicklung stark zurückblieb (von 43,1 g auf 170,7 g). Weitere Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden. (Amer. Journ. Physiol. 39. 162—171. 1/12. [2/10.] 1915. Kentucky Agricultural Experiment Station.) FRANK.

George G. Fawcett, Jessie M. Bahe, George S Hackett und John Rogers, *Die Einflüsse wässriger Organextrakte auf die nichtgestreiften Muskelfibern*. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 36. 113 u. 37. 453; C. 1915. II. 35 u. 962.) Vff. bezeichnen mit „Rückstand“ den Teil eines wss. Organextraktes, der nach der Entfernung der Nukleoproteine, Globuline und koagulierbaren Proteine übrig bleibt. Im Sinne dieser Definition enthalten alle „Rückstände“ der wässrigen Extrakte der Schleimdrüse, Wirbelndrüse, der Thyroidea, Parathyroidea, Thymusdrüse und der Nebennieren, sowie der Leber, des Pankreas und der Milz Prodd. der inneren Sekretion dieser Organe. Jeder Rückstand ruft einen charakteristischen Effekt an den glatten Muskelfibern eines Katzenuterus hervor. Diese Reizungen werden durch Adrenalin paralytisiert. Der Rückstand jedes Organs wirkt verschieden auf verschiedene Teile der glatten Muskulatur des Katzendarmes ein. Reizt der Rückstand die Kontraktion, so verursacht die Zugabe von Adrenalin unmittelbare Lähmung. Vom Adre-

nalın wird allgemein angenommen, daß es auf die Zwischensubstanz zwischen den Endplättchen der Faserenden des sympathischen Nerven und des glatten Muskels einwirkt. Darum müssen diese Organrückstände auf gewisse Teile der Enden der sympathischen Nerven einwirken, und jeder Rückstand bringt seinen Effekt durch eine verschiedene chemische oder physikochemische Einwirkung hervor. (Amer. Journ. Physiol. 39. 154—61. 1/12. [11/10.] 1915. Cornell University College in New York City.)
FRANCK.

John Rogers, Jessie M. Rahe, George G. Fawcett, George S. Hackett, *Die Einflüsse subcutaner Injektion von Organextrakten auf den Verlauf der pankreatischen Sekretion.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Der Effekt einer subcutanen Injektion des „Rückstandes“ eines wässerigen Leberextraktes bei Hunden ist die unmittelbare und heftige Reizung der äußeren Pankreassekretion. Die Rückstände der Thyroidea und des Thymus rufen eine weniger heftige und später einsetzende Rk. hervor, während die der Schleimdrüse, der Parathyroidea, der Milz und des Pankreas reaktionslos sind. Der Rückstand der Nebennieren verhindert ebenso wie Adrenalin in starkem Maße die Darmsekretion des Pankreas. Nur die Rückstände der vorerwähnten Organe zeigen einen nennenswerten Effekt auf die Darmsekretion des Pankreas. Vf. schließen aus ihrem gesamten experimentellen Material, daß im wässerigen Extrakt der vorerwähnten Drüsen alle die wirksame Substanz enthalten ist, die direkt und unmittelbar durch die Zirkulation die funktionelle Tätigkeit eines anderen Organs zu beeinflussen vermag. (Amer. Journ. Physiol. 40. 12 bis 15. 1/3. [6/1.] 1916. Cornell University Medical College.)
FRANCK.

W. Ellenberger, *Zur Frage der Celluloseverdauung.* (Nach Versuchen von A. Scheunert, W. Grimmer und A. Hopffe.) Es werden die Ergebnisse der Arbeiten der Mitarbeiter des Vfs. in gedrängter Zusammenfassung mitgeteilt. Ausführlichere Angaben der Verss. werden noch veröffentlicht. Im Verdauungsschlauche der Herbivoren, insbesondere im Vormagen der ruminierenden Tiere wurden verschiedene Bakterienarten gefunden, die sowohl in Reinkulturen als in Symbiose mit anderen Bakterienarten Cellulose angreifen, bezw. lösen. Die Celluloselösung erfolgte hierbei verhältnismäßig langsam. Bei länger fortgesetzter Reinzüchtung der betreffenden Bakterien nahm deren lösende Kraft auf Cellulose ab. Daneben wurde von A. Hopffe ein anderer Mikroorganismus, der zur Gruppe der Aspergillien gehört und Cellulose rasch zersetzt, gefunden. Derselbe kann in vielen Generationen fortgezüchtet werden, ohne daß er seine Wirksamkeit auf Cellulose einbüßt. Als beste Nährlösung bewährte sich folgende Mischung: 1 l W., 2 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 1 g Dikaliumphosphat, 0,5 g MgSO_4 , 20 g NaCl. Der Pilz hat zu seiner Existenz eine besondere N-Quelle nicht nötig, er gedeiht aber nur in Ggw. N-haltiger Körper gut. In NH_3 -haltiger Fl. greift er Cellulose lebhaft, in salpeterhaltiger weniger an. In Ggw. von Pepton wirkt er verhältnismäßig schwach. Auch in Gemeinschaft mit anderen Mikroorganismen wirkt er auf Cellulose ein. Der Pilz wächst aerob, bei Luftabschluß weniger gut; er braucht Feuchtigkeit und eine Temp. von 36—44°. Der Pilz wurde im Panzen- und Haubeninhalt der Wiederkäuer, weniger in deren Labmageninhalt, in den Faeces der Menschen etc., im Erdboden, am Käse u. a. gefunden. Der Einw. des Magensaftes, bezw. der HCl widersteht er, jedoch ist seine Wrkg. auf Cellulose in Ggw. desselben herabgesetzt. Als eine sehr gute C-Quelle für den Pilz erwies sich A. Auch gegen stärkere Konzentrationen von A. verhält sich der Pilz widerstandsfähig. Mit A. und Cellulose angesetzt, wuchs er zwar sehr gut, löste aber wenig Cellulose. Auch das freie Ferment dieses Pilzes löst Cellulose. (Ztschr. f. physiol. Ch. 96. 236—54. 16/12. [8./11.] 1915. Physiol. Inst. der Tierärztl. Hochschule zu Dresden.)
PFLÜCKE.

John Addyman Gardner und Constance Leetham, *Über den respiratorischen Stoffwechsel von Süßwasserfischen*. Teil I. *Über den Braunsalm*. Verss. an Süßwasserfischen sollten Aufklärung bringen über die relativen Beträge an Sauerstoff, die von den verschiedenen Arten absorbiert werden, über die niedrigsten Quantitäten gelösten O_2 , die zum Leben nötig sind, und über den Einfluß der Temp. auf diese Vorgänge. Die Verss. wurden am Braunsalm (*Salmo Fario*) ausgeführt mit einer Apparatur, deren Beschreibung im Original einzusehen ist. Es ergab sich, daß der Braunsalm mehr O_2 pro kg Gewicht verbraucht, als manche anderen Süßwasserfische, und daß innerhalb der Temperaturgrenzen des englischen Klimas der absorbierte O_2 aus dem völlig gesättigten W. eine Funktion der Temp. ist. Zwischen 0 und 20° war die O_2 -Absorption pro kg per Stde. ungefähr verdoppelt. (Biochem. Journ. 8. 374—90. August 1914. Physiological Lab. University of London. S. Kensington.) FRANCK.

John Addyman Gardner und Constance Leetham, *Über den respiratorischen Stoffwechsel von Süßwasserfischen*. Teil II. *Über den Braunsalm*. (Vgl. vorstehendes Referat.) Da nach den früher gemachten Unterss. bei höherer Temp. die Fische mehr W. durch ihre Kiemen pumpen müssen, um den nötigen O zu bekommen, muß bei höheren Temp. der Erstickungsbereich größer sein, als bei niedrigen Temp. Das Experiment gab dieser Schlußfolgerung recht. Nähere Einzelheiten siehe Original. (Biochem. Journ. 8. 591—97. Dezember [5/11.] 1914. Physiological Lab. Univ. of London. S. Kensington.) FRANCK.

D. Vitali, *Natronkalk*. Eingehendes Referat einer Arbeit ICILIO GUARESCHIS (Arch. di Chim. scientif. ed industrial 31) über *Natronkalk als Gasschutzmittel*. Es eignet sich zur Unschädlichmachung fast sämtlicher in Betracht kommender erstickenden Gase. Bedingung für gute Wrkg. ist ein frisch hergestelltes oder in zugeschmolzenen Rohren aufbewahrtes Prod. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Giorn. Farm. Chim. 64. 433—39. [September.] Oktober 1915. Pontenure.) GRIMME.

Emil Abderhalden, *Neue Wege zum Studium der Prüfung der Wirkung der von bestimmten Organen und Zellarten in verschiedenen Zuständen hervorgebrachten Stoffe*. Ein Beitrag zur Physiologie und Pathologie der Organfunktionen. Die Feststellung, daß die eigentümliche Beeinflussung der Entw. von Kaulquappen und ähnlichem Material durch Organe, wie Thymus- und Schilddrüse, auch durch die weitgehend abgebauten Bestandteile dieser Organe hervorgerufen wird (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 162. 99; C. 1915. II. 1203), gibt die Hoffnung, die wirksamen Substanzen selbst gewinnen zu können. Die Fortsetzung der Verss. mit den Organen von gewissen Krankheitstypen, wie BASEDOWscher Krankheit, ADDISONscher Krankheit, Myxödem, Akromegalie, Diabetes, hat den vorläufigen Eindruck erweckt, daß die dabei zu beobachtenden besonderen Einflüsse nicht durch reine Überproduktion von Sekretstoffen, sondern durch andersartige Stoffe bedingt sind. Die Verss. werden in großem Maßstabe fortgesetzt und sollen sich besonders auch auf die Abbauprodukte gewisser Geschwülste erstrecken. Sichere Aufschlüsse werden von der Verwendung des bisherigen Versuchsmaterials allein nicht zu erwarten sein; es müssen vielmehr auch Kreislaufpräparate usw. herangezogen werden. Für die Beurteilung der Fragen der inneren Sekretion können die bisherigen Methoden nur beschränkt verwertbare Ergebnisse liefern, da sie ohne die natürlichen Regelungsvorrichtungen arbeiten. Die nächste Aufgabe ist die Isolierung der inneren Sekrete in reiner Form. Bei Experimentieren mit solchen dürfte sich zeigen, daß der Organismus mit Gemischen arbeitet, und innerhalb dieser bald den einen, bald den anderen Stoff in der Wrkg. vor- oder zurücktreten läßt. (Wien.

medizin. Wochenschr. 1916. Nr. 14. 26/4. Sep. v. Vf. 6 Seiten. Halle a. S. Physiolog. Inst.) SPIEGEL.

Gärungschemie und Bakteriologie.

F. Guth, *Selennährböden für die elektive Züchtung von Typhusbacillen*. Bei früherer Gelegenheit hatten HAENDEL u. TEODORASCU beobachtet, daß die meisten Colistämme durch selenigsaurer Salze stärker in ihrem Wachstum beeinträchtigt wurden als Typhusbacillen. Es sollte die Wrkg. solcher Salze auf die Entw. der genannten Bakterien festgestellt werden. Es bestätigt sich, daß Natriumselenit auf Colibakterien in stärkerem Grade entwicklungshemmend wirkt als auf Typhusbacillen. Das Wachstum wird bei gleichem Selengehalt des Nährbodens durch die Rk. des letzteren erheblich beeinflußt, und zwar derart, daß die baktericide Wrkg. des Selenosalzes mit zunehmender Alkalität abnimmt. Der optimale Selenitzusatz, der im allgemeinen bei 0,15% lag, scheint außer durch die Rk. auch durch die Beschaffenheit der Bestandteile des Nährbodens nicht unwesentlich beeinflußt zu werden. Es wird ein Verf. beschrieben, um diejenige Selenkonzentration zu ermitteln, welche die Typhusbacillen noch in ausreichender Weise zur Entw. kommen läßt, während sie das Coliwachstum unterdrückt. Praktische Verss. im Vergleich mit Malachitgrün- und Endoagar zeigten die Überlegenheit des Selenverf. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, dem Selenagar 1% einer 0,1%ig. Krystallviolettlg. hinzuzufügen. Mit Selenbouillon wurden sehr schwankende Resultate erhalten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 77. 487—96. 11/4. Saarbrücken. Kgl. Inst. f. Hyg. u. Infektionskrankh.) BORINSKI.

G. Seiffert und H. Bamberger, *Elektive Choleranährböden*. Als das das Cholerawachstum begünstigende Agens im Blutalkaliagar u. Galleagar sind das Hämoglobin bzw. die Gallenfarbstoffe anzusehen. Der Grundkörper beider Stoffe ist das Hämopyrrol. Ein dem Hämopyrrol entsprechender Körper ist das Phyllopyrrol, welches einen Bestandteil des Chlorophylls darstellt. Es sollte geprüft werden, ob das Chlorophyll gleichfalls ein elektives Verhalten gegen Choleravibrionen zeigt. Aus den Verss. ging hervor, daß ein 2,5%iger Chlorophyllzusatz zu einem Nährboden mit Beigaben nach ARONSON das Wachstum der Darmbakterien fast vollkommen hemmt, dagegen die Choleravibrionen zu starkem Wachstum kommen läßt. — Die Darstellung des Chlorophyllnährbodens erfolgt folgendermaßen: Zu 60 ccm einer 10%ig. Sodamehllg. werden 25 ccm einer künstlichen Chlorophylllg. zugesetzt u. die Mischung 1 Stde. im Dampftopf erhitzt. Dann werden 50 ccm einer sterilen 20%igen Rohrzuckerlg. und 50 ccm einer sterilen 20%igen Dextrinlösung zugeführt u. das Ganze mit 1 l Neutralagar vermischt. Dem Agar werden vor der Benutzung 4 ccm alkoh. Diamantfuchsinlg. und tropfenweise bis zur Entfärbung 10%ige Natriumsulfatlg. zugesetzt. Die Herstellung der Diamantfuchsinlösung erfolgt nach ARONSON. Die Platten werden am besten sofort gegossen, da bei wiederholtem Erhitzen ein Abbau des Chlorophylls erfolgt. (Münch. med. Wehsehr. 63. 527—28. 11/4. Lager Lechfeld. Hygien.-bakter. Lab.) BORINSKI.

J. Abelin, *Neue Forschungen über die alkoholische Gärung*. Besprechung der Theorie von RUBNER über die Tätigkeit der Hefezelle bei der alkoh. Gärung. (Umschau 19. 881—83. 6/11. 1915.) SCHÖNFELD.

B. Möllers und A. Oehler, *Zur Frage der Mobilisierung der Tuberkelbacillen durch Tuberkulin*. Zur Klärung der Frage, ob Tuberkulineinspritzungen beim tuberkulösen Menschen den Übertritt der Bacillen in das strömende Blut begünstigen

oder hervorrufen können, wurden entsprechende Unterss. vorgenommen, welche zu folgenden Ergebnissen führten: Durch Einspritzung von Tuberkulin wird bei Phtysikern das Auftreten von Tuberkelbacillen im Blute weder verhindert, noch begünstigt. Die Annahme, daß das Tuberkulin die Fähigkeit besitze, die im tuberkulösen Menschen befindlichen Tuberkelbacillen „mobil“ zu machen und ihre Verbreitung im Körper durch die Blutbahn zu begünstigen, wird durch den Ausfall der Unterss. eher widerlegt als gestützt. Ein Beweis für die Behauptung, daß durch Tuberkulineinspritzungen virulente Tuberkelbacillen aus den erkrankten Organen in die Blutbahn gebracht werden, und daß hierdurch eine bedenkliche Schädigung der Patienten eintritt, ist bisher nicht gebracht. (Dtsch. med. Wochenschr. 42. 452—53. 13/4. Berlin. Inst. f. Infektionskrankh. „ROBERT KOCH“.) BORINSKI.

J. Müller und R. Pick, *Experimentelle Untersuchungen über Typhusbacillen und Kleiderläuse*. Es sollte festgestellt werden, ob Bakterien, die mit dem Blute in den Darmkanal der Laus gelangen, nach erfolgter Ausscheidung mit den Faeces noch lebensfähig sind. Es gelang, aus dem Darminhalt von Läusen, die an mit Typhus infizierten Meerschweinchen gesogen hatten, Typhusbacillen zu züchten, und zwar sowohl von lebenden als auch von bereits abgestorbenen. In einigen Fällen gelang es auch, aus den Faeces der zu den Verss. verwendeten Läuse Typhusbacillen zu züchten. (Wien. klin. Wchschr. 29. 411—12. 6/4. Bakter. Lab. des K. u. K. Militär-Sanitätskomitees.) BORINSKI.

Hermann v. Hövell, *Über eine neue Gruppe typhusähnlicher, farbstoffbildender Bakterien*. Beschreibung einer Bakteriengruppe, welche in ihrem morphologischen und biologischen Verhalten zwischen dem Typhusbacillus und dem Bacillus faecalis alcaligenes steht. Mit den Typhusbacillen haben diese Bakterien viele kulturelle Merkmale, wie B. zarter, glasheller Kolonien auf Endo und Drigalski, Gramnegativität, Eigenbewegung, Stäbchenform, Nichtvergären von Trauben- und Milchezucker, Fehlen von Indolbildung gemeinsam, unterscheiden sich aber von ihnen durch das Wachstum auf Gelatine, durch B. eines gelben Farbstoffs, sowie Alkalibildung in der Lackmusolke nach anfänglicher Säuerung. Sämtliche geprüften Stämme zeigten kulturell das gleiche Verhalten, erwiesen sich jedoch bei der serologischen Prüfung nicht als arteinheitlich. Die mit ihnen gewonnenen Sera agglutinierten Typhus-, Paratyphus-, Ruhr-, Gärtner-, und Bac. faecalis alcaligenes-Stämme nicht. Eine pathogene Bedeutung kommt ihnen nicht zu. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 77. 449—52. 11/4. Saarbrücken. Kgl. Inst. f. Hyg. u. Infektionskr.) BORINSKI.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Fr. Spaet, *Über Vakuumformaldehyddampfdesinfektion*. Vf. gibt an der Hand der Literatur einen Überblick über den gegenwärtigen Stand der Vakuumformaldehyddesinfektion und beschreibt eigene Verss. mit festem Paraform und mit Formaldehydsgg. nach dem von G. MAYER (Gesundheitsingenieur 36. 85) angegebenen Verf. Die Ergebnisse mit dem von der Apparattbauanstalt u. Metallwerke (A.-G.) Weimar (abgeändertes Modell 1912) gebauten Formaldehydvakuumapparat waren befriedigend. (Öff. Gesundheitspflege 1. 106—17. und 129—54. Fürth i. B.) BORINSKI.

Fr. Kutscher, *Prüfung des „Kremulsion R“ genannten Desinfektionsmittels*. Kremulsion stellt nach den Angaben der herstellenden Firma (NOERDLINGER in Flörsheim) ein emulgierendes Teeölpräparat, also ein Prod. vom Sapocarbol- und

Kreolintypus dar. Bei der Prüfung des Desinfektionswertes des Präparates wurde festgestellt, daß die keine Dauerformen bildenden pathogenen Bakterien durch 1%ig. Kremulsionlsgg. nach 5 Minuten, durch 5%ig. nach 1 Minute abgetötet wurden. Dagegen waren in sporenhaltigen Testobjekten die Sporen durch die angewendeten Lsgg. auch nach 24 Stdn. nicht abgetötet. Ein Vergleich von Kremulsion mit Kresolseife zeigt, daß 1%ig. Kremulsionlsg. in der Wrkg. einer 2½%ig. Kresolseife gleichkommt. (Münch. med. Wchschr. 63. 654—55. 11/4. Bakter. Abt. des Festungslazarettes I zu Mainz.)

BORINSKI.

Maurice François, *Untersuchung einer desinfizierenden und desodorisierenden Flüssigkeit*. Die Unters. des Desinfektionsmittels *Perolin* ergab, daß es sich im wesentlichen um eine formaldehydhaltige Lsg. von äth. Ölen in A. und einer wss. Lsg. von Kaliseife handelt. Gefunden wurden 15 g wasserfreie Kaliseife, 56 g äth. Öle, 18 g A. und 4,5 g Formaldehyd. Ein Präparat von gleicher Wirkg. und ganz ähnlichen Eigenschaften wird erhalten durch Auflösen von 50 g weicher, 50% W. enthaltender Kaliseife, 25 g Citronenöl, 5 g Bergamottöl, 25 g Speiköl, 10 g Thymianöl, 30 g Verbenenöl und 5 g Rosmarinöl in 50 g 96%ig. A. und Zumischen von 1—10 g Formol, je nach der gewünschten Desinfektionswrkg. Man mischt 25 ccm dieser Fl. mit 500 ccm W. und zerstäubt die Fl. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 12. 220—24. 1/10. 1915.)

DÜSTERBEHN.

Henry Pénaü, *Gesamt- und Einzelsterilisation des Wassers im Felde*. Die Sterilisation des Trinkwassers im Felde richtet sich nach verschiedenen Punkten. — I. Die Truppen befinden sich in Ruhestellung. Wenn das W. klar ist, verwendet man am besten die Chlorkalk- oder Natriumhypochloritmethode. Zur Sterilisation von 100 l W. sind 2,5 g Chlorkalk mit 200 g aktivem Chlor pro kg oder 10 ccm Javellewasser mit 50 g aktivem Chlor pro l erforderlich; nach halbstündiger Einw. setzt man zur Neutralisation des überschüssigen Chlors 5 g Natriumhyposulfit hinzu. Beim Fehlen von Hypochloriten nehme man die PELLERINschen Jodtabletten; eine Tablette mit 0,85 g Jod genügt für 200 l W. Nach halbstündiger Einw. werden 2 g Natriumhyposulfit zugesetzt. Wenn das W. trübe ist, benutze man KMnO_4 in einer Menge von 0,05 g pro l; nach halbstündiger Einw. setze man die gleiche Menge an Natriumhyposulfit hinzu und filtriere wenn möglich. Bei übelriechenden oder stark verdächtigen WW. verdoppele man die Menge an aktivem Chlor, bezw. KMnO_4 und Hyposulfit. Im Winter verwende man, wenn Zeit und Ort es gestatten, h. Getränke, wie Tee.

II. Die Truppen befinden sich in der Feuerlinie oder auf dem Marsche. Für diesen Fall empfiehlt Vf., jedem Soldaten einen Behälter mitzugeben, der durch Zusammenlöten von 2 leeren Patronenhülsen, Boden auf Boden, und Verschließen der beiden Öffnungen mit hohlem Aluminiumstopfen hergestellt ist. Die hohlen Stopfen dienen zugleich als Maß. Die mit I bezeichnete Hülse enthält ein Gemisch aus 50 Tln. KMnO_4 , 30 Tln. wasserfreiem Na_2SO_4 und 20 Tln. CaCO_3 , die mit II bezeichnete Hülse ein Gemisch aus 35 Tln. Natriumhyposulfit, 35 Tln. Na_2SO_4 und 30 Tln. CaCO_3 . Je eine Füllung der beiden Stopfen genügt zur Sterilisierung des Inhaltes einer Feldflasche. Die Füllung der beiden Hülsen reicht für die Sterilisierung von 40—50 l W. aus. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 12. 123—32. 15/8. 1915.)

DÜSTERBEHN.

Rolland, *Über ein praktisches Verfahren zur Sterilisierung und Verwendbarmachung der verunreinigten Wässer im Felde*. Das vom Vf. empfohlene Verf. besteht in der Sterilisierung des W. durch Javellewasser und Filtrieren des so vorbehandelten W. durch abwechselnde Schichten von Kohle und Sand. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 12. 179—82. 16/9. 1915.)

DÜSTERBEHN.

U. Roberto und A. Jelmoni, *Ein Vergiftungsfall durch die Beeren von Taxus baccata*. Bericht über einen Vergiftungsfall infolge Genuß von Beeren von *Taxus baccata*. Eingehende Verss. ergaben, daß das giftige Alkaloid Taxin sich in den Blättern und Beeren befindet, während der Arillus alkaloidfrei ist. Die Wrkg. des Alkaloids kommt nach dem Beerengenuß nur dann zum Vorschein, wenn die Beeren zerkaut waren. (Boll. Chim. Farm. 54. 705—9. [November.] 15/12. 1915. Novarra.) GRIMME.

J. R. Katz, *Über die merkwürdige Eigenschaft der Aldehyde, das Altbackenwerden des Brotes zu hemmen* (vgl. S. 991). Unterss. ergaben, daß sämtliche Aldehyde oder Substanzen mit einer Aldehydgruppe das Altbackenwerden des Brotes hemmen oder sogar aufheben, wenn sie nur genügend flüchtig u. genügend wasserlöslich sind. Ketone haben diesen frischerhaltenden Einfluß auf die Stärke des Brotes nicht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 96. 314—22. 15/1. [27/12. 1915.] Chem. Lab. der Univ. Amsterdam. Abt. Prof. A. SMITS) PFLÜCKE.

Bice Neppi, *Über die Bräunung von Vollkornmehl*. Vollkornmehle haben die Eigenschaft, sehr dunkle Teige zu liefern und so den daraus hergestellten Gebäcken ein unansehnliches Aussehen zu verleihen. Als Bleichmittel kommen Ozon, NO_2 , Nitrosylechlorid in Frage. Nach den Unterss. des Vfs. ist die Bräunung durch ein Ferment bedingt, wahrscheinlich Tyrosinase. (Giorn. Farm. Chim. 64. 440—47. Oktober 1915.) GRIMME.

Medizinische Chemie.

P. Karrer, *Über die Rolle der organischen Arsenverbindungen in der modernen Medizin*. Überblick über die Entstehungsgeschichte u. Schilderung der Wirkungsweise der therapeutisch gebrauchten organischen Arsenverb., mit besonderer Wütdigung der Verdienste einzelner Forscher um ihre Darst. (Die Naturwissenschaften 3. 563—69. Frankfurt a. M.) FÖRSTER.

A. Rousselet, *Einfache urologische Bemerkung*. Es wird darauf hingewiesen, daß in gewissen Fällen, wie z. B. bei Diabetes, auch die Analysen der einzelnen Harnentleerungen im Laufe von 24 Stdn. für den Arzt von großem Wert sind. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 12. 132—33. 15/8. 1915.) DÜSTERBEHN.

René Guyot, *Sterilisierung von Catgut, Ätherverfahren*. Es gelingt, Catgut zu sterilisieren, wenn man es in geeigneter Weise $\frac{1}{2}$ Stde. im Ätherdampf oder in einem Gemisch aus gleichen Tln. Ä. und absol. Ä. auf 120° erhitzt. Nach erfolgter Sterilisierung wird das Catgut in mit Watte verschlossenen Gläsern der feuchten Luft ausgesetzt, wodurch es seine Geschmeidigkeit wieder erhält. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 12. 152—57. 1/9. 1915.) DÜSTERBEHN.

Pio Lami, *Die Sterilisation von Katgut mit naszierendem Sauerstoff und Jod*. Die entfetteten Katgutfäden werden 2 Tage lang in 1%ige NaJ-Lsg. gelegt. Darauf ansäuern mit H_3PO_4 , zugeben von 20 ccm 3,6%ig. H_2O_2 (auf je 100 ccm Fl.). Nach 5 Tagen sind die Fäden absolut steril. Als Aufbewahrungsf. empfiehlt sich eine Lsg. von je 0,7 g Jod und NaJ in 70 g Ä. (95%ig) + 30 g W. (Boll. Chim. Farm. 54. 513—17. [1/7] 15/9. 1915. Padua.) GRIMME.

H. Pénau, *Vorkommen des Bacillus Eberth und der Paratyphusbacillen bei den mit Antityphuslymphe Behandelten*. Vf. hat das Blut von 315 typhuskranken Sol-

daten auf die Ggw. von Typhus- u. Paratyphusbacillen untersucht u. in 90 Fällen ein positives Resultat erhalten. Die Kranken waren ein- bis viermal mit Antityphuslympe behandelt worden. Es wurden hauptsächlich das Mengenverhältnis der Typhus- u. Paratyphusbacillen und die Rassen der Paratyphusbacillen in biologischer u. biochemischer Beziehung studiert. Diese Unterss. führten zu folgenden Sätzen. — 1. Die zur Coli-Eberthgruppe gehörenden Mikroben des Darmkanals können unter gewissen Bedingungen in das Blut des Menschen gelangen und dort typhusartige Erkrankungen hervorrufen. — 2. Die Antityphusimpfung besitzt gegenüber dem Bacillus EBERTH eine immunisierende Wrkg., nicht aber, wie es den Anschein hat, gegenüber den Paratyphusbacillen x_1 — x_5 . — 3. Die im Blut vorhandenen Paratyphusbazillen β können gegenüber der Menge an Paratyphusbacillen der Rasse x völlig vernachlässigt werden. — 4. Für die Dothienenterie-Epidemien sind wahrscheinlich eher die der Coli-Eberthgruppe angehörenden normalen Bakterien des Darmkanals, deren Virulenz durch die geringere Widerstandsfähigkeit der Truppen gesteigert worden ist, verantwortlich zu machen, als der Bacillus EBERTH. — 5. Die Unwirksamkeit der Antityphuslympe gegenüber dem Paratyphus, die Vielheit der diese Typhuserkrankungen hervorrufenden Mikroben und ihre Häufigkeit scheinen zu zeigen, wie notwendig es ist, polyvalente Lymphen einzuspritzen, welche Eberthbacillen u. Paratyphusbacillen der Rasse x in solchem Mengenverhältnis enthalten, wie es im Blut der Kranken gefunden wird. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 12. 241—48. 16/10. 1915.) DÜSTERBEHN.

A. Marescalchi, *Wein in Krankenhäusern*. Sammelbericht über Vorzüge und Nachteile der Weinabgabe an Kranke. (Boll. Chim. Farm. 54. 739—42. 30/12. 1915.) GRIMME.

A. Policard, B. Desplas und A. Phélip, *Biologische Untersuchungen über die Kriegswunden. Die Mikrobenflora und ihre Beziehungen zur klinischen Entwicklung und den Charakteren der Wunde*. Aus Unterss. über die Art und Entw. der Mikroben u. über Auftreten u. Verhalten der Leukocyten in frischen, vernarbenden und praktisch aseptischen Wunden wird geschlossen, daß die zweifellos vorhandene Rolle der Keime doch keineswegs ausschlaggebend ist, das Wesentliche für die Beurteilung des Schicksals einer Wunde vielmehr das Auftreten von abgestorbenen Gewebstrümmern im Zustande der Proteolyse ist. Dabei entstehen Polypeptide, Aminoverbb. usw., die ein ausgezeichnetes Nährmittel für die Mikroben bilden, aber auch für sich toxisch sind, gleichviel ob sie durch aseptische Autolyse der Gewebsteile oder durch bakterielle Proteolyse entstehen. Sie wirken örtlich auf die Wunde, indem sie die Widerstandsfähigkeit der gesunden Gewebe vermindern, was bis zur fortschreitenden Nekrose führen kann; ferner werden sie absorbiert u. bedingen dann zuweilen sehr ausgesprochene Vergiftungserscheinungen. — Als Prüfung auf den biologischen Zustand der Wunden wird Unters. des Exsudats auf die Anzahl der lebenden Leukocyten, Veränderungsgrad der abgestorbenen usw. empfohlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 162. 181—83. 24/1. [10/1.*].) SPIEGEL.

Wilhelm Stepp, *Ist die durch Lipoidhunger bedingte Ernährungskrankheit identisch mit Beriberi?* Das Ergebnis der an Mäusen ausgeführten Ernährungsverss. wird dahin zusammengefaßt: Lipoidfreie Nahrung kann nur durch Zusatz von Lipoiden, vitaminfreie Nahrung nur durch Vitamin wieder zu einer vollwertigen Nahrung ergänzt werden. Die akzessorischen Nährstoffe, Lipoide und Vitamin, können in Kreuzversuchen nicht miteinander vertauscht werden. Es handelt sich also bei diesen Ernährungskrankheiten um verschiedenartige Störungen. (Ztschr. f. Biologie 66. 339—49. 10/2. [8/11. 1915] Med. Klinik zu Gießen.) PFLÜCKE.

Ph. Kuhn, *Die Behandlung von Typhusbacillenträgern mit Tierkohle*. Zahlreiche Beobachtungen zeigten, daß weder die Behandlung mit Kohle und Jodtinktur, noch die mit Kohle und Thyrol bei Bacillenträgern Erfolg hatte. Durch Verss. *in vitro* wurde festgestellt, daß die Tierkohle die Bakterien aus Aufschwemmungen niederreißt, aber nicht abtötet. Der Kohlesatz enthält dann die Keime, die in der überstehenden Fl. fehlen. Es ist darum nicht anzunehmen, daß die Kohle die Typhuskeime im Darm vermindert. Eine Erklärung für die bisher gemeldeten Erfolge mit der Kohletherapie liegt darin, daß die behandelten Bacillenträger keine Dauerausscheider, sondern Spätausscheider waren, die auch ohne Behandlung bacillenfrei geworden wären. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 50. 337—40. März. Straßburg i. E. Bakter. Untersuchungsanstalt.)

BORINSKI.

Vlad. Švestka und Richard Marek, *Neue Bakteriotherapie des Typhus abdominalis durch „Typhin“*. Das Typhin ist ein Typhusbacillenprotein, welches durch v. GRÖBER (Münch. med. Wchschr. 62. Nr. 39) aus Typhusbacillenkörpern auf chemischem Wege hergestellt worden ist. Es stellt eine kolloidale Lsg. dar, welche in 1 ccm 2 mg der wirksamen Eiweißsubstanz enthält. Gegenüber den Vaccinen besitzt demnach das Typhin den großen Vorzug einer genauen Dosierbarkeit. Die therapeutischen Erfolge waren günstig. (Wien. klin. Wchschr. 29. 381—86. 30/3. u. 419—25. 6/4. Krakau. K. u. K. Epidemiespital (Wadowice) und Epidemielab. des Militärkommandos.)

BORINSKI.

A. Klein, *Über die Dosierung der Schutzimpfstoffe*. Eine genaue Dosierung der Schutzimpfstoffe ist zurzeit nicht möglich, weil die üblichen Verss. zur Wertbestimmung der Impfstoffe mangelhaft sind. Insbesondere geben die optischen Methoden, welche auf der Transparenz der Bakterienanschwemmungen beruhen, sehr ungenügende Ergebnisse. Vf. empfiehlt, die Keimzahl mittels einer von ihm ausgearbeiteten mikroskopischen Zählmethode zu bestimmen. (Berl. klin. Wchschr. 53. 395—99. 10/4. Groningen. Inst. f. Bakteriologie u. Hyg. der Univ.)

BORINSKI.

E. Wernecke, *Laudanon in der Psychiatrie*. Laudanon ist ein in W. l. Opiumpräparat, das ein Gemisch von sechs salzsauren Opiumalkaloiden in bestimmten Mengenverhältnissen enthält. (Hersteller: C. H. BOEHRINGER Sohn, Niederingelheim a. Rh.) In 1 ccm des Präparates sind vorhanden: Morphin 10 mg, Narkotin 6 mg, Kodein 1 mg, Papaverin 2 mg, Thebain 0,5 mg und Narcein 0,5 mg. Ein milderer Präparat für Empfindlichere enthält außer den übrigen Alkaloiden nur 2 mg Narkotin, 0,1 mg Papaverin und 0,1 mg Narcein. In der psychiatrischen Praxis hat sich das Präparat gut bewährt. (Berl. klin. Wchschr. 53. 399. 10/4. Schlachtensee-Fichtenhof.)

BORINSKI.

W. Pfeiler und E. Roepke, *Über das Auftreten von Rotlauf-, bzw. Murisepticusbacillen in zur Feststellung der Rotlaufkrankheit eingesandten Schweineorganen, sowie bei gesunden Schlachtschweinen. Zugleich ein weiterer Beitrag zur Präcipitogen-diagnose des Rotlaufs*. Da in Fäulnisgemischen so gut wie regelmäßig Murisepticusbacillen vorkommen, auf die Rotlaufserum präcipitierend wirkt, so können bei nur einigermaßen vorgeschrittener Fäulnis des Materials diese positiven Rkk. bei der Diagnose zu Irrtümern führen. — Die Präcipitationsmethode ist für die praktische Diagnose des Rotlaufs unbrauchbar, weil in einer großen Anzahl von Fällen die Rk. positiv ausfällt, wenn Rotlaufbacillen weder durch den Tierversuch, noch mikroskopisch nachweisbar sind. Andererseits bleibt die Rk. oft aus, wenn auf Grund mikroskopischer oder kultureller Unterss., bzw. durch den Tierversuch die Diagnose Rotlauf gesichert erscheint. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. 77. 469—82. 11/4. Bromberg. Aus der tierhyg. Abt. des Kaiser WILHELM-Inst.)

BORINSKI.

C. Angstein, *Die spezifische Chemotherapie des Ulcus serpens der Hornhaut*. In der Mehrzahl der Fälle von Ulcus handelt es sich um Pneumokokkeninfektionen, in einer kleineren Zahl um eine solche mit Diplobacillen. Die chemotherapeutische Behandlung ist als strenge Forderung aufzustellen. Das spezifische Mittel gegen das Diplobacillenulcus ist Zinksulfat, gegen Pneumokokkenulcus das Optochin. (Münch. med. Wehschr. 63. 530. 11/4. Bromberg.) BORINSKI.

Kansch, *Traubenzuckerinfusion bei Cholera*. Um den ausgehungerten und austrockneten Cholerakranken das verlorene W. zu ersetzen und ihnen Brennmaterial zuzuführen, empfiehlt Vf. die Infusion von Traubenzucker. Für subcutane Infusion ist eine 5%ige, für intravenöse eine 10%ige Lsg. am zweckmäßigsten. Rohrzucker passiert unausgenutzt den Organismus. (Münch. med. Wehschr. 63. 544—45. 11/4. Berlin-Schöneberg.) BORINSKI.

Lestaw Wegrzynowski, *Zur Tetanusbehandlung mit Magnesium sulfuricum*. Es kamen 6 Fälle von Tetanus zur Behandlung, welche durch Magnesiumsulfat zur Heilung gebracht wurden. Die Anwendung größerer Dosen — subcutan 15 g, intravenös 9 g und mehr täglich — wird empfohlen. Das Mittel ist auch bei längerer Anwendungsdauer für den Organismus unschädlich. (Wien. klin. Wehschr. 29. 454—56. 13/4. Brünn. Interne u. infektiöse Abt. des K. u. K. Kriegsspitals.) BORINSKI.

Kümmel, *Die Erfolge der Schutzimpfung gegen Wundstarrkrampf*. Die bisherigen Erfahrungen, die mit der allgemeinen und systematisch durchgeführten prophylaktischen Behandlung des Wundstarrkrampfes erzielt wurden, haben gezeigt, daß die prophylaktische Tetanusinjektion bei frühzeitiger Anwendung einen fast sicheren Schutz gegen Wundstarrkrampf gewährt. (Berl. klin. Wehschr. 53. 414 bis 417. 17/4.) BORINSKI.

Pharmazeutische Chemie.

G. Siboni, *Über Glycerophosphorsäuresirup*. Vorschrift zur Herst. eines haltbaren, konz. Präparats, welches durch einfaches Verdünnen mit Zuckersirup ein einwandfreies Prod. liefert. (Boll. Chim. Farm. 54 452. 15/8. 1915.) GRIMME.

E. Fournau, *Über die Industrie der pharmazeutischen Produkte und über die Mittel, ihre Entwicklung in Frankreich sicherzustellen*. Vortrag, gehalten am 17. April 1915 vor der Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 22. 129—59. Mai—Juni; Ztschr. f. angew. Ch. 28. 389—96. [2/9.] 28/9. 401—4. 5/10. 1915.) PFLÜCKE.

Hermann Kunz-Krause und Carl Brandes, *Über Samen Lini D. A. B. 5 und die Zulässigkeit einer Beimischung von gelben Leinsamen*. Die Beschreibung der Droge im D. A. B. 5 schließt eine Beimischung von gelben Leinsamen im Gegensatz zur 3. u. 4. Ausgabe des Arzneibuches aus. Wie Vf. durch eine in dieser Richtung unternommene Unters. feststellen konnten, ist dieser Ausschluß der gelben Leinsamen durchaus unberechtigt, sowohl was Korngröße, Korngewicht, Ölgehalt und Güte des Öles, als auch was Keimfähigkeit der Samen anbetrifft. (Arch. der Pharm. 254. 33—44. 17/3. [20/1.] Dresden. Abt. Gehe-Sammlung — Warenkundliches Landesmuseum i. E. des Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

G. Siboni, *Eisenarseniate*. Sammelbericht über pharmazeutisch verwandte Arseneisenverb. nebst Angaben über ihre Herst. (Boll. Chim. Farm. 54. 481—86. 30/8. 1915.) GRIMME.

S. Rabow, *Therapeutische Neuheiten einschließlich der Spezialitäten und Geheimmittel*. Übersicht der im Laufe des Jahres 1915 bekannt gewordenen therapeutischen Neuheiten. (Chem.-Ztg. 40. 145—47. 12/2. 167—69. 19/2. u. 183—85. 26./2. Lausanne.) JUNG.

Walther Schrauth, *Die Bedeutung der Fettkörper für die Arzneimittelsynthese*. In einer zusammenfassenden Betrachtung wird die Wichtigkeit der Fettkörper für die chemische Synthese von Arzneimitteln dargelegt. (Seifenfabrikant 36. 217—21. 29/3. Berlin.) PFLÜCKE.

L. Ad. Beeck, *Hexophan, ein neues Mittel gegen Gicht und Rheumatismus*. Auf Grund der Beobachtung, daß durch Verabreichung von Salicylsäure ebenso wie durch Phenyleinchoninsäure (Atophan) eine vermehrte Harnsäureausscheidung bei der Gicht auftreten kann, haben die Höchster Farbwerke die Oxyphenylchinolindicarbonsäure, bezw. das entsprechende Dinatriumsalz hergestellt. Das neue Mittel unterscheidet sich von der Phenyleinchoninsäure dadurch, daß an Stelle der therapeutisch unwirksamen Phenylgruppe die Salicylsäure getreten ist. Das Präparat gelangt unter dem Namen Hexophan, bezw. Hexophannatrium in den Handel. Bei der pharmakologischen Prüfung hat es sich als vollkommen ungiftig und reizlos erwiesen. Das Hexophan ist in W. unl., das Natriumsalz im Verhältnis 1 : 6 l. Bei akutem Gelenkrheumatismus und akuten Gelenkschwellungen etc. hat es sich gut bewährt. (Dtsch. med. Wochenschr. 42. 484—85. 20/4. Berlin.) BORINSKI.

Berna, *Holopon (Ultrafiltrat. Meconii), ein injizierbares Opiumvollpräparat*. (Vgl. MAYER, S. 629.) Holopon stellt ein reizloses, injizierbares Opiumpräparat dar, welches in vollem Maße die Gesamtwirkung des Opiums besitzt. (Dtsch. med. Wochenschr. 42. 483—84. 20/4. Berlin. I. Innere Abt. des städt. Krankenhauses am Urban.) BORINSKI.

Mineralogische und geologische Chemie.

Hermann Tertsch, *Zur Gruppierung der 32 Krystallklassen*. Vf. möchte die Gruppierung der 32 Krystallklassen auf Grund der Deckachsen durchführen. Die geometrische Behandlung der Deckoperationen führt zur Aufstellung einseitiger (einpuliger) und zweiseitiger (zweipuliger) Achsen, dazu kommen die Achsen der zusammengesetzten Symmetrie (Inversions- oder Drehspiegelungsachsen), die man als wechselfulige bezeichnen kann. Die auf dieser Grundlage durchgeführte Gruppierung führt dazu, ein Krystallsystem zu definieren als „den Inbegriff aller Symmetrieklassen, welche die gleiche höchstzulässige (ein-, wechselfulige oder zweipulige) einzelne Deckachse, bezw. die gleiche größtmögliche Kombination gleichzulässiger (ein-, wechselfuliger, zweipuliger) Deckachsen enthalten“. Die Brauchbarkeit und Wahrscheinlichkeit der vorgeschlagenen Anordnung wird durch Bezugnahme auf die krystallphysikalischen Forderungen gestützt (Pyro- und Piezoelektrizität, Pyromagnetismus, Elastizität, Röntgendurchstrahlung). (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1916. 145—54. 1/4. 171—80. 15/4. Wien.) ETZOLD.

Hans Leitmeier, *Zur Kenntnis der Carbonate. II*. Bei der Fortsetzung seiner Arbeiten (N. Jahrb. f. Mineral. 1910. I. 49; C. 1910. I. 2028) erhielt Vf. folgende Resultate: *Calciumcarbonat*. In Ggw. von Magnesiumsulfat krystallisiert aus einer Calciumbicarbonatlsg. von einer bestimmten Konzentration an nur die rhombische Modifikation aus (bei ca. 20° war das Verhältnis $H_2O : CaCO_3 : MgSO_4 \cdot 7H_2O =$

1000 : 1 : 10. Der Aragonit entstand stets in kleinen Kryställchen, die mit wachsender Konzentration immer kleiner wurden. Ganz sicher ist. W kein im Aragonit stets chemisch gebundener Bestandteil, der W.-Gehalt und eine daraus errechnete Menge von Hydroxyl kann nicht als Unterscheidungsmerkmal für Aragonit und Kalkspat gedeutet werden. — *Magnesiumcarbonat*. Auf Grund zahlreicher Versuche bildet sich bei Atmosphärendruck vom Kp. herunter bis zu 60—65° nur das basische Carbonat $Mg_4C_4O_{10} \cdot 6H_2O$. Dann entsteht daneben das normale $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ herab bis zu 55°, bei noch niedrigeren Temp. letzteres allein, schließlich unter 10° das Pentahydrat $MgCO_3 \cdot 5H_2O$. Das natürliche Trihydrat ist der seltene *Nesquehonit*, der in reinem, besonders aber in CO_2 -haltigem W. ziemlich ll. ist. Das Pentahydrat, der *Lansfordit* (Ztschr. f. Krystallogr. 47. 104; C. 1910. I. 198), ist sehr unbeständig, bereits bei Zimmertemp. tritt eine Dehydratation ein. — *Magnesit*, $MgCO_3$, zerfällt in zwei Mineralien, die nur die empirische Zus. gemeinsam haben, mit bezug auf optische Eigenschaften und Genesis aber vollkommen verschieden sind, nämlich das amorphe typische Gel, welches an Magnesiasilicatgesteine, namentlich Serpentine, sowie deren Ausgangsprod. (Olivinfels, Peridotit, Harzburgit, Hornblendegesteine) gebunden erscheint, und der krystallisierte, mit Calcit isomorphe, Einlagerungen in kalkführenden Schiefen bildende Magnesit. Dieser bildet stets kompakte, festgefügte MM., niemals zellige poröse Formen. In der Natur mögen mannigfache Wege zu seiner Entstehung führen, möglich erscheint eine marine Magnesitbildung, und zwar am ehesten die direkte B. des Magnesiumcarbonates gefolgt von einer Umkrystallisierung. Den Vorgängen in der Natur entsprechende Synthesen liegen nicht vor. Der amorphe Magnesit entsteht sicher aus Silicatgesteinen. Vf. stellte Löslichkeitsverss. mit CO_2 -haltigem W. an, fand, daß solches die Magnesiumsilicate angreift, und zwar das Orthosilicat mehr als das Metasilicat, wobei infolge von Zers. MgO und FeO weggeführt werden, so daß sich das Ausgangsilikat an SiO_2 anreichert. Offen bleibt die Frage, wie sich der Magnesit alsdann ausscheidet, doch sprechen Beobachtungen dafür, daß sich zunächst wasserhaltiges Mg-Carbonat bildet und in das amorphe wasserfreie allmählich übergeht. Bezüglich des Ca,Mg-Carbonates, des *Dolomites*, ergeben alle Verss., auch solche des Vf., daß er sich auf die untersuchte Weise in der Natur nicht bildet, daß also letztere sich anderer Wege bedient. Vf. teilt die Ansicht KLEMENTS, daß sich im Meerwasser dem Dolomit im chemischen Sinne gleichende Prodd. bilden, die sich dann durch Umkrystallisierung in den krystallisierten Dolomit umwandeln. Im Meere sind die Bedingungen für die Entstehung des LINCKSchen Mischsalzes (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. 61. 230; C. 1911. I. 1243) gegeben, demselben dürften die von KLEMENT erhaltenen Carbonate ähneln. Über die *Löslichkeit des Dolomits und Magnesits in CO_2 -haltigem W.* stellte Vf. Verss. an, indem er feinstes, durch Schlämmung erhaltenes Pulver in eine mit W. gefüllte Flasche brachte und bei Zimmertemp. 8 Tage lang CO_2 hindurchleitete. Es stellte sich heraus, daß sich in 1 l an CO_2 gesättigtem W. alsdann gelöst hatten von krystallisiertem Magnesit 0,08 g $MgCO_3$, von amorphem Magnesit 0,22 g $MgCO_3$ und von Dolomit 0,11 g $CaMgC_2O_6$. Letzterer hat also annähernd die gleiche geringe Löslichkeit, wie der krystallisierte Magnesit. Mit gewöhnlichem W. konnten wägbare Mengen an gelöster Substanz nie erhalten werden. (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband 40. 655—700. 11/4. Wien)

ETZOLD.

Georg Kalb, Zwei Fälle gesetzmäßiger Verwachsung verschiedenartiger Minerale.

1. *Gesetzmäßige Verwachsung von Quarz mit Flußspat*. Bei der Unters. reichlichen Materiales stellte sich folgendes heraus: Quarz wächst häufig mit einer vorhandenen oder möglichen wichtigen Krystallfläche auf Flußspatwürfel Flächen auf (r, m, a, c, d, s). In den meisten anderen Fällen liegt die Aufwachsfläche des Quarzes den

erwähnten Krystallflächen stets nahe, und zwar gewöhnlich so, daß die Auflagefläche in eine wichtige Zone des Quarzes fällt. — *Quarz und Muscovit.* Quarz wächst häufig auf der Glimmorbasis mit einer Krystallfläche auf; nach vorliegenden Beobachtungen kommen wohl Rhomboeder- und Prismflächen, vielleicht auch Basis des Quarzes als Anwachsflächen in Betracht. Die weitere Anordnung des Quarzes in der Glimmerspaltfläche ist ebenfalls meist gesetzmäßig; unter der wahrscheinlichen Voraussetzung, daß die Quarze mit $(10\bar{1}1)$ oder $(10\bar{1}0)$ oder (0001) aufgewachsen sind, kann man die weitere Gesetzmäßigkeit so ausdrücken: Eine zwei-zählige Achse des Quarzes läuft der Kante $(001) : (010)$ oder der Symmetrieachse des Glimmers parallel. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1916. 201—6. 1/5. Greifswald.)
ETZOLD.

A. Bentell, *Mikroskopische Untersuchung des Speiskobalts und Chloanthits.* Im Anschluß an im Gang befindliche Unterss. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1915. 359; C. 1915. II. 284; S. 579) benutzte Vf. mit gutem Erfolg das metallographische Mikroskop und gelangte zu folgenden Ergebnissen: 1. Die bei der Zerlegung des Speiskobalts durch Luftoxydation aufgefundenen Arsenide As_3Co , As_5Co_3 und As_2Co lassen sich mit Sicherheit auch mikroskopisch feststellen. As_3Co zeigt lamellaren Aufbau und färbt sich in verd. HNO_3 hell bleigrau, As_5Co_3 schwärzt sich, As_2Co bleibt zinnweiß. — 2. Die arsenärmeren Speiskobalte bis etwa zur Formel $As_{2,5}Co$ enthalten außer As_5Co_3 reichlich das zinnweiße As_3Co ; in vielen tritt noch ein gekörnartig aufgebautes Arsenid von hellbräunlicher Farbe (angeätzt) mit einem Stich ins Rote hinzu, dem wahrscheinlich die Formel As_3Co_2 zukommt. — 3. Die arsenreichen Speiskobalte (sogenannte Tesseralkiese) enthalten außer As_5Co_3 reichlich das Triarsenid, As_3Co ; As_3Co tritt hingegen nur untergeordnet als sekundäre Spaltenfüllung auf. — 4. Die äußere Schale der Speiskobaltkrystalle besteht aus As_3Co ; die reguläre Krystallgestalt stammt von dem Biarsenid. — 5. Die regulären Krystalle des Tesseralkieses dürften Pseudomorphosen des Triarsenids, As_3Co , nach dem Biarsenid, As_2Co , darstellen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1916. 180—85. 15/4., 206—21. 1/5. Breslau.)
ETZOLD.

W. Hotz und L. Rutten, *Ein Jod und Öl produzierendes Feld bei Soerabaja auf Java.* Die Lagerstätte wird namentlich geologisch beschrieben. Man hat zunächst jodhaltiges Salzwasser gebohrt mit 26,01 g festen Bestandteilen in 1000 g, nämlich 23,92 NaCl, 0,90 Na_2CO_3 , 0,12 NaJ und 0,03 NaBr. Ende 1911 wurden täglich 500 t derartiges W. gewonnen, aus dem das J als Jodkupfer extrahiert und zur weiteren Verarbeitung nach Deutschland exportiert wurde. (Ztschr. f. prakt. Geologie 23. 162—67. Oktober/November 1915.)
ETZOLD.

Fr. Beyschlag, *Über die aus der Gleichheit der „geologischen Position“ sich ergebenden natürlichen Verwandtschaften der Erzlagerstätten.* Vf. stellt bei der Lagerstätteneinteilung die geologische Position, die Summe aller Beziehungen (auch der chemischen), welche die Erzlagerstätte mit ihrer Umgebung verknüpfen, in den Vordergrund. Aus der geologischen Position gelangt man zu Beziehungen verwandtschaftlicher Art zwischen bald stofflich einheitlichen, bald ziemlich weit voneinander verschiedenen, der Form nach oft stark abweichenden, dabei vielfach räumlich benachbarten Lagerstätten und erhält daraus natürliche Gruppen und Bezirke oder Lagerstättenprovinzen. Ein Beispiel bietet die deutsche kontinentale Mangan-Eisenerzprovinz, deren Glieder genetisch gemeinsam haben: die Abhängigkeit von einer alten Landoberfläche, die gemeinsame Entstehung durch Verwitterungsvorgänge auf dieser Fläche, die ursprünglich überall vorhandene Gelnatur der Erze und die B. aus deszendierenden Lsgg. (Ztschr. f. prakt. Geologie 23. 129—37. Oktober/November 1915. Berlin.)
ETZOLD.

Bruno Doss, *Eine neue Wolframerzlagerstätte im sächsischen Vogtlande*. In Eich wurden unter Lehm, 600–800 m vom Granit entfernt, zwei steil in den Kontaktschiefern aufsetzende Gänge gefunden, die mit anderen, lokal vielleicht auch nicht tauben Turmalin Quarzgängen vergesellschaftet sind. Die Füllmasse jener Gänge besteht aus Quarz (zum Teil pneumatolytisch), Turmalin (oft zerbrochen und teilweise durch Chalcedon verkittet, dessen ursprünglich gallertige Beschaffenheit ein Licht auf die Entstehung des pneumatolytischen Quarzes werfen könnte), Wolframit (mit Quarz verwachsen, in fein- bis grobschaligen, an Hohlräumen mitunter auch kleine Krystalle zeigenden Aggregaten), Psilomelan (wohl von verschiedener Herkunft, durch Umwandlung des Wolframits, Auslaugung des Nebengesteins, vielleicht auch Pneumatolyse), Molybdänglanz, Pyrit usw. Bezüglich der pneumatolytischen Umwandlung des Nebengesteins wird auf das Original verwiesen. Augenscheinlich haben die wolframitführenden Turmalin Quarzgänge südlich von Eich noch eine weitere Verbreitung. Die Firma KRUPP als Besitzerin ist mit Aufschließungsarbeiten beschäftigt. (Ztschr. f. prakt. Geologie 23. 138–49. Oktober/November 1915. Freiberg.)
ETZOLD.

Abel, *Gutachten des Reichsgesundheitsrates über das duldbare Maß der Verunreinigung des Weserwassers durch Kaliabwässer, ohne seine Verwendung zur Trinkwasserversorgung von Bremen unmöglich zu machen*. Als Höchstgrenze, über die hinaus das Weserwasser an der Entnahmestelle nicht mit Kaliabwässern angereichert sein darf, ist eine Gesamthärte von 20 Härtegraden u. ein Chlorgehalt von 250 mg im l anzusehen. Unter Innehaltung dieser Grenzen steht der Verwendung des Weserwassers als Trinkwasser nichts entgegen. Es zeigt keinen aufdringlichen Geschmack oder Nachgeschmack nach Endlaugen, seine Härte beeinträchtigt nicht seine Verwendungsfähigkeit für die Bereitung von Speisen oder für Waschw Zwecke; gesundheitliche Schädigungen der Verbraucher sind nicht zu befürchten. In Tabellen werden die Ergebnisse umfangreicher Schmeckversuche mitgeteilt. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 50. 279–306. März.)
BORINSKI.

Analytische Chemie.

Pierre Breteau, *Arbeitsgang für den Nachweis verschiedener Mineral- und Alkaloidgifte in Wasser*. Es wird der qualitative Nachweis von Brucin, Colchicin, Atropin, Morphin, Strychnin, Veratrin, Cu, Sb, As, Ba, Cyaniden, Hg, Pb u. Zn in W. beschrieben. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 12. 68–73. 1/8. 1915.) DÜSTERBEHN.

Torquato Gigli, *Über einige Neuerungen in der Trinkwasseruntersuchung*. Zusammenstellung und eingehende Besprechung neuerer Verff., betr. die Best. der Alkalinität, der Härte und des elektrischen Widerstandes. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Boll. Chim. Farm. 54. 545–51. [Juni 1914.] 30/9. 1915. Pisa)
GRIMME.

E. Fleury, *Rasches Verfahren zur Erkennung der Gegenwart mineralischer Gifte in Wasser*. Vf. zeigt, wie es möglich ist, in den den Truppen beigegebenen Laboratorien mit den einfachsten Mitteln durch 4 Reagenzien — 10%ig. Lsg. von Na₂S (oder farbloses Schwefelammonium), HCl, gesättigte Strontiumsulfatlsg. und Natriumpikratpapier — die Ggw. von Mineralgiften, Alkalicyaniden und Nitroprussiaten zu erkennen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 12. 215–20. 1/10. 1915.)
DÜSTERBEHN.

G. Sonntag, *Über ein Verfahren zur Bestimmung des Fluorgehalts von Knochen und Zähnen normaler und mit Fluoriden gefütterter Hunde*. ROST (Ber. über den

14. Internation. Kongreß f. Hygiene u. Demographie, Berlin, 23—29. Sept. 1907. A. HIRSCHWALD, Berlin 1908, Bd. 4, S. 166) hat beobachtet, daß bei mit NaF gefütterten Hunden Verdickungen und Auftreibungen an bestimmten Knochen auftraten. Es sollte festgestellt werden, ob diese Veränderungen auch von Änderungen in der chemischen Zus. der Knochen und Zähne begleitet sind. Die bisher angewandten Verff. zur Best. des Fluorgehaltes von Knochen werden kritisch besprochen und die Versuchsbedingungen für ein von H. WISLICENUS (Ztschr. f. angew. Ch. 14. 705; C. 1901. II. 438) angegebenes, aber nicht näher beschriebenes Glasätzverfahren ermittelt. Das vom Vf. ausgearbeitete Verf. gestattet, den Gehalt von Knochen und Zähnen an CaF₂ in einfacher Weise zuverlässig zu bestimmen, falls er 0,4% übersteigt. Die untersuchten normalen Knochen und Zähne vom Hund besaßen einen qualitativ deutlich nachweisbaren Fluorgehalt, der jedoch im Höchstfall nur 0,3% betrug. Durch die Verfütterung von NaF an Hunde konnte der Gehalt der Knochen und Zähne auf das Zehnfache gesteigert werden. Die Höchstwerte betragen 1,73% F in trockenen, entfetteten Knochen und 1,29% F in getrockneten Zähnen. Für frische Knochen ergab sich ein Höchstgehalt von 1,35% F. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 50. 307—36. [Oktober 1915.] März. 1916. Berlin. BORINSKI.

F. Richard, *Abänderungen der Vorschriften für ammoniakalische Silbernitrat- und Jodjodkaliumlösung, Reagenzien des Codex.* Die ammoniakalische Silbernitratlg. des Codex enthält nur so viel NH₃, daß das Silberoxyd gerade gel. ist. Sobald die Lsg. durch Stehen an der Luft oder beim Erhitzen NH₃ verliert, scheidet sie einen Teil des gel. Silberoxyds aus, was zu Irrtümern Veranlassung geben kann. Vf. schlägt vor, ein Gemisch aus gleichen Tln. 5%ig. AgNO₃-Lsg. u. wss. NH₃, D. 0,925, zu verwenden und Rkk. mit dieser Lsg. möglichst nur in der Kälte oder bei gelinder Wärme auszuführen u. in Zweifelsfällen einen blinden Vers. anzustellen. — Zur Darst. der Jodjodkaliumlg. schreibt der Codex vor, 4 g Jod und 2 g KJ in 10 cem W. zu lösen u. die Lsg. sodann auf 100 cem zu verdünnen. Hierbei bleibt stets eine gewisse Menge Jod ungel. Besser ist es, 40 g Jod u. 80 g KJ in 20 cem W. zu lösen u. die Lsg. auf 1000 cem zu verdünnen. Auf diese Weise gelingt es auch, eine Lsg. herzustellen, die pro cem 0,5 g elementares Jod enthält, indem man 500 g J und 1000 g KJ in 250 cem W. löst u. die Lsg. auf 1000 cem verdünnt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 12. 161—64. 1/9. 1915.) DÜSTERBEHN.

P. Laviolle und L. Varenne, *Notiz über die Charakterisierung der Cyanwasserstoffsäure in der Toxikologie durch die Ferrisulfoeyanatreaktion.* Der Nachweis der HCN durch die Ferrisulfoeyanatr. wird, wie Vf. beobachtet haben, durch die Acidität der Fl. und die Menge des zugesetzten FeCl₃ beeinflußt, insofern, als sich das Ferrisulfoeyanat nicht zu bilden vermag, wenn die Fl. genügend sauer, und die HCNS in sehr geringer Menge zugegen ist. Wenn ferner das FeCl₃ in konz. Form und großem Überschuß angewandt wird, ist das gebildete Ferrisulfoeyanat in Ä unl. Es empfiehlt sich daher, den Nachweis der HCN in folgender Weise zu führen. Die Lsg., welche die HCN oder die Alkalicyanide enthält, versetzt man in der Kälte mit Schwefelammonium, erhitzt sie zum Sieden, erhält sie darin 5 Minuten lang und dampft sie darauf in einer Porzellanschale im Wasserbade auf etwa 1 cem ein. Die angewandte Schwefelammoniummenge muß derart bemessen werden, daß der eingedampfte Rückstand noch eine gelbliche Färbung zeigt. Letzteren nimmt man in etwa 9 cem W. auf, versetzt die Lsg. mit 10 Tropfen konz. HCl und schüttelt sie nacheinander mit 20,10 und 10 cem Ä. kräftig aus. Die vereinigten äth. Auszüge dunstet man bei gewöhnlicher Temp. möglichst rasch ein und behandelt den geringen Rückstand sofort nach dem Verschwinden des

äth. Geruches (um eine Verflüchtigung der vorhandenen HCNS zu verhüten) mit verd. FeCl_3 -Lsg., in der Art, daß man einen kleinen Glasstab in die mit der zehnfachen Menge W. verd. FeCl_3 -Lsg. eintaucht, den Verdunstungsrückstand damit umrührt und mit einem weiteren Zusatz von FeCl_3 aufhört, sobald eine Zunahme der Stärke der Rotfärbung nicht mehr eintritt. Hierauf gibt man 1—2 ccm Ä. hinzu, rührt um, gießt die Fl. in ein Reagensglas und schüttelt. Die äth. Schicht färbt sich bei Ggw. von HCN mehr oder weniger stark rotviolett.

Die Ggw. von Ameisensäure, Essigsäure usw. stört nicht. Freie Meconsäure gibt unter den obigen Versuchsbedingungen gleichfalls eine dunkelrote Färbung, die aber nicht in Ä. übergeht und gegen 10⁰/₀ig. AuCl_3 -Lsg. beständig ist, während die Ferrisulfoeyanatfärbung durch AuCl_3 zum Verschwinden gebracht wird. — Man kann auf die angegebene Weise noch eine 0,000054 g HCN entsprechende Menge HCNS erkennen. Diese Empfindlichkeit übertrifft diejenige der Berlinerblaurk. etwa um das zwanzigfache. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 12. 74—81. 1/8. 1915.)

DÜSTERBEHN.

Federico Ceccherelli, *Über die Identifizierung und Bestimmung von Saccharin in Nahrungsmitteln*. Kritische Besprechung neuerer Methoden. (Boll. Chim. Farm. 54. 641—48. 15/11. 1915.)

GRIMME.

G. Rodillon, *Über eine spezifische Reaktion der Pikrinsäure*. Die neue Farbenrk. der Pikrinsäure beruht auf der B. charakteristischer Farbstoffe bei der Oxydation der Aminophenole. — Einige ccm der fraglichen Fl. versetzt man mit etwa $\frac{1}{4}$ Vol. reiner offizineller HCl und einigen Stückchen Zink, gießt nach kurzer Einw. die Fl. in ein anderes Reagensglas ab, gibt 10 Tropfen H_2O_2 hinzu, mischt und überschichtet mit etwa 2 ccm Ammoniakfl. Wenn Pikrinsäure in der fraglichen Probe enthalten ist, beobachtet man an der Berührungszone der beiden Fl. einen für die Pikrinsäure charakteristischen, blauvioletten Ring in der oberen, alkal. und einen rosavioletten Ring in der unteren, sauren Schicht. Mischt man die beiden Fl., so wird das saure Gemisch blauviolett. — Zum Nachweis der Pikrinsäure in Nahrungsmitteln oder gefärbten Substanzen zieht man die zerkleinerte M. mit h. W. aus und prüft den Auszug, der etwa 250 ccm betragen soll, in der oben angegebenen Weise. Zum Nachweis der Pikrinsäure in Harn, Bier usw. schüttelt man 250 ccm der Fl., nachdem dieselbe mit HCl stark angesäuert worden ist, viermal mit 50 ccm Bzl. oder Ä. aus, dampft die Auszüge zur Trockne, nimmt den Rückstand in einigen ccm W. auf und untersucht die Lsg. in der oben beschriebenen Weise. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 12. 177—79. 16/9. 1915.)

DÜSTERBEHN.

Frederik William Foreman, *Quantitative Bestimmung der Asparagin- und Glutaminsäure in den Produkten der Proteinhydrolyse*. Die Methode, die sich in Verb. mit der Estermethode zur quantitativen Analyse der Hydrolyseprodd. von Eiweißkörpern eignen soll, beruht darauf, daß die Ca-Salze der meisten einbasischen Aminosäuren in wss. A. l. sind, während die Ca-Salze der Glutamin-, der Asparaginsäure, des Cystins u. Tyrosins unl. sind. Über die Methode wird folgendes gesagt: Die Ca-Salze der Glutamin- und Asparaginsäure werden aus ihren wss. Lsgg. quantitativ durch A. gefällt, vorausgesetzt, daß die Lsgg. genügend konz. sind. Auch aus einer Lsg., die sämtliche Aminosäuren einer Säurehydrolyse von Proteinen als Ca-Salze enthält, werden die Ca-Salze der beiden SS. ausgefällt. Da Glutamin- und Asparaginsäure praktisch in k. Eg. unl. sind, so gelingt es leicht, sie mit diesem Lösungsmittel von den anderen Prodd. zu befreien. Dabei wurde immer *Pyrrolidincarbonsäure* in den Eisessigextrakten nachgewiesen. Wie Vf. zeigt (vgl. nachfolgendes Referat), verwandelt sich während der Dauer der Aufarbeitung der Hydrolyseprodd. ein Teil der Glutaminsäure in *Pyrrolidincarbou-*

säure, namentlich wenn man die Lsgg. von Zeit zu Zeit einer Temp. in der Nähe von 80—90° aussetzt. Diese Pyrrolidoncarbonsäure kann durch Kochen mit Salzsäure wieder in Glutaminsäure zurückverwandelt werden, und der Grad der Umwandlung des Ring-N in die Aminoform kann bestimmt werden. Bei der Hydrolyse von Caseinogen wurden außerdem noch folgende, nicht näher identifizierte Körper über ihre Verbb. mit Ca isoliert: a) eine Gummisubstanz, die schwer zur Krystallisation gebracht werden konnte, b) eine sehr kleine Menge eines durch Silbersulfat fällbaren Pigments, c) eine durch Phosphorwolframsäure fällbare Substanz. Die Anwendung der Methode auf zwei Proteine ergab höhere Ausbeuten an Glutamin- und Asparaginsäure, als nach den früheren Methoden, und Vf. hält diese für quantitativ. Die Methode läßt sich auch auf Proteine mit kleinerem Gehalt an diesen SS. anwenden, und es wird auch nur wenig Protein zur Best. gebraucht. (Biochem. Journ. 9. 463—80. Oktober [28/7.] 1914. Cambridge University.) FRANCK.

Frederick William Foreman, *Die Umwandlung der Glutaminsäure in Pyrrolidoncarbonsäure in wässriger Lösung.* (Vgl. vorstehendes Referat.) Kocht man wss. Lsgg. von Glutaminsäure längere Zeit, so wird die S. zum großen Teile in l-Pyrrolidoncarbonsäure umgewandelt. Diese Umwandlung erfolgt auch, wenn auch in geringerem Maße, bei 81—83°, d. h. der Temp. der Verdampfung in offener Schale auf dem Wasserbad. Ebenso tritt sie ein beim Kochen von wss. Lsg. der Salze der Glutaminsäure, doch in geringerem Maße, als bei der freien S. Dagegen tritt bei einem Überschuß der salzbildenden Base keine B. von Pyrrolidoncarbonsäure ein, wahrscheinlich weil keine Hydrolyse eintritt. Sehr schwache SS. sind ohne hemmenden Einfluß auf die Lactambildung. Dagegen verhindern die Mineralsäuren die Umwandlung in einem Betrage, die ihrer Stärke und der vorhandenen Menge proportional ist. Über 8% Schwefelsäure und 3% Salzsäure verhindern die Umwandlung vollständig. Der umgekehrte Prozeß, nämlich die Umwandlung von l-Pyrrolidoncarbonsäure in Glutaminsäure erfolgt beim Kochen mit starker HCl. Die Glutaminsäure selbst bleibt dabei unverändert. Die B. der Pyrrolidoncarbonsäure aus der Glutaminsäure kann bei vielen Operationen, bei denen verdampft oder erhitzt wird, erfolgen während der Aufarbeitung und Trennung der einzelnen Prodd. eine Proteinhydrolyse. Wird sie dabei unter diesen Prodd. gefunden, so ist sie zweifelsohne erst sekundär entstanden. Sie wird als Ca-Salz ausgefällt, wenn man zu ihrer wss., vorher mit CaO alkalisch gemachten Lsg. einen Überschuß von A. gibt. In Ggw. von Glutaminsäure werden dann beide SS. als Ca-Salze ausgefällt. Ebenso erfolgt die Ausfällung beider durch Zusatz einer basischen Bleiacetatlg. und darauf folgenden Überschuß von A. Die Glutaminsäure und die l-Pyrrolidoncarbonsäure werden in völliger Reinheit erhalten, wenn man ihre Gemische in der Kälte zweimal mit Eg. extrahiert. (Biochem. Journ. 8. 184—93. Oktober [28/7.] 1914. Cambridge University.) FRANCK.

Paul Lehmann und H. Stadlinger, *Polarimetrische Saccharosebestimmung im Honig nach Lehmann-Stadlinger. Eine Berichtigung zu der Veröffentlichung von H. Kretzschmar.* Vf. stellen fest, daß KRETZSCHMAR (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 30. 101; C. 1915. II. 760) bei seinen Unters. bereits den Faktor 7.5 angewandt hat und infolgedessen zu unrichtigen Ergebnissen gekommen ist. Der von den Vf. angegebene Faktor 5,7 (genau 5,725 vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 643; C. 1908. I. 172) ist richtig. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 31. 160—62. 1/3. [9/2.] Erlangen u. Chemnitz.) RÜHLE.

F. H. Smith, *Bemerkungen zur Fettanalyse. I. Lösliche und unlösliche Fettsäuren.* Vf. hat die Best. der l. Fettsäuren mit den Bestst. der VZ., der unsl.

Fettsäuren u. deren mittleren Mol.-Gew. vereinigt u. gibt eine genaue Arbeitsvorschrift an. (Chem. News 112. 319—20. 31/12. 1915. Georgia Exp. Stat., Exp., Ga.)

RÜHLE.

Maurice François, *Darstellung einer für die Bereitung guter flüssiger Seifen geeigneten Seife. Praktische Prüfung der Seifen.* Zur Herst. fl. Seifen eignen sich nur die weichen Kaliseifen, da die h. Lsgg. der harten Natronseifen beim Erkalten gelatinieren. Die aus dem Pflanzenfett Vegetaline in üblicher Weise gewonnene neutrale Kaliseife ist für die Bereitung von fl. Seifen für chirurgische Zwecke besonders geeignet; sie ist nahezu farblos, ll. und schäumt stark. Zur Wertbest. der weichen Kaliseifen leistet die Best. der Beständigkeit des Schaumes gute Dienste. Man bereitet sich eine 1%ig. wss. Lsg. der Seife, gibt in 3 Arzneigläser von 45 mm äußerem Durchmesser und 100 mm Höhe (bis zum Flaschenhalse gemessen) je 25 ccm der Lsg., schüttelt 2 Min. lang, indem man der Fl. 40 energische Schüttelstöße von rechts nach links versetzt, mißt nach $\frac{1}{2}$ Stde. die Höhe der Schaumschicht zum ersten Male ab und wiederholt das Abmessen von 30 zu 30 Minuten. Nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. beendet man die Best. Die Beständigkeit des Schaumes P ergibt sich aus der Formel: $P = \frac{h' \times 100}{h}$, wo h die Höhe des Schaumes bei der ersten,

h' diejenige bei der letzten Abmessung bedeutet. Man nimmt das Mittel aus den 3 Verss. Die Seife aus Vegetaline lieferte z. B. den Wert 96. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 12. 81—85. 1/8. 113—23. 16/8. 1915.)

DÜSTERBEHN.

Charles Ovide Guillaumin, *Über die auf den Genuß von Pikrinsäure folgende Gelbsucht; Beitrag zu den Verfahren zum Nachweis der Pikrinsäure in den organischen Flüssigkeiten.* Bei der Unters. des Harnes zweier Soldaten, welche zum Zwecke der Vortäuschung von Gelbsucht Pikrinsäure eingenommen hatten, wurde zunächst die Beobachtung gemacht, daß die bisher vorgeschlagenen Verff. zum Nachweis der Pikrinsäure im Harn versagen, wenn es sich um sehr geringe Mengen der genannten S. handelt. Nach dem Vorschlage des Vfs. entzieht man dem Harn, bezw. Blut zunächst die Pikrinsäure in folgender Weise: 250 ccm Harn versetzt man mit 10% HCl, schüttelt zwei- bis dreimal mit 50 ccm Ä. aus, beseitigt die entstandene Emulsion durch Zusatz von 5—10 ccm A., trocknet die äth.-alkoh. Fl. mit etwas wasserfreiem Na_2SO_4 , filtriert, dampft zur Trockene und nimmt den Rückstand in 3—4 ccm W. wieder auf, die Lsg., wenn nötig, filtrierend. — Das Serum von 30—40 ccm Blut versetzt man mit dem 5—10-fachen Volumen 90%ig. A. und 4—5 Tropfen HCl, filtriert, dampft das Filtrat zur Trockene, nimmt den Rückstand in 4—5 ccm W. auf und filtriert von neuem. — Die Identifizierung der Pikrinsäure in diesen Lsgg. erfolgt durch Ausfärben von Wolle, durch B. von Pikraminsäure, B. von Kupferpikrat, Fällung mit Methylenblau und B. von Iso-purpursäure. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 12. 145—52. 1/9. 1915.)

Fernand Farges, *Glucosurie und Lactosurie.* Nach einem Verf. zur sicheren Erkennung der im Harn ausgeschiedenen Zuckerarten suchend, hat Vf. zunächst beobachtet, daß zuckerhaltige Harne mit einem Zuckergehalt unter 4‰ eine unsichere Phenylhydrazinrk. geben, indem das Glucosazon u. Mk. eine kompakte, rundliche Form zeigt, die mit derjenigen des Lactosazons verwechselt werden kann. Diese von der normalen abweichende Krystallform des Glucosazons scheint durch die Ggw. von Kreatinverb. im Harn hervorgerufen zu werden. Bei Harnen mit derart niedrigem Zuckergehalt ist eine vorherige Reinigung und Konzentration bis zu einem Zuckergehalt von mindestens 5‰ notwendig, um ein Osazon von völlig eindeutiger Krystallform zu erhalten. In Zweifelsfällen ist stets der F. des Osazons zu bestimmen. Man verfährt zur Reinigung und Konzentration der zuckerarmen

Harne in folgender Weise. 80 ccm Harn versetzt man mit 40 ccm des PATEIN-DUFAUSCHEN Mercurinitratreagenses und sodann tropfenweise mit 25%ig. Natronlauge bis zur neutralen Rk. gegenüber Lackmuspapier, verdünnt die Fl. mit W. auf 200 ccm und filtriert. Das Filtrat behandelt man zur Entfernung des gelösten Hg mit H_2S , filtriert von neuem und dampft auf den zehnten Teil des ursprünglichen Volumens ein. 2 ccm dieser konz. Fl. versetzt man mit 2 ccm Phenylhydrazinacetatlg., erhitzt 30 Min. auf dem Wasserbade, läßt erkalten und prüft die ausgeschiedenen Krystalle u. Mk.

Ein Gemisch von W. und Aceton eignet sich nicht zur Trennung von Glucosazon u. Lactosazon, dagegen ermöglicht die Löslichkeit des Lactosazons in reinem W. seine Trennung vom Glucosazon, welches in W. unl. ist. Lactosazon u. Glucosazon unterscheiden sich ferner dadurch, daß ersteres beim Trocknen auf dem Filter nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zu schm. beginnt u. in die Papierfaser eindringt, eine Erscheinung, welche das Glucosazon nicht zeigt. — Schließlich weist Vf. darauf hin, daß die Lactosurie weit seltener ist, als angenommen wird. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 12. 188—94. 15/9. 1915.) DÜSTERBEHN.

P. Grélot, *Charakterisierung der Pikrinsäure im Harn*. Die direkte Prüfung durch Erhitzen des neutralisierten Harns mit einer KCN-Lsg. ist unsicher, wenn sie als einzige Identitätsrk. herangezogen wird. Die Methode des Rundschreibens vom 17. Aug. 1915 — Ausschütteln des mit 1% HCl angesäuerten Harns mit Ä., Abgießen des äth. Auszuges und Einlegen von Wolle in diese Fl. während einer Stde. — ist auch bei Ggw. von Gallenfarbstoffen oder gefärbten Harnbestandteilen brauchbar, dagegen ist der Übergang der Farbe in Rot beim Eintauchen des gefärbten Wollfadens in Schwefelammonium nicht deutlich erkennbar. Vf. empfiehlt, die obigen Proben durch die nachstehende Prüfung zu ergänzen. Man entfernt zunächst alle normalen und pathologischen Harnfarbstoffe, oxydiert dann die vorhandene Pikraminsäure zu Pikrinsäure zurück oder verwandelt die Pikrinsäure u. Pikraminsäure in Triaminophenol und unterwirft dieses der gelinden Oxydation. Man versetzt 100 ccm Harn oder mehr mit $\frac{1}{10}$ Vol. Bleiacetatlg., filtriert, fällt das überschüssige Pb durch H_2SO_4 aus, filtriert von neuem, schüttelt das Filtrat mit $\frac{1}{6}$ Vol. Ä. aus und färbt in der äth. Lsg. Wolle, die je nach der vorhandenen Pikraminsäuremenge mehr oder weniger stark orange gelb gefärbt wird. Der Rückstand der äth. Lsg. ist orange gelb und in W. völlig l. Zur Überführung der in diesem Rückstand enthaltenen Pikraminsäure in Pikrinsäure erhitzt man erateren einige Minuten mit 33%ig. H_2SO_4 . Man sättigt die Lsg. mit Natronlauge bis zur schwach sauren Rk. ab und unterwirft sie den verschiedenen Identitätsrkk. der Pikrinsäure. Zur Überführung des Rückstandes des äth. Auszuges in Triaminophenol löst man ersteren in 2—3 ccm HCl, gibt ein erbsengroßes Stück Sn hinzu und erhitzt; nach einigen Minuten ist das in W., A. und Ä. l. Zinndoppelsalz des Triaminophenols entstanden. Die verd., salzsaure Lsg. dieses Salzes färbt sich auf Zusatz von 2 Tropfen verd. $FeCl_3$ -Lsg. blau. Auch die äth. Lsg. des Salzes nimmt an der Luft eine blaue Färbung an. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 12. 209—15. 1/10. 1915.) DÜSTERBEHN.

Moriz Weiß, *Eine neue Reaktion auf Gallenfarbstoff*. Die Rk. beruht auf der Eigenschaft des Bilirubins durch $KMnO_4$ zu einem farblosen Körper oxydiert zu werden. Zur Ausführung der Rk. werden 10 ccm des zu untersuchenden Harns mit der dreifachen Menge W. verdünnt, die Lsg. in 2 Hälften geteilt und zu der einen 3 Tropfen einer 1%igen Permanganatlg. oder ein Körnchen $KMnO_4$ hinzugefügt. Bei Anwesenheit von Gallenfarbstoff tritt in dem mit $KMnO_4$ versetzten Röhrechen sofort Entfärbung ein, so daß die Probe aussieht, als wenn sie stark mit W. verdünnt worden wäre. Ist viel Gallenfarbstoff vorhanden, so muß stärker (bis

zum 10fachen Vol.) verdünnt werden. — Enthält der Harn Urochromogen, welches mit KMnO_4 eine intensive Gelbfärbung gibt, so werden 25 ccm Harn mit 20 g Ammoniumsulfat versetzt, bis zur möglichsten Lsg. umgerührt und abfiltriert. Der Gallenfarbstoff bleibt auf dem Filter zurück. Dieses wird einige Male mit konz. Ammoniumsulfatlsg. gewaschen. Hierauf der Nd. in schwach alkalisch gemachtem W. gelöst und die Lsg. mit verd. Essigs. neutralisiert. Zum Nachweis des Bilirubins wird diese Lsg. wie Harn behandelt. — Ein zweiter Farbstoff, der die Bilirubinprobe stört, ist das Urobilinogen, welches an sich farblos ist, aber durch Oxydationsmittel in das braune Urobilin übergeführt wird. Verfährt man wie bei Anwesenheit von Urochromogen, so bleibt das Urobilinogen neben dem Bilirubin als Urobilin auf dem Filter und geht auch in die nach obiger Vorschrift hergestellte Lsg. über. Auf den Ausfall der Rk. wirkt das Urobilin nicht störend ein. Gänzlich ausschalten läßt sich das Urobilinogen, indem man den angesäuerten Harn mit Ä. auszieht. (Wien. klin. Wchschr. 29. 457–58. 13/4.)

BORINSKI.

E. Carlinfanti, Über die Bestimmung kleiner Mengen von Alkaloiden. 1. Best. von Morphin. Die zu unters. Fl. und 1 ccm einer 0,5%ig. Morphinchloridlsg. werden getrennt abgedampft, nach dem Erkalten die Rückstände in 5 ccm konz. H_2SO_4 gel. und in 2 mit Glasstopfen verschließbare 50 ccm-Zylinder gegeben und die gebrauchten Schälchen 3mal mit je 3 ccm H_2SO_4 nachgespült. Geschlossene Gläser 15 Min. in sd. Wasserbade erhitzen, nach dem Erkalten zugeben von 10 ccm HNO_3 -haltiger H_2SO_4 [2 Tropfen HNO_3 (D. 1,40) auf 100 ccm konz. H_2SO_4] und kräftig durchschütteln. Die Anwesenheit von Morphin erzeugt sofort eine charakteristische Blutfärbung. Durch Überführung der Lsgg. in Colorimetergläser und sinngemäßes Verdünnen mit H_2SO_4 läßt sich der Morphingehalt der zu unters. Fl. leicht feststellen. — **2. Best. von Kodein.** Die Best. erfolgt ähnlich wie bei 1. Die beiden Vergleichslsgg. werden bei 70–75° auf ca. 1 ccm abgedampft, die Rückstände in 15–20 ccm H_2SO_4 gel. (starke Erwärmung vermeiden), überspülen in Reagensgläser (Schalen 3mal mit 5 ccm H_2SO_4 nachspülen) und schließlich mit 10 ccm FeCl_3 -haltiger H_2SO_4 versetzen (2 ccm 2%ig. FeCl_3 -Lsg. auf 100 ccm H_2SO_4). 15 Min. auf 80° erhitzen. Colorimetrischer Vergleich der entstandenen Blaufärbungen. (Boll. Chim. Farm. 54. 321–23. 15/6. 1915.)

GRIMME.

Technische Chemie.

Th. Diehl, Chemiker und chemische Industrie in Amerika (vgl. S. 394). Kurze Betrachtung der Verhältnisse in der chemischen Industrie Amerikas, ihre Lage nach dem Kriege, sowie die Entwicklungsmöglichkeit des Chemikers. (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 29–33. 1./2. [31./12. 1915.] Berlin-Lichterfelde.)

PFLÜCKE.

Jaroslav Milbauer, Über Mennige. Es wurden Verss. über den Einfluß der im technischen Blei enthaltenen Verunreinigungen auf B. u. Eigenschaften der Mennige angestellt (vgl. auch Chem.-Ztg. 33. 951; C. 1909. II. 2050). Die Mischung des Bleioxyds mit Silberoxyd (3,2 % des Gewichtes) ergab bei einer niedrigeren Temp. (300°) einen braunen Stoff, welcher 27% Pb_2O_3 gegenüber 0% Pb_2O_4 bei reinem Bleioxyd enthielt. Bei höherer Temp. wurde kein günstiger Einfluß des Silberoxyds, bei kleinen Mengen des Silberoxyds (0,6 u. 0,1%) überhaupt kein Unterschied beobachtet. Man kann die günstige Wrkg. des Silberoxyds bei niedriger Temp. durch seine rasche Zers. bei 250° erklären. Die Anwesenheit des Silberoxyds wirkt nicht ungünstig auf den Ton der Farbe. — Wismutoxyd in Mengen von 2,4%, 1,2% u. 0,02% setzt die Menge an Pb_2O_4 nicht be-

trächtlich herab. Die Farbe wurde durch einen Ton ins Braune verunreinigt. — Bei Anwesenheit von Zinkoxyd ist der Gehalt an Pb_3O_4 geringer; die Farbe wurde nicht beeinflusst. Ähnlich wirkt Antimonoxyd. Eisen und Kupfer wirken nicht beschleunigend; bei höheren Konzentrationen beeinflussen sie die Farbe ungünstig. — Schließlich werden die Verf. zur Darst. und Fabrikation der Mennige kritisch besprochen. Gegenüber gewöhnlichem, nicht präpariertem Bleioxyd ergab ein Präparat mit 0,1% KOH bei gleichen Bedingungen nur 2% Sauerstoff, bezogen auf Mennige, mehr und war immer lebhafter gefärbt. (Chem.-Ztg. 39. 858—59. 10/11. 1915. Lab. f. anorg.-chem. Technologie böhm. Techn. Hochschule Prag.) BLOCH.

Justin Dupont, *Die Fabrikation der synthetischen Riechstoffe in der französischen Industrie*. Vortrag, gehalten in der öffentlichen Sitzung der Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale am 24. April 1915. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 22. 278—93. September—Oktober 1915; Ztschr. f. angew. Ch. 29. 26—28. 25./1. 33—37. 1/2.) PFLÜCKE.

Virginio Lucchini, *Die spontane Verbrennung der Wolle*. Nach eingehenden Unterss. des Vfs. kommen für die Erklärung der spontanen Verbrennung von Wolle hauptsächlich Autoxydationsvorgänge in Betracht. Der Wassergehalt übt in Ggw. von Luft und Licht eine katalytische Wrkg. auf den Fettgehalt aus, die entstehenden Fettsäuren begünstigen die Oxydation. (Boll. Chim. Farm. 54. 673—80. [10/10.] 30/11. 1915. Mailand.) GRIMME.

Henry E. Armstrong, *Die Probleme der Kohle mit Beziehung auf die vollständige und vorausschauende Nutzbarmachung der Vorkommen daran, sowie von Brennstoffen im allgemeinen; eine vorläufige Erörterung und ein Entwurf*. Vf. erörtert in großen Zügen die Frage der Eigentumsrechte an Kohle u. anderen Brennstoffen u. der unbeschränkten Ausfuhr, sowie die Probleme des Kohlebergbaues u. der industriellen Verarbeitung der Kohle insbesondere im Hinblick auf die bisher nur in geringem Umfange durchgeführte Gewinnung der Nebenprodd. beim Verkoken. Vf. regt ferner, um der Kohlenverschwendung Einhalt zu tun, ein Verbot an des Verbrauchs von Kohle zu häuslichen Feuerungen und die Errichtung von Kraft- u. Wärmezentren, die einen brauchbaren, festen (Koks) u. gasförmigen Brennstoff als Wärme- u. Kraftquelle an die Verbrauchsstellen abgeben und eine Neugestaltung bezgl. Fortbildung der Gasanstalten in technischer u. wissenschaftlicher Beziehung zur Voraussetzung haben. Zur Bearbeitung und Lösung dieser Probleme wird die Bereitstellung staatlicher Mittel verlangt und die Bildung eines staatlichen Ausschusses für die Ausführung der Unterss. über den Kokungsvorgang im weitesten Umfange und über die Gewinnung eines für häusliche Zwecke geeigneten weichen Kokes. Vf. schließt an eine Besprechung von Verss. zur Gewinnung von weichem Koks unter wörtlicher Anführung eines von BEILBY hierüber vor der British Association in Birmingham im Jahre 1913 gehaltenen Vortrages. Sparsamkeit im Gebrauche von Brennstoffen, Errichtung eines staatlichen Brennstoffamtes und die wissenschaftliche Kontrolle der gesamten Kohlenindustrie wird weiterhin vom Vf. befürwortet. (Journ. Soc. Chem. Ind. 35. 220—27. 29/2. [16/2.*].) RÜHLE.

H. Chr. Nußbaum, *Die bewegliche Veränderung des Luftstaubes an Heizkörperflächen, deren Wärmegrad unter 100° liegt*. In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen haben erneute Unters. gezeigt, daß auch an Heizkörperflächen, deren Wärmegrad unter oder jedenfalls nicht höher als 80° liegt, der mit der heranstreifenden Luft an die Heizkörperflächen gebrachte organische Staub bei ent-

sprechend hoher Luftfeuchtigkeit brenzlige Veränderungen erfahren kann. Bei außergewöhnlicher Trockenheit der Luft kann der Wärmegrad der Heizkörperflächen bis auf ca. 88° gesteigert werden, ohne eine brenzlige Veränderung des Staubes herbeizuführen, während in wassergesättigter Luft diese bereits bei Temp., die nur wenig über 60° liegen zustande kommt. (Gesundheitsingenieur 39. 41. 22/1.)
BORINSKI.

Hermann Recknagel, *Entstehen brenzlicher Produkte bei Temperaturen unter 80°*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Richtigkeit der von NUSSBAUM gezogenen Schlußfolgerungen wird in Zweifel gezogen. (Gesundheitsingenieur 39. 189. 15/4. Berlin-Schöneberg.)
BORINSKI.

H. Chr. Nußbaum, *Das Entstehen brenzlicher Erzeugnisse bei Wärmegraden von 80° und weniger*. (Vgl. vorst. Ref.) Ewiderung auf die Ausführungen von RECKNAGEL. (Gesundheitsingenieur 39. 190. 15/4. Hannover.)
BORINSKI.

D. Vitali, *Über Explosivstoffe*. Zusammenfassende Besprechung der wichtigsten Explosivstoffe, z. B. Schwarzpulver, Nitrocellulose, Nitroglycerin, Trinitrotoluol, Pikrinsäure und andere, welche zum Teil aus vorgenannten Substanzen bestehen. (Giorn. Farm. Chim. 64. 385—92. September 1915.)
GRIMME.

G. Issoglio, *Über eine erstickende Gase enthaltende Bombe*. Vf. berichtet über die Unters. einer deutschen, aus den Argonnenkämpfen stammenden Wurf Bombe. Die Füllung bestand aus dem Äthylester der Monobromessigsäure, D. 1,5211, Kp. 159—160°, welche durch eine Initialzündung von Knallquecksilber in feinen Gasnebel zerstäubt wird. Der Ester besitzt nicht die Giftigkeit und Ätzkraft von freiem Cl oder Br, wirkt jedoch noch reichlich vergiftend, wie an Tierverss. nachgewiesen wurde (eine Katze wurde durch Einatmen einiger Tropfen in kurzer Zeit getötet). In geringeren Mengen wurde bei Menschen Reizung der Schleimhäute, starke Kopfschmerzen und endlich Bewußtlosigkeit erzeugt. Als Schutzmittel kommt vor allem Natronkalk in Frage. (Giorn. Farm. Chim. 64. 393—94. September 1915.)
GRIMME.

Patente.

Kl. 121. Nr. 291793 vom 25/3. 1914. [9/5. 1916].

Oscar Bothner, Maschinenfabrik, Leipzig, *Verfahren zum Kühlen und Trocknen von heißen Löserückständen der Chlorkaliumfabrikation*. Das Material wird pneumatisch in Rohrleitungen gefördert.

Kl. 12o. Nr. 291759 vom 17/1. 1914. [6/5. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 281046; C. 1915. I. 71.)

Robert Stollé, Heidelberg, *Verfahren zur Darstellung von 2,3-Diketodihydrothionaphthenen*. Es wurde gefunden, daß Oxalylchlorid auf Thiophenole und entsprechende aromatische Mercaptane unter B. von Verb. R·S·CO·CO·Cl einwirkt. Diese bilden unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid oder anderen Kondensationsmitteln unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Ringschluß 2,3-Diketodihydrothionaphthene. — Aus *p*-Thiokresol erhält man Methyl-2,3-diketodihydrothionaphthen, gelbrote, glänzende Blättchen, F. 144°.

Kl. 12 v. Nr. 291794 vom 16/3. 1913. [9/5. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Acetaldehyd aus Acetylen*, darin bestehend, daß man als Katalysatoren organische *Sulfosäuren* unter Zusatz einer Quecksilberverb. oder die Quecksilbersalze organischer Sulfosäuren verwendet. Man kann hierbei verhältnismäßig schwach saure Lsgg. benutzen, die weder während der Darst. des *Acetaldehyds*, noch bei längerem Stehen des Reaktionsgemenges polymerisierend, bzw. kondensierend auf den gebildeten Aldehyd einwirken, während bei Benutzung von Mineralsäuren zur Erzeugung des gleichen Hydratationseffektes dieselben so konz. gewählt werden müssen, daß sie auf den Aldehyd leicht verändernd einwirken. Bei diesem Verf. kann man auch bei Ggw. freier Mineralsäuren arbeiten, wie es z. B. bei Verwendung des rohen Sulfierungsgemisches der Fall ist.

Kl. 22 a. Nr. 291712 vom 28/11. 1914. [6/5. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen*, darin bestehend, daß man das *Hydrazid der 2,3-Oxynaphthoesäure* oder seine in der Aminogruppe acidylierten Derivate in Substanz oder auf der Faser mit aromatischen Diazoverbb. kuppelt. — Das durch Erhitzen von *2,3-Oxynaphthoesäurehydrazid* auf Dichlorbenzol und Benzoylchlorid dargestellte *Benzoyl-2,3-oxynaphthoylhydrazid* krystallisiert aus A. in kleinen, weißen Blättchen, die bei 240° weich werden und bei 256° schm., kaum l. in Ä., PAe., Chf., Schwefelkohlenstoff, Bzl., Toluol und Xylol; l. in h. Dichlorbenzol, Aceton u. in A. — Die Azofarbstoffe eignen sich zum Zeugdruck u. zur Pigmentfarbenbereitung.

Kl. 31 c. Nr. 291724 vom 15/5. 1914. [6/5. 1916].

Carl Distelhorst, Karlsruhe, Baden, *Gußformausstrichmasse aus Kohlenstoff, Kieselsäure und Tonerde*, bestehend aus dem Nd., der sich aus den Abgasen der Steinkohlenvergasung nach Befreiung von den üblichen Nebenerzeugnissen (Teer usw.) absetzt.

Kl. 40 a. Nr. 291853 vom 2/4. 1913. [11/5. 1916].

Wilhelm Troeller, Homburg v. d. H., *Verfahren zur Austreibung und Gewinnung von Metallen in Gestalt von Metall oder Metalloxyd aus Schmelzen von Erzen und erzartigen Hüttenerzeugnissen durch Einblasen von Gasen*, dadurch gekennzeichnet, daß durch gegebenenfalls unter Zuschlag von Flußmitteln erst eingeschm. oder fertige feuerfl. u. in diesem Zustande zu erhaltende Schmelzen der genannten Art ein Strom reduzierender Gase geleitet wird.

Kl. 53 k. Nr. 291772 vom 20/6. 1915. [9/5. 1916].

Rudolf Giessler, Leipzig, *Verfahren zur Herstellung eines Nahrungs- oder Futtermittels aus Rogkastanien durch Entfernen der Saponine aus denselben*. Die Samen werden zur Auflösung der Saponine mit einer 20—30%ig. Lsg. von Acetou in W. behandelt.

Kl. 80 b. Nr. 291831 vom 28/11. 1913. [10/5. 1916].

Robert Houben, Brüssel, *Verfahren zum Verbessern von Beton, insbesondere für Straßendecken*. Es wird mit dem angemachten Sand-Kies-(Steinschlag-)Beton eine mit einem wasserabstoßenden Mittel getränkte, fein zerkleinerte Fasermasse in so geringer Menge vermischt, daß der Beton seinen Charakter als Sand-Kies-(Steinschlag-)Beton noch voll beibehält.